Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos

Influência do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jabuticaba

Ana Carla Kawazoe Sato
Engenheira de Alimentos, 2002 (UNICAMP)

Orientadora: Profª Dra. Rosiane Lopes da Cunha

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

Campinas, Março de 2005

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

Sato, Ana Carla Kawazoe
Sa83i Influência do tamanho de partículas no comportamneto reológico da polpa de jabuticaba / Ana Carla Kawazoe Sato. – Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Rosiane Lopes da Cunha
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Jabuticaba. 2.Reologia. 3.Distribuição do tamanho de partículas. 4.Viscoelasticidade. I.Cunha, Rosiane Lopes da. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

cars-fea

Palavras-chave em inglês (Keywords): Jaboticaba, Rheology, Particle size distribution, Viscoelasticity
Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos
Banca examinadora: Rosiane Lopes da Cunha
Florência Cecília Menegalli
Javier Telis Romero
Izabel Cristina Freitas

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Profa. Dra. Izabel Cristina Freitas
Membro – Fundação Educacional de Fernandópolis

AGRADECIMENTOS

À Profª Dra. Rosiane Lopes da Cunha pela orientação neste trabalho. Pelo incentivo, compreensão, apoio e amizade.

Aos membros da banca examinadora, Profª Dra. Florencia Cecilia Menegalli, Prof. Dr Javier Telis Romero e Profª Dra. Izabel Cristina Freitas, pela atenção, correções, sugestões e contribuições no sentido de melhorar a qualidade deste trabalho.

À Kelly Palma do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (FEQ) pelas análises no Mastersizer.

À Ana e Adauto da Planta Piloto do DTA pelo auxílio na extração da polpa.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À minha família: meus pais, Tatty (minha irmã preferida!), Iveta e Tata pelo apoio, compreensão e companheirismo de sempre.

Aos meus primos Ric e Sandra por me agüentarem todos estes anos. Agradeço imensamente as conversas, a companhia e, principalmente, os quilinhos a mais...

Aos colegas de laboratório pelos ensinamentos, dicas e sugestões, pelos *helps*, e principalmente pela companhia nos longos dias (e noites...) de trabalho.

Aos amigos da pós pelos cineminhas, sorvetes, sucos, almoços, e, principalmente, pelas conversas e desabafos nestes 2 anos de convivência.

Às “meninas” da graduação por continuarem tão presentes na minha vida, apesar destes 2 anos de “distância”.

Aos meus amigos do *Band* que continuaram presentes mesmo após estes longos anos, sempre prontos para compartilhar as alegrias, participar das comemorações e, principalmente, pelo apoio nas horas difíceis.

A todos que sofreram com o meu *stress* e mau-humor, agradeço imensamente o apoio, a atenção e por contribuírem, de alguma forma, para “amenizar” estes momentos difíceis.

A todos aqueles que sempre estiveram presentes ao meu lado ou em pensamento, e que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho, meu muito obrigada.

ÍNDICE DE FIGURAS vii
ÍNDICE DE TABELAS x
NOMENCLATURA xi
RESUMO xii
ABSTRACT xiii
1 Introdução 1
2 Objetivos 3
2.1 Geral 3
2.2 Específicos 3
3 Revisão Bibliográfica 4
3.1 Jabuticaba 4
3.2 Suspensões 5
3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas (PSD) 6
3.3 Reologia 10
3.3.1 Ensaios dinâmicos 11
3.3.2 Ensaios em estado estacionário 13
3.3.2.1 Modelos de escoamento 14
3.3.3 Tensão residual 17
3.3.4 Efeito de deslizamento 19
3.4 Reologia de suspensões 20
3.5 Distribuição de tamanho de partículas e reologia 22
4 Material e Métodos 25
4.1 Material 25
4.2 Métodos 25
4.2.1 Obtenção da polpa 25
4.2.2 Preparo das amostras 25
4.2.3 Análises físicas e químicas 26
4.2.4 Análise de distribuição de tamanho de partículas 26
4.2.5 Medidas reológicas 26
4.2.5.1 Determinação da distância entre as placas (“*gap*”) 27
4.2.5.2 Ensaios de escoamento em estado estacionário 27
4.2.5.3 Ensaios oscilatórios – estado dinâmico 28
5 Resultados e Discussão 29
5.1 Características da polpa de jabuticaba integral 29

5.1.1 Composição química.....29
5.1.2 Distribuição do tamanho das partículas da polpa de jabuticaba.....30
5.2 Propriedades reológicas da polpa de jabuticaba integral 34
5.2.1 Determinação do *"gap"* 34
5.2.2 Ensaios em estado estacionário 37
5.2.2.1 Efeito da temperatura.....40
5.2.3 Ensaios oscilatórios 43
5.2.3.1 Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear 44
5.2.3.2 Varredura de freqüência 45
5.3 Efeito do tamanho das partículas sobre o comportamento reológico das polpas de jabuticaba reconstituídas 48
5.3.1 Ensaios em estado estacionário 49
5.3.1.1 Curva de escoamento da fase contínua.....49
5.3.1.2 Curvas de escoamento das polpas reconstituídas.....50
5.3.2 Ensaios oscilatórios 56
5.3.2.1 Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear 56
5.3.2.2 Varredura de freqüência 57
5.3.3 Tensão residual.....62
6 Conclusões 66
7 Referências.....68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 –Foto da (a) jabuticabeira e (b) jabuticaba. 4

Figura 3.2 – Estrutura das partículas em uma suspensão. (a) diluídas sem interação entre as partículas; (b) estabilizadas estericamente; (c) floculadas; (d) parcialmente estáveis com alguma estrutura formada; (d) sedimentando. 6

Figura 3.3 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas de suspensões (a) monomodal; (b) bimodal. 7

Figura 3.4 – Esferas de diversos diâmetros equivalentes a diferentes características de uma partícula. 7

Figura 3.5 – Cilindro e sua esfera equivalente. 9

Figura 3.6 – Esquema óptico para determinação do tamanho de partículas por difração a laser. 10

Figura 3.7 – Classificação do comportamento reológico de fluidos. 15

Figura 3.8 – Curvas de escoamento típicas de fluidos. 15

Figura 3.9 – Efeito do cisalhamento sobre o comportamento de partículas e agregados..17

Figura 3.10 – Efeito do escorregamento em uma curva de viscosidade *versus* tensão de cisalhamento de um líquido estruturado mostrando uma pseudo tensão residual.....19

Figura 4.1 – Fluxograma para obtenção da polpa de jabuticaba. 25

Figura 5.1 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas dispersas com ultra-som. .30

Figura 5.2 – Curva de distribuição do tamanho de partículas da polpa de jabuticaba. 31

Figura 5.3 – Curvas de escoamento para diferentes *gaps* utilizando a geometria de superfície lisa. 35

Figura 5.4 – Curvas de escoamento para diferentes *gaps* utilizando a geometria de superfície rugosa. 36

Figura 5.5 – Comparação das curvas de escoamento obtidas com geometrias de superfícies lisa e rugosa a diferentes "*gaps*": a) 1,8 mm; b) 2,6 mm. 37

Figura 5.6 – Curva de escoamento da polpa de jabuticaba a 25 ^{o}C. a) Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação e b) Viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento. 38

Figura 5.7 - Curva de escoamento da polpa de jabuticaba nas diferentes temperaturas. .40

Figura 5.8 – Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente (100 s^{-1}) da polpa de jabuticaba. 42

Figura 5.9 – Efeito da temperatura sobre índice de consistência (k) da polpa de jabuticaba. 42

Figura 5.10 – Curva de varredura de tensão para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da polpa de jabuticaba....44

Figura 5.11- Figuras de Lissajous: (a) dentro do intervalo linear, (b) fora do intervalo linear. 45

Figura 5.12 – Módulo de armazenamento (G') da polpa de jabuticaba em função da freqüência a diferentes temperaturas. 47

Figura 5.13 – Módulo de dissipação (G") da polpa de jabuticaba em função da freqüência a diferentes temperaturas. 47

Figura 5.14 – Tangente do ângulo de fase (tan δ) em função da freqüência a diferentes temperaturas....48

Figura 5.15 – Curva de escoamento do soro da polpa da jabuticaba. 49

Figura 5.16 – Avaliação qualitativa da tixotropia das amostras nas diferentes condições de distribuição do tamanho de partículas. 50

Figura 5.17 – Curvas de escoamento das amostras reconstituídas com as diferentes frações de tamanho de partículas. 52

Figura 5.18 – (a) Tensão residual e (b) viscosidade aparente a 100s^{-1} em função dos diferentes tamanhos de partículas....54

Figura 5.19 – Comportamento de σ_{0lim} em função do tamanho das partículas das amostras. 56

Figura 5.20 – Comportamento do módulo de armazenamento (G') das polpas de jabuticaba reconstituídas em função da freqüência. 59

Figura 5.21 – Comportamento do módulo de dissipação (G”) das polpas de jabuticaba reconstituídas em função da freqüência. 59

Figura 5.22 – Comportamento de G_0 em função do tamanho das partículas das amostras. 60

Figura 5.23 – Comportamento do ângulo de fase (tan δ) das polpas de jabuticaba reconstituídas em função da freqüência das amostras com diferentes tamanhos de partículas. 61

Figura 5.24 – Determinação da tensão residual através da extrapolação da curva de tensão *versus* taxa de deformação.....62

Figura 5.25 – Determinação da tensão residual através da curva de viscosidade aparente *versus* tensão de cisalhamento, extrapolada à viscosidade infinita 63

Figura 5.26 – Determinação da tensão residual através da queda do platô do módulo de armazenamento (G’) em função da tensão. 63

Figura 5.27 – Comparação dos valores de tensão residual determinados por diferentes métodos em função do tamanho das partículas.....64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Diâmetros calculados para um conjunto de três partículas de diâmetros 1, 2 e 3 μm. 8

Tabela 3.2 – Fluido newtoniano, pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham como casos especiais do modelo Herschel-Bulkley (Steffe, 1996). 16

Tabela 3.3 – Diferentes métodos para a determinação da tensão residual. 18

Tabela 3.4 – Influência do formato das partículas na fração máxima de empacotamento (ϕ_m) de suspensões monomodais. 22

Tabela 5.1 – Características físico-químicas da polpa de jabuticaba. 29

Tabela 5.2 – Diâmetro das partículas da polpa de jabuticaba calculado de diferentes maneiras. 32

Tabela 5.3 – Distribuição do tamanho das partículas da polpa de jabuticaba em peneiras com diferentes aberturas. 33

Tabela 5.4 – Ajuste de diferentes modelos reológicos à polpa de jabuticaba a 25ºC. 39

Tabela 5.5 - Parâmetros do modelo de HB para a polpa de jabuticaba a diferentes temperaturas. 41

Tabela 5.5 – Comparação dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Arrhenius com base na viscosidade aparente (100 s^{-1}) e índice de consistência. 43

Tabela 5.6 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley ajustados para as amostras reconstituídas com as diferentes frações de partículas. 53

Tabela 5.7 – Ajuste da tensão residual e viscosidade aparente em função do tamanho da partícula (de 64 a 550 μm) 54

Tabela 5.8 – Comportamento da fração máxima de empacotamento (ϕ_m) das amostras reconstituídas em função dos diferentes tamanhos de partículas. 55

Tabela 5.9 – Valores de G_j e λ_j ajustados pelo modelo de Maxwell para as amostras constituídas com partículas de diferentes tamanhos. 60

NOMENCLATURA

B	parâmetro de ajuste do modelo de Arrhenius
D	diâmetro médio das partículas (m)
E_a	energia de ativação (cal/gmol)
g	força da gravidade (9,8 m/s²)
g_j	coeficientes do modelo de Maxwell generalizado
$G'(\omega)$	módulo de armazenamento de energia (Pa)
$G''(\omega)$	módulo de dissipação de energia (Pa)
k	índice de consistência ($Pa.s^n$)
n	índice de comportamento de escoamento
R	constante universal dos gases (1,9872 $cal/.gmol^{-1}.K^{-1}$);
T	temperatura (ºC ou Kelvin)
V_s	velocidade terminal (m/s)
δ	ângulo de fase (rad)
ϕ	fração volumétrica de sólidos no sistema (volume das partículas sobre volume total)
ϕ_m	fração máxima de empacotamento
γ	deformação
γ^o	amplitude máxima de deformação
$\dot{\gamma}$	taxa de deformação (1/s)
η	viscosidade do fluido (Pa.s)
η_{ap}	viscosidade aparente (Pa.s)
η_f	viscosidade da fase contínua (Pa.s)
η_r	viscosidade relativa
λ	razão do diâmetro entre as partículas grandes e pequenas
λ_j	tempos de relaxação do sistema (s)
ρ_f	densidade do fluido (kg/m³)
ρ_s	densidade das partículas (kg/m³)
σ	tensão de cisalhamento (Pa)
σ^o	amplitude máxima de tensão
σ_0	tensão de cisalhamento residual (Pa)
ω	freqüência angular (1/s)
ξ	fração de partículas pequenas

RESUMO

A influência da manipulação do tamanho de partículas sobre o comportamento reológico da polpa de jabuticaba (*Myrciaria jaboticaba*) foi estudada neste trabalho. A determinação da distribuição do tamanho das partículas (PSD) da polpa integral foi realizada por difração a laser, permitindo caracterizá-la como uma suspensão com distribuição monomodal, de diâmetro médio de aproximadamente 330 μm. A polpa de jabuticaba foi submetida à centrifugação para a separação do soro, e as partículas foram separadas por peneiragem úmida em diferentes frações (diâmetros médios de 64, 120, 200, 302,5, 390, 462,5, 550, 655 e 855 μm). As frações das partículas de diferentes diâmetros foram então reconstituídas no soro, na mesma fração volumétrica observada na polpa integral. As medidas reológicas foram determinadas a 25 ^{o}C em reômetro de tensão controlada, equipado com geometria rugosa de placas paralelas de aço inoxidável, com distância entre placas de 2,0 mm. A caracterização reológica das polpas de jabuticaba (integral e reconstituídas com as diferentes frações de partículas) indicou um bom ajuste ao modelo de Herschel-Bulkley. O aumento do tamanho da partícula aumentou a viscosidade das amostras reconstituídas, que, para todas as condições estudadas, apresentaram maior viscosidade que a polpa integral. A baixas tensões de cisalhamento, a polpa integral e as amostras reconstituídas com partículas de 64 a 302,5 μm apresentaram comportamento de gel fraco. Os ensaios de varredura de freqüência realizados com as amostras reconstituídas foram ajustados ao modelo de Maxwell com 4 elementos, o que permitiu verificar que o aumento do tamanho das partículas levou ao aumento de G_0, mas não teve influência nos tempos de relaxação do sistema. A determinação da tensão residual (σ_0) por diferentes métodos (extrapolação da curva de escoamento à viscosidade infinita, à taxa de deformação igual a zero e limite de linearidade obtido através dos ensaios oscilatórios) foi comparada. De maneira geral, σ_0 aumentou linearmente com o aumento do tamanho das partículas, e os valores obtidos a partir dos ensaios a baixas taxas de deformação foram inferiores aos determinados a partir das curvas de escoamento. Uma queda brusca foi observada nos valores de σ_0 determinados a partir dos ensaios estacionários para amostras com partículas maiores (655 e 855 μm), o que foi atribuído à sedimentação. Tal comportamento não foi observado nos ensaios oscilatórios, evidenciando a manutenção da estrutura do sistema nestes ensaios e mostrando a importância da caracterização reológica tanto a altas como a baixas deformações.

Palavras-chave: jabuticaba, reologia, distribuição do tamanho de partículas.

ABSTRACT

The influence of particle size on rheological behavior of jaboticaba pulp was evaluated in this study. Particle size distribution (PSD) of the pulp was evaluated using laser diffraction, which showed a monomodal distribution with mean diameter close to 330 μm. Jaboticaba pulp was centrifuged for serum separation. Particles were then separated through wet sieving into different fractions (mean diameter of 64, 120, 200, 302,5, 390, 462,5, 550, 655 and 855 μm), which were mixed to the serum at the same volume fraction as the whole pulp (before centrifugation). Rheological properties were measured, at 25 ^{o}C, on a stress-controlled rheometer, equipped with grooved stainless-steel parallel-plate, using a 2,0 mm gap. Rheological characterization of jaboticaba pulp (both whole and reconstituted samples) showed a good fit to the Herschel-Bulkley model. Increase of particle size led to an increase on viscosity of reconstituted samples, which were always higher than viscosity of whole pulp. At low shear stress, whole pulp and reconstituted samples with 64 to 302,5 μm particles behaved as weak gel. Frequency sweep of reconstituted samples were fit to a 4-element Maxwell model, showing an increase in G_0 values and no influence on the relaxation time as particle size increased. Yield stress (σ_0) evaluated by different methods (flow curve extrapolated to infinite apparent viscosity and to zero shear rate, and linearity limit of storage modulus on oscillatory tests) were compared. Usually, σ_0 increased linearly with increase of particle size, and the lower values of yield stress were obtained from oscillatory measurements. However, a decay of yield stress values was observed in samples constituted of particles with 655 and 855 μm when such data was obtained from flow curves. This result was attributed to sedimentation effects. Such a behavior was not observed in oscillatory measurements, indicating a better structure maintenance and showing the importance of rheological characterization at large and small deformations.

Key-words: jaboticaba, rheology, particle size distribution.

1 Introdução

O Brasil é um país de clima tropical, que se destaca pela sua grande biodiversidade onde se encontram inúmeras frutas com potencial de exportação no mercado internacional, devido ao seu exótico sabor e elevado valor nutricional. O Brasil é hoje o terceiro maior produtor mundial de frutas (Embrapa, 2005) e um dos maiores países exportadores, que são vendidas, especialmente, em países da Europa e Estados Unidos.

A jabuticaba é uma fruta nativa do Brasil, com formato pequeno e arredondado. Seu sabor varia de levemente ácido a doce, além de possuir boa quantidade de niacina, ferro e antocianinas, sendo bastante consumida na sua forma *in natura*. No entanto, poucos são os produtos industrializados a base de jabuticaba, uma vez que esta é uma fruta bastante perecível, podendo fermentar cerca de 2 a 3 dias após a colheita, dificultando o seu transporte, armazenamento e processamento. Poucos são os trabalhos encontrados na literatura sobre esta fruta, principalmente no que se refere às suas potencialidades na indústria alimentícia, uma vez que ainda é pouco difundida industrialmente. Polpas congeladas são raramente encontradas no comércio, enquanto que licores e geléias de jabuticabas são produzidos de forma caseira. Acredita-se que a alta perecibilidade, assim como a falta de estudos sobre este fruto dificulta o seu processamento industrial, assim como a sua exportação para o mercado internacional.

As polpas de frutas podem ser consideradas uma dispersão de partículas sólidas insolúveis (polpa) em solução aquosa contendo sólidos solúveis (principalmente açúcares e ácidos orgânicos), sendo que sua estabilidade à sedimentação depende das condições de processamento. Os principais fatores que podem afetar a estabilidade das polpas de frutas são: distribuição do tamanho e forma das partículas e teor de sólidos solúveis e insolúveis.

A estabilidade de dispersões e suspensões pode ser avaliada através de medidas reológicas realizadas tanto a baixas como a altas deformações. O conhecimento das propriedades reológicas a altas deformações de polpa de frutas é de grande importância no controle de qualidade tanto da matéria prima quanto do produto final, assim como na avaliação de vida-de-prateleira. Além disso, tais propriedades também são fundamentais em projetos de engenharia de processos como o dimensionamento de trocadores de

calor, sistemas de bombeamento, filtração e concentração. A sedimentação de partículas pode ser essencial na determinação de vida de prateleira de um produto alimentício, além de poder causar entupimento em tubulações. Vale ressaltar que as principais dificuldades no processamento de polpas de frutas estão associadas à alta viscosidade que também é responsável pelos altos custos de processos que envolvem transporte e mistura, como bombeamento e agitação. Por outro lado, a obtenção das propriedades viscoelásticas a baixas deformações dá informações sobre a estrutura ou conformação dos constituintes macromoleculares (Barnes et al., 1989; Steffe, 1996), o que está diretamente associado à estabilidade de suspensões.

A manipulação do tamanho de partículas de uma dispersão pode levar a significativas alterações nas características reológicas de um produto. As polpas de frutas costumam apresentar uma ampla faixa de distribuição no tamanho de partículas, o que depende muito do método utilizado para sua extração, assim como das condições e tipo de processamento utilizado (p.e. peneira do *finisher*). A adição controlada de partículas de tamanhos extremos da distribuição pode ser empregada para aumentar ou reduzir a viscosidade do sistema: com alterações na distribuição do tamanho das partículas, é possível reduzir em até 50 vezes a viscosidade aparente de um sistema (Barnes et al, 1989), mantendo a quantidade de sólidos constante, enquanto que um pequeno aumento na quantidade de sólidos em uma suspensão de 50% (em volume) pode duplicar a viscosidade do fluido (Servais et al., 2002).

Neste contexto, o estudo da influência da distribuição do tamanho de partículas (PSD) sobre o comportamento reológico em estado estacionário (viscosidade) e dinâmico (características elásticas e viscosas) da polpa de jabuticaba permitirá a avaliação da estabilidade desta polpa, além de permitir o desenvolvimento e a otimização de processos que envolvam concentração e transporte deste fluido, através de redução da sua viscosidade.

2 Objetivos

2.1 Geral

Este trabalho teve como objetivo geral realizar um estudo exploratório da influência da distribuição do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jabuticaba, através do estudo do efeito de diferentes tamanhos de partículas nas características reológicas em estado estacionário e dinâmico de uma amostra com distribuição monomodal e com fração de sólidos constante.

2.2 Específicos

- Caracterizar a polpa de jabuticaba em função da sua distribuição do tamanho de partículas e comportamento reológico em estado estacionário e dinâmico;

- Verificar o ajuste de modelos reológicos estacionários e dinâmicos para a predição do comportamento da polpa de jabuticaba constituída de partículas de diferentes tamanhos em diferentes taxas de deformação e freqüências;

- Avaliar a tensão residual obtida por três diferentes metodologias: (1) extrapolação da curva de escoamento à taxa de deformação igual a zero; (2) extrapolação da curva de viscosidade aparente *versus* tensão de cisalhamento à viscosidade infinita e (3) limite de linearidade do platô do módulo de armazenamento obtido através dos ensaios oscilatórios.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Jabuticaba

A jabuticabeira (*Myrciaria* spp.) (Figura 3.1a) é uma planta nativa do Brasil, sendo encontrada em extensa faixa do país, desde o Pará até o Rio Grande do Sul. Com maior ocorrência e produtividade nos estados da região Sudeste, são geralmente cultivadas como plantas de fundo de quintal, em pomares domésticos de chácaras, sítios ou fazendas. Por se tratar de uma fruta comumente produzida em pomares domésticos, são escassos os dados sobre pomares comerciais. No entanto, sabe-se que o estado de São Paulo é o maior produtor nacional, sendo que os principais municípios produtores desta fruta são Casa Branca, Descalvado e Jaboticabal. Dentre as diversas variedades existentes, a Sabará (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg) é a mais cultivada e com o fruto mais apreciado e mais doce (Pereira, 2003).

A jabuticaba (Figura 3.1b) tem o seu nome originário do tupi, “iapoti’kaba”, o que significa “fruta em botão”, devido a sua forma arredondada de diâmetro variando de cerca de 1,5 a 3,0 cm. Sua casca apresenta coloração variando de roxo-escura a negra, quando madura, e sua polpa esbranquiçada é bastante mole e suculenta. Popularmente, é utilizada no tratamento de diversas enfermidades, como diarréia, amidalite crônica e asma. Os frutos da jabuticaba apresentam boa quantidade de niacina, vitamina essencial para a síntese de alguns hormônios, além de ser importante no funcionamento do sistema nervoso; ferro, principalmente relacionado ao combate à anemia; e antocianinas, conhecidas pelas suas propriedades antioxidantes (Pereira, 2003; Toda Fruta, 2005).

Figura 3.1 –Foto da (a) jabuticabeira e (b) jabuticaba.

O sabor da jabuticaba varia de levemente ácido a doce, sendo bastante consumida na sua forma *in natura*. Entretanto, em função de sua alta perecibilidade, o seu período de comercialização pós-colheita é bastante curto, chegando a apenas dois a três dias, quando é observada alteração na aparência do fruto, decorrente da intensa perda de água, deterioração e fermentação da polpa (Barros et al., 1996).

Com o intuito de aumentar a vida de prateleira da jabuticaba *in natura*, Mota et al. (2002) estudaram o efeito da imersão desta fruta em solução de cálcio, obtendo pouco sucesso. Industrialmente, são poucos os produtos derivados da jabuticaba encontrados no comércio. Polpas congeladas são raramente encontradas em supermercados, enquanto que licores e geléias de jabuticabas são produzidos de forma caseira.

Trabalhos sobre o cultivo da jabuticabeira e sobre o desenvolvimento do fruto durante o amadurecimento podem ser encontrados na literatura (Pereira, 2003; Magalhães et al., 1996; Barros et al., 1996), no entanto, a quantidade de informações sobre a jabuticaba na literatura ainda é muito escassa, principalmente no que se refere às suas potencialidades na indústria alimentícia.

3.2 Suspensões

Suspensões são sistemas multifásicos, nos quais a fase sólida é dispersa em um líquido. Estes sistemas podem ser diluídos sem interação entre as partículas, estabilizados estericamente, floculados e estruturados, parcialmente estáveis ou sedimentáveis (Figura 3.2). A formação do tipo de estrutura em cada material vai depender da composição química das duas fases, tamanho e formato de partículas, efeitos de superfície e/ou da presença de aditivos (Ferguson & Kemblowski, 1991). Vários produtos das mais diferentes áreas industriais podem ser citados como exemplos de suspensões. Cimento, tinta, argila, sangue, além de diversos produtos alimentícios, como as polpas de frutas, são alguns produtos que podem ser considerados suspensões.

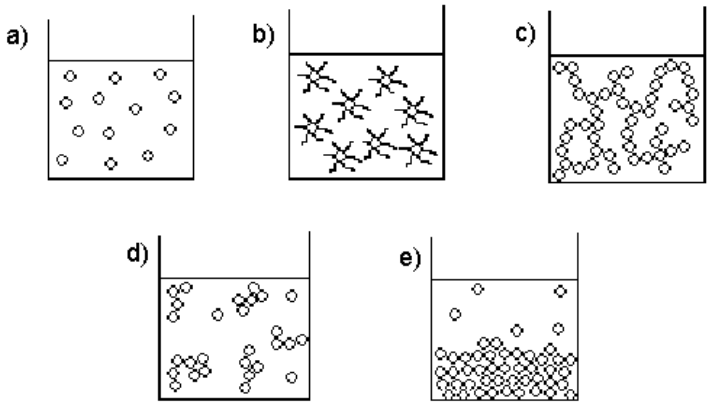

Figura 3.2 – Estrutura das partículas em uma suspensão. (a) diluídas sem interação entre as partículas; (b) estabilizadas estericamente; (c) floculadas; (d) parcialmente estáveis com alguma estrutura formada; (e) sedimentando.

Freitas (2002) relacionou as partículas de polpas de frutas à pectina presente no meio, uma vez que a remoção das partículas em suspensão levou a um decréscimo da quantidade de pectina das amostras. A presença e tamanho das partículas em suspensão dependem principalmente do tipo de processo utilizado na obtenção da polpa. O tamanho das partículas insolúveis dispersas, bem como a fração de pectina solúvel na fase líquida determinarão o tipo de estrutura formada e a estabilidade das polpas de frutas, sendo fundamentais no estudo das condições de processo e vida de prateleira destes produtos.

3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas (PSD)

A distribuição do tamanho de partículas consiste em expressar a freqüência da quantidade de partículas sólidas em cada faixa de tamanho, que normalmente é dada em fração mássica ou volumétrica em função dos diferentes diâmetros de partícula encontrados em uma amostra. As características das partículas e a descrição de sua distribuição de tamanhos são utilizadas para caracterizar as propriedades de materiais particulados como pós, suspensões, emulsões e gotas quanto a sua abrasividade, aglomeração, grau de dispersão, deposição, fluidez, granulação, permeabilidade, sedimentação, turbidez, entre outras características.

De uma maneira geral, uma suspensão que apresenta um único tamanho predominante de partículas é classificada como uma suspensão com distribuição monomodal de partículas, enquanto que uma suspensão bidispersa ou com distribuição

bimodal apresenta dois tamanhos predominantes de partículas (Figura 3.3). Amostras com mais tamanhos predominantes de partículas são denominadas de suspensões polidispersas.

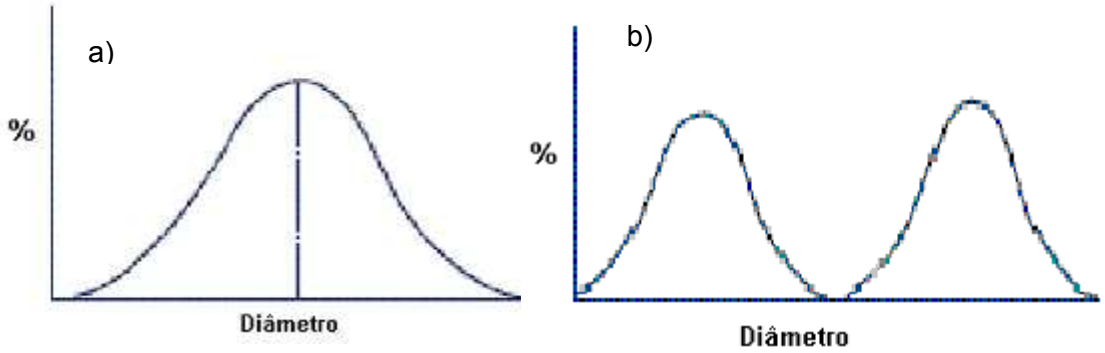

Figura 3.3 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas de suspensões (a) monomodal; (b) bimodal.

Há inúmeras maneiras de se representar o tamanho de uma partícula. Uma vez que a esfera é o único formato que pode ser representado por um único número, costuma-se relacionar as dimensões da partícula aos diâmetros de esferas de diferentes tamanhos. Assim, as dimensões de uma partícula podem ser expressas em termos do diâmetro da esfera equivalente de mesma área superficial, mesmo volume, mesma massa, etc. (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Esferas de diversos diâmetros equivalentes a diferentes características de uma partícula.

Além disso, há inúmeras maneiras de se determinar o tamanho médio de um conjunto de partículas. Por exemplo, qual seria o diâmetro médio de um conjunto de três partículas de diâmetros 1, 2 e 3 μm? Na Tabela 3.1 pode-se observar diversos diâmetros possíveis para esta situação, determinados pela equação 3.1.

$$D_{y,x} = D[x,y] = \sqrt[(x-y)]{\frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^{\,x}}{\sum_{i=1}^{n} d_i^{\,y}}} \qquad (3.1)$$

onde d_i equivale aos diâmetros das esferas equivalentes das partículas presentes na amostra.

Tabela 3.1 – Diâmetros calculados para um conjunto de três partículas de diâmetros 1, 2 e 3 μm.

D[x,y]	Diâmetro médio (μm)
D[1,0]	2,00 μm
D[2,0]	2,16 μm
D[3,0]	2,29 μm
D[2,1]	2,33 μm
D[3,1]	2,45 μm
D[3,2]	2,57 μm
D[4,3]	2,72 μm

O diâmetro D[1,0] equivale à soma dos três diâmetros, dividida pelo número de partículas. Os valores D[2,0] e D[3,0] levam em consideração a área e o volume, respectivamente. Entretanto, para a determinação destes três diâmetros é necessário o conhecimento do número total de partículas analisadas, o que se torna inviável quando a quantidade de partículas é muito grande. Assim, os diâmetros D[3,2] (diâmetro médio de Sauter) e D[4,3] (diâmetro médio de De Brouckere) são apresentados como as mais interessantes maneiras de se representar o diâmetro médio de um conjunto de partículas. Estas médias são análogas ao momento de inércia, indicando em torno de qual ponto central a freqüência (de área superficial (D[3,2]) ou volume (D[4,3])) da distribuição irá girar.

Usualmente, o diâmetro de uma esfera de mesmo volume (D[4,3]) é utilizado para caracterizar uma partícula. Na Figura 3.5 pode ser observado que o diâmetro da esfera equivalente a um cilindro de 20 μm de diâmetro e 100 μm de altura é de cerca de 40 μm.

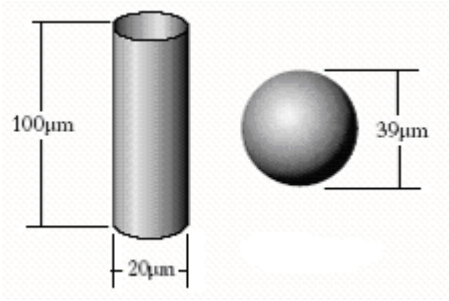

Figura 3.5 – Cilindro e sua esfera equivalente.

O diâmetro médio superficial ou diâmetro de Sauter (D[3,2]) corresponde ao diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas constituintes do sistema, sendo usualmente utilizado em estudos relacionados aos fenômenos interfaciais (Ramalho & Oliveira, 1999).

Diversas metodologias são encontradas na literatura para a determinação de tamanho de partículas em alimentos, dentre as quais pode se citar a peneiragem, microscopia, difração a laser, fotometria de sedimentação, entre outras (Genovese & Lozano, 2000; den Ouden & van Vliet, 1997; Valencia et al., 2002). Entretanto, deve-se observar que a utilização de diferentes técnicas de medida resultará em diferentes valores de diâmetros, uma vez que determinarão as dimensões das partículas de diferentes pontos de vista.

A peneiragem é uma técnica extremamente antiga e barata, sendo utilizada principalmente para a separação de partículas grandes. O tamanho das partículas retidas em cada peneira equivale a média entre a abertura da malha em que ficou retida e a imediatamente superior. A sedimentação se baseia no conceito de velocidade terminal, fundamentada na lei de Stokes (equação 3.2), e tem como resultado o diâmetro de Stokes (D_{St}) que é uma simples comparação entre as taxas de sedimentação da partícula e de uma esfera com a mesma taxa.

$$V_s = \frac{(\rho_s - \rho_f)}{18\eta} D^2 g \tag{3.2}$$

onde V_s é a velocidade terminal, ρ_s e ρ_f correspondem à densidade das partículas e do fluido, respectivamente, η equivale à viscosidade do fluido, D ao diâmetro médio das partículas e g a força da gravidade.

A microscopia é uma técnica relativamente barata, e permite a observação direta das partículas, de forma que o formato das partículas e a presença de aglomerados podem ser observados. No entanto, é necessário que a amostra seja pequena, de forma que não se pode garantir uma boa reprodutibilidade, além de se permitir obter somente uma dimensão da partícula. A difração a laser se baseia no fato de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Neste equipamento, um feixe de laser é incidido na amostra, e refratado a diferentes ângulos, conforme o tamanho da partícula. Com o auxílio de lentes de Fourier, estes feixes são convergidos em um detector, que acoplado a um computador, é capaz de determinar o tamanho das partículas de uma determinada amostra (Figura 3.6).

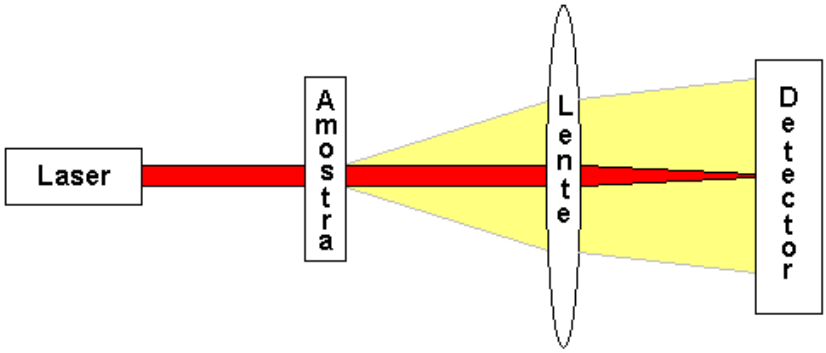

Figura 3.6 – Esquema óptico para determinação do tamanho de partículas por difração a laser.

3.3 Reologia

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais, ou seja, o modo como os materiais respondem à aplicação de uma tensão ou deformação. O conhecimento das propriedades reológicas de alimentos é muito importante para o projeto de tubulações e equipamentos, no controle de qualidade, no desenvolvimento de novos produtos, na aceitabilidade por parte do consumidor, bem como em um melhor

entendimento do comportamento estrutural dos produtos (Barnes et al., 1989; Steffe, 1996).

De uma maneira geral, os materiais são divididos em sólidos e líquidos. O conceito de elasticidade se aplica aos sólidos perfeitos (Hookeanos), enquanto que a viscosidade é um termo aplicado a líquidos ideais (Newtonianos). Os alimentos são materiais mais complexos que podem se comportar como líquido ou sólido, dependendo da tensão aplicada e da escala de tempo do processo de deformação, sendo denominados materiais viscoelásticos.

A análise de um material viscoelástico é simples quando a relação entre a tensão e a deformação é linear em qualquer instante ou freqüência, sendo apenas função do tempo e independente da magnitude da tensão ou deformação aplicada (Ferry, 1980). Neste intervalo linear, trabalha-se com deformações muito pequenas e a estrutura molecular praticamente não é afetada. Assim, as propriedades dos fluidos vicoelásticos podem ser interpretadas através da utilização de combinações de um elemento sólido ideal (lei de Hooke) e um elemento fluido ideal (lei de Newton) (Barnes et al., 1989).

Na caracterização da viscoelasticidade linear existem vários tipos de experimentos que determinam as relações entre tensão, deformação e tempo. Os mais utilizados na literatura recente são os ensaios oscilatórios (dinâmicos).

A altas deformações, os líquidos mostram somente comportamento viscoso devido à ruptura da rede elástica, e as propriedades reológicas são representadas pelas curvas de escoamento. Os dados sobre as viscosidades de produtos têm aplicação direta nas mais diversas operações de processamento de alimentos que envolvem desde o escoamento do fluido, até processos de transferência de calor e mistura (Saravacos, 1970).

3.3.1 Ensaios dinâmicos

Os ensaios oscilatórios são particularmente úteis para caracterizar a conformação macromolecular e interações intermoleculares em solução. Em um experimento dinâmico ou periódico, uma tensão ou deformação oscilatória senoidal a uma freqüência ω é aplicada no material e a diferença de fase entre tensão e deformação oscilatórias, bem como a taxa de amplitude, são medidas. Nesses ensaios, a deformação (γ) varia com o tempo de acordo com a relação:

$$\gamma = \gamma^o \text{ sen } \omega t \tag{3.3}$$

onde γ^o é a amplitude máxima de deformação. A tensão correspondente (σ) pode ser representada como a soma dos componentes que estão: 1) em fase com a deformação, e 2) 90° fora de fase com a deformação:

$$\sigma = \gamma^o (G'(\omega) \text{ sen } \omega t + G''(\omega) \cos \omega t) \tag{3.4}$$

onde $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ são os módulos de armazenamento e de dissipação de energia, respectivamente. No caso de um sólido perfeitamente elástico, toda a energia é estocada, isto é, G" é zero e a tensão e deformação estarão em fase. Já para um líquido perfeitamente viscoso toda energia é dissipada em forma de calor, ou seja, G' é igual a zero e a tensão e deformação estarão 90° fora de fase. Considerando o ângulo de fase (δ) entre a deformação e a tensão, a tensão correspondente à equação (3.4) pode ser expressa como:

$$\sigma = \sigma^o \text{ sen } (\omega t + \delta) \tag{3.5}$$

onde σ^o é a amplitude máxima de tensão. As equações (3.4) e (3.5) podem ser combinadas para obter os seguintes parâmetros viscoelásticos:

$$G'(\omega) = (\sigma^o / \gamma^o) \cos \delta \tag{3.6}$$

$$G''(\omega) = (\sigma^o / \gamma^o) \text{ sen } \delta \tag{3.7}$$

$$G''(\omega) / G'(\omega) = \tan \delta \tag{3.8}$$

Os dados experimentais de G' e G" podem ser analisados em função da freqüência (ω) produzindo o "espectro mecânico", cuja interpretação é análoga ao espectro de relaxação, considerando que baixas freqüências correspondem a grandes intervalos de tempo e vice-versa (Giboreau et al., 1994). Estas varreduras de freqüência podem ser usadas para caracterizar ou classificar uma dispersão como: solução diluída, solução concentrada (sistema de redes entrelaçadas), gel fraco ou gel forte. Em uma solução diluída, G" é sempre maior que G', enquanto que os sistemas de redes entrelaçadas mostram intersecção entre as curvas G' e G" , indicando tendência de comportamento como sólido a freqüências mais elevadas. Em géis, o módulo de

armazenamento é sempre maior que o módulo de dissipação, sendo que os módulos dinâmicos em géis fracos são dependentes da freqüência e em géis fortes, não.

O modelo generalizado de Maxwell é um modelo mecânico que consiste na combinação de molas e amortecedores em série, e é amplamente usado para descrever o comportamento de um material viscoelástico. Neste caso, faz-se a suposição que o fluido possui vários tempos de relaxação devido à complexidade do sistema. Neste caso, a predição de G´ e G" pode ser realizada de acordo com as equações 3.9 e 3.10:

$$G'(\omega) = \sum_{j=1}^{n} \frac{g_j.\omega^2\lambda_j^2}{1+\omega^2.\lambda_j^2} \tag{3.9}$$

$$G''(\omega) = \sum_{j=1}^{n} \frac{g_j.\omega.\lambda_j}{1+\omega^2.\lambda_j^2} \tag{3.10}$$

onde ω é a frequência, g_j são os elementos associados ao comportamento elástico e λ_j são os tempos de relaxação do sistema.

Alexandre (2002) realizou ensaios reológicos oscilatórios com polpa de açaí, e obteve um comportamento de gel fraco, porém os módulos de armazenamento e dissipação mostraram pequena dependência com a freqüência aplicada. Avaliando as propriedades reológicas de massa de tomate, Sánchez et al. (2002) observaram um comportamento de gel fraco, com tendência de intersecção entre as curvas de G' e G" a baixas freqüências, o que caracteriza o comportamento de um sistema de redes entrelaçadas. Além disso, os módulos G´ e G" aumentaram com o conteúdo de sólidos insolúveis e o tamanho das partículas, mostrando a forte influência destes componentes sobre o comportamento reológico de suspensões.

3.3.2 Ensaios em estado estacionário

Ensaios reológicos que envolvem grandes deformações são de igual ou maior valor prático que os dinâmicos, pois proporcionam informação sobre a consistência do alimento durante o consumo e sua resistência a processos tais como agitação e bombeamento. Os dados obtidos em estado estacionário são úteis na obtenção da curva de escoamento (viscosidade em função da taxa de deformação), permitindo a avaliação da influência de diversos fatores como temperatura, concentração e presença e tamanho de partículas em suspensão, sobre a viscosidade.

3.3.2.1 Modelos de escoamento

Em função do comportamento reológico viscoso, os fluidos podem ser basicamente classificados em Newtonianos e não-Newtonianos (Figura 3.7).

Em fluidos Newtonianos, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação, como é observado na Equação (3.11), de modo que a viscosidade (η) do sistema independe da taxa de deformação aplicada.

$$\sigma = \eta * \dot{\gamma} \tag{3.11}$$

Fluidos não newtonianos são caracterizados como todo o fluido cuja relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação não for linear e/ou não passar pela origem, podendo ser classificados como dependentes ou independentes do tempo. No primeiro caso, a viscosidade aparente do fluido varia tanto com a taxa de deformação quanto com a duração de sua aplicação, podendo ser classificados como tixotrópicos ou reopéticos. A diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma condição constante de temperatura e taxa de deformação, caracteriza um material tixotrópico, enquanto que fluidos que têm a sua viscosidade aparente aumentada com o tempo são denominados reopéticos. Grande parte dos fluidos alimentícios como pastas de frutas e vegetais, “ketchup”, mostarda e comida de bebê apresentam comportamento tixotrópico (Barbosa-Cánovas et al.,1993; Choi & Yoo, 2004).

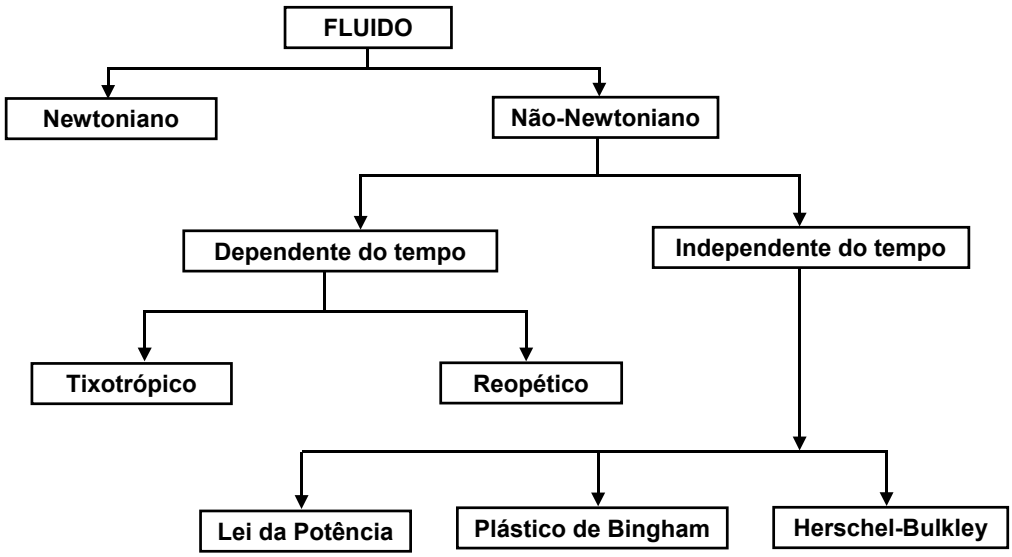

Figura 3.7 – Classificação do comportamento reológico de fluidos.

Nos fluidos independentes do tempo, a viscosidade aparente é somente função da taxa de deformação, podendo apresentar ou não tensão residual (σ_0) para o início do escoamento (Figura 3.8).

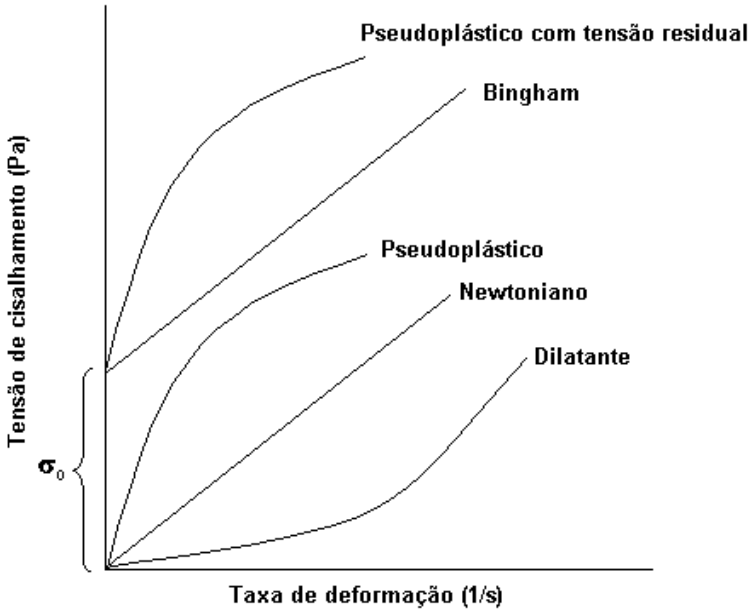

Figura 3.8 – Curvas de escoamento típicas de fluidos.

De maneira geral, o modelo Herschel-Bulkley (Equação 3.12) pode ser usado para descrever o comportamento de diversos tipos de fluidos, pois engloba todos os modelos apresentados na Figura 3.8.

$$\sigma = \sigma_0 + k * \dot{\gamma}^n \tag{3.12}$$

Onde: σ_0 = tensão residual (Pa)

k = índice de consistência ($Pa.s^n$)

n = índice de comportamento de escoamento

Na Tabela 3.2 são apresentados os valores típicos dos parâmetros da equação 3.12 para os diferentes fluidos (Steffe, 1996).

Tabela 3.2 – Fluido newtoniano, pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham como casos especiais do modelo Herschel-Bulkley (Steffe, 1996).

Fluido	k	n	σ_0	Exemplos típicos
Herschel-Bulkley	> 0	$0 < n < \infty$	> 0	Pasta de peixe picada, pasta de uva passa
Newtoniano	> 0	1	0	Água, suco de fruta clarificado, leite, mel, óleo vegetal
Pseudoplástico	> 0	$0 < n < 1$	0	Molho de maçã, purê de banana, suco concentrado de laranja
Dilatante	> 0	$1 < n < \infty$	0	Alguns tipos de mel, solução de 40% de amido de milho
Plástico de Bingham	> 0	1	> 0	Pasta de dente, pasta de tomate

De maneira geral, a maior parte dos alimentos mostra comportamento pseudoplástico e tixotrópico, ou seja, a viscosidade aparente diminui a medida que a taxa de deformação e o tempo de cisalhamento aumentam, devido à orientação das moléculas na direção do escoamento e à quebra de agregados, que tornam a resistência ao movimento cada vez menor (Figura 3.9) (Barnes et al., 1989).

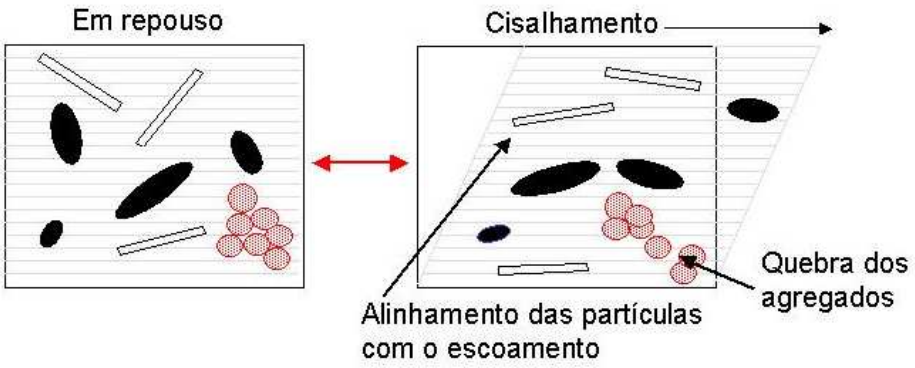

Figura 3.9 – Efeito do cisalhamento sobre o comportamento de partículas e agregados.

3.3.3 Tensão residual

A tensão residual ou tensão inicial de cisalhamento (σ_o), já foi assunto de diversas discussões na literatura. Do inglês *"yield stress"*, significa uma mudança abrupta no comportamento de um fluido ou pasta para um estado menos resistente, isto é, equivale à tensão de cisalhamento mínima necessária para o fluido escoar. Há alguns anos houve uma grande discussão na literatura sobre a real existência da tensão residual e de sua interpretação física, pois de acordo com a teoria de Heraclitus (*panta rhei*) e o número de Deborah, todo material escoará desde que haja o tempo necessário. No entanto, uma vez que em alimentos a escala de tempo dos processos é, em geral, inferior ao tempo necessário para o escoamento, σ_0 torna-se um importante parâmetro reológico (Barnes, 1999).

A tensão residual pode ser utilizada para estimar a espessura do revestimento de superfícies, como a de uma cobertura de sorvete, avaliar a força necessária para que um fluido saia da embalagem, impedir a sedimentação de partículas suspensas, o que poderia ser fator determinante para a vida de prateleira de um produto alimentício ou evitar entupimento de tubulações durante o processamento, entre outros.

O comportamento físico de fluidos com tensão residual é usualmente explicado em termos de sua estrutura interna, a qual é capaz de impedir o movimento se os valores de tensão de cisalhamento são menores que σ_0 (Barnes et al., 1989). Como exemplos de alimentos com tensão residual, pode-se citar chocolate fundido, catchup, maionese, creme de leite, polpas de frutas, entre outros.

Historicamente, a presença de tensão residual sempre foi observada em curvas de tensão em função da taxa de deformação. No entanto, na representação logarítmica da viscosidade em função da tensão aplicada, esta pode ser muito melhor ilustrada, sendo observada quando a viscosidade cresce infinitamente a medida que a tensão de cisalhamento diminui. Esta transição indica que abaixo desta tensão crítica o material em questão apresenta o comportamento de um sólido, enquanto que acima desta tensão passa a se comportar como um líquido.

Baseando-se no conceito de tensão residual já definido anteriormente, Steffe (1996) apresentou diferentes métodos para determinar esta propriedade (Tabela 3.3). No entanto, dentre as diversas maneiras de se avaliar a tensão residual de um fluido, não há como identificar a melhor técnica. Não é incomum que tensões residuais de um mesmo fluido obtidas de diferentes maneiras resultem em diferentes valores.

Tabela 3.3 – Diferentes métodos para a determinação da tensão residual.

Método	Descrição
Extrapolação	Curva de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação extrapolada à taxa igual a zero
	Curva de viscosidade aparente *versus* tensão de cisalhamento extrapolada a viscosidade infinita
Redução de tensão após o escoamento	Tensão sobre o cilindro rotativo
	Tensão residual em extrusão
Tensão para iniciar o escoamento	Reômetros de tensão controlada medem a tensão mínima necessária para o escoamento em geometrias tradicionais: cone e placa, etc.
	Tensão sobre um cilindro liso ou rugoso
	Tensão necessária para mover uma placa vertical imersa
	Tensão para causar movimento em um viscosímetro de tubo
	Tensão para criar movimento "*vane*"
	Tamanho do raio empistonado em um ânulo
Testes dinâmicos	Platô do módulo de armazenamento (G') em função da tensão
Cobertura de uma placa vertical	Quantidade de fluido que permanece um uma placa após a retirada da amostra
"Squeezing flow"	Deformação entre discos paralelos circulares
Penetrometria de cone	Profundidade de penetração

É importante observar que em alguns casos de sistemas não-Newtonianos a ocorrência de deslizamento pode levar a uma falsa indicação de tensão residual em curvas de escoamento. Na Figura 3.10 pode-se observar um caso onde há um aparente platô Newtoniano a baixas taxas de deformação, com um aumento brusco na viscosidade a tensões mais baixas, o que indicaria a presença de tensão residual. Entretanto, com a remoção do efeito de escorregamento, a curva de escoamento volta ao "normal", sem a presença de σ_0 (Barnes, 1995).

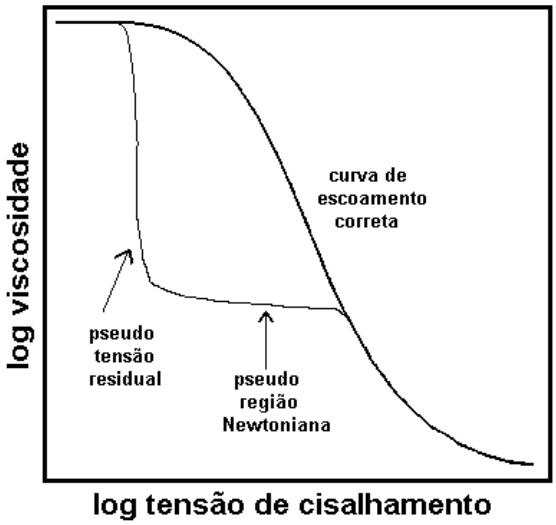

Figura 3.10 – Efeito do escorregamento em uma curva de viscosidade *versus* tensão de cisalhamento de um líquido estruturado mostrando uma pseudo tensão residual.

3.3.4 Efeito de deslizamento

O efeito de deslizamento ou escorregamento é um dos problemas mais comuns encontrados na realização de ensaios reológicos de sistemas líquidos com mais de uma fase, podendo ser observado tanto em ensaios em estado estacionário como em estado dinâmico. Este efeito ocorre devido ao afastamento da fase dispersa das paredes sólidas encontradas em reômetros e viscosímetros, levando à formação de uma camada de menor viscosidade próxima às paredes, facilitando o escoamento do fluido. Este fenômeno se dá por forças estéricas, hidrodinâmicas, viscoelásticas, químicas e

gravitacionais que agem na fase dispersa imediatamente adjacente à superfície sólida (Barnes, 1995).

Análises realizadas em qualquer reômetro ou viscosímetro podem estar sujeitas ao escorregamento. No entanto, medidas realizadas com paredes lisas e com altos gradientes de taxa de deformação são mais vulneráveis ao aparecimento deste fenômeno. Em muitos casos, a caracterização do deslizamento pode ser necessária, uma vez que ele é observado em escoamento de tubos e canais livres. No entanto, para o estudo das interações entre a microestrutura e o escoamento de material o escorregamento deve ser eliminado, o que pode ser realizado com alguma alteração do caráter físico ou químico da parede. Geralmente, uma alteração física é realizada pela presença de ranhuras de forma que torne a superfície áspera (Barnes, 1995). A análise de amostras de soluções poliméricas de alto peso molecular, suspensões de partículas grandes ou floculadas e emulsões com gotas grandes, também podem apresentar efeito de deslizamento, uma vez que a gravidade pode favorecer os efeitos de deslizamento em sistemas que apresentam tendência à sedimentação (suspensões) ou à formação de uma camada de óleo com o tempo (emulsões). Neste caso, as geometrias de placas paralelas e cone-placa, que são alinhadas horizontalmente (diferentemente da geometria de cilindros concêntricos), são mais vulneráveis ao deslizamento.

Os efeitos de deslizamento são fortemente dependentes das dimensões da geometria de medida e do tamanho das partículas dispersas. A influência destes efeitos aumenta com o aumento da relação entre o tamanho das partículas e a distância entre placas, de modo que partículas grandes e dimensões pequenas de escoamento são condições favoráveis para a manifestação destes efeitos (Pal, 2000).

3.4 Reologia de suspensões

O estudo da reologia de suspensões é de grande importância em uma ampla faixa de aplicações industriais. Suspensões concentradas são amplamente encontradas na indústria alimentícia (Rao, 1977), como no caso de chocolates, purês e sucos de frutas, “ketchup” e produtos de laticínios como iogurtes.

As características de escoamento das suspensões podem ser definidas tanto pela fase contínua, como pela particulada, além da influência de uma fase na outra, pois

mudanças na estrutura formada entre as partículas da fase dispersa também afetam o comportamento do fluido (Ferguson & Kemblowski, 1991).

A viscosidade aparente de polpas de frutas é influenciada por inúmeros fatores como quantidade de sólidos solúveis e insolúveis, distribuição de tamanho de partículas, formato das partículas e variáveis de processo. Basicamente, uma concentração muito baixa da fase dispersa faz com que a fase contínua determine o caráter do fluido, resultando em fluidos com comportamento newtoniano (Ferguson & Kemblowski, 1991). Por outro lado, sólidos em grandes quantidades podem provocar um grande aumento na viscosidade de suspensões. Polpas de frutas como tomate, manga, acerola, cajá, graviola, melão e morango foram caracterizadas na literatura como sendo fluidos pseudoplásticos com tensão residual (Sharma et al., 1996; Bhattacharya,1999; Freitas, 2002). Freitas (2002) relacionou o caráter pseudoplástico das amostras com o teor de polpa em suspensão, e observou que amostras com maior teor de polpa em suspensão apresentaram baixo índice de comportamento de escoamento e tensão de cisalhamento inicial. Qiu & Rao (1988) observaram que as propriedades reológicas do purê de maçã foram influenciadas pelo conteúdo de polpa, sendo que as magnitudes de tensão residual eram proporcionais ao quadrado do conteúdo de polpa presente. Segundo Servais et al. (2002), um pequeno aumento na quantidade de sólidos em uma suspensão de 50% (em volume) de concentração de partículas esféricas que não interagem (entre si nem com o sistema), pode duplicar a viscosidade do fluido.

A distribuição dos tamanhos de partículas também é um parâmetro que influencia bastante a viscosidade. É possível reduzir até 50 vezes a viscosidade aparente mantendo a mesma quantidade de sólidos, somente com alterações na distribuição do tamanho das partículas (Barnes et al, 1989). A adição controlada de partículas de tamanhos extremos da distribuição pode ser empregada para aumentar ou reduzir a viscosidade do sistema, o que é conhecido como *efeito Farris* (Barnes et al, 1989).

Maaron & Pierce (1956) propuseram a relação entre viscosidade e ϕ_m para partículas esféricas monomodais que é apresentada na equação (3.13).

$$\eta_r = \eta/\eta_f = (1-\phi/\phi_m)^{-2} \qquad (3.13)$$

onde η_r é a viscosidade relativa, η a viscosidade da suspensão, η_f a viscosidade da fase contínua, ϕ a fração volumétrica de sólidos no sistema (volume das partículas sobre volume total), ϕ_m é a fração máxima de empacotamento.

A alteração da distribuição do tamanho de partículas de monomodal para bimodal tem um grande efeito na viscosidade relativa (η_r). A equação (3.13) mostra que a viscosidade relativa depende principalmente da fração máxima de empacotamento, ϕ_m (Servais et al, 2002), que, em fluidos com distribuição monomodal, é função, principalmente, do formato das partículas (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Influência do formato das partículas na fração máxima de empacotamento (ϕ_m) de suspensões monomodais.

Formato das partículas	ϕ_m
Cúbicas	0,52
Hexagonal	0,74
Esferas	0,63-0,74
Fibras (eixo maior/eixo menor = 27)	0,18

Em suspensões bimodais, ϕ_m é também influenciada pela razão do diâmetro entre as partículas grandes e pequenas (λ), assim como a fração de partículas pequenas (ξ) presentes no sistema (Chang & Powell, 1994).

3.5 Distribuição de tamanho de partículas e reologia

Avaliando o efeito da distribuição do tamanho de partículas de sistemas dispersos de poliestireno-látex, Luckham & Ukeje (1999) observaram que sistemas polidispersos apresentaram redução de 2 a 20 vezes na viscosidade, tensão residual e nos módulos de armazenamento e dissipação, quando comparados com sistemas monodispersos.

Chang & Powell (1994) demonstraram que, mantendo uma mesma fração volumétrica, a viscosidade de suspensões bimodais altamente concentradas é reduzida,

em comparação à encontrada para uma suspensão monomodal. Estes autores também demonstraram que:

- Quando a fração volumétrica de sólidos (ϕ) e a fração de partículas pequenas (ξ) são fixas, a viscosidade relativa (η_r) depende somente da razão do diâmetro entre as partículas grandes e pequenas (λ), decrescendo com o aumento de λ;

- Se ϕ é bastante grande e λ é fixado, η_r varia conforme ξ, atingindo um valor mínimo quando ξ em torno de 0,25 e aumentando a medida que ξ tende a 1;

- Para um valor de ϕ fixo, quanto maior a fração máxima de empacotamento, menor η_r, de modo que este parâmetro geométrico (ϕ_m) apresenta um papel fundamental na determinação da viscosidade de suspensões bimodais altamente concentradas.

Diversos trabalhos sobre o efeito da distribuição do tamanho de partículas na reologia de derivados de tomate são encontrados na literatura. As funções de visoelasticidade linear (G' e G") de pasta e molho de tomate aumentaram com o aumento do tamanho do *"finisher"* utilizado no processamento, devido ao maior número de partículas insolúveis com o aumento da abertura da malha (Sánchez et al., 2002; Valencia et al. 2002).

Tanglertpaibul & Rao (1987) avaliaram a influência da abertura da peneira do *"finisher"* em concentrados de tomate, e observaram que amostras obtidas com menores aberturas (e teoricamente com menor distribuição do tamanho de partículas) levaram a menores valores de viscosidade. Os autores concluíram que a utilização de peneiras com aberturas pequenas pode afetar a viscosidade de concentrados de tomate de duas maneiras distintas: aumenta a viscosidade devido a elevada área superficial das partículas pequenas e diminui a viscosidade através da exclusão das partículas grandes, que também são responsáveis pelo aumento da viscosidade.

Para frações de diferentes tamanhos de partículas separadas por peneiragem, den Ouden & van Vliet (1997) observaram que a viscosidade aparente e a tensão residual de concentrados de tomate tendem a aumentar até um valor máximo (cerca de 125 μm), obedecendo a um polinômio de segunda ordem. Os autores acreditam que as frações de partículas maiores apresentaram queda em η_{ap} e σ_o devido à sua composição (principalmente sementes e partículas de pele).

Missaire et al. (1990) avaliaram a tensão residual de polpa de maçã, composta por frações de partículas de diferentes tamanhos. Foram analisadas suspensões monomodais e bimodais, que mostraram a mesma tendência: nos dois casos, a tensão residual aumentou com o aumento do teor de polpa e com o aumento do tamanho médio das partículas.

4 Material e Métodos

4.1 Material

A polpa de jabuticaba (*Myrciaria jaboticaba*) foi obtida a partir de frutos maduros da variedade Sabará provenientes da cidade de Casa Branca/SP e adquiridos no CEAGESP. As jabuticabas foram transportadas até Campinas sob refrigeração, onde realizou-se a extração da polpa, conforme descrito no item 4.2.1.

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção da polpa

Para garantir homogeneidade, as frutas foram processadas em uma única batelada, conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.1. Os frutos foram selecionados manualmente com a finalidade de eliminar frutos verdes e deteriorados. A lavagem foi realizada em solução de cloro (50 ppm). O despolpamento foi realizado em despolpadeira de facas na Planta Piloto do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA/Unicamp), com tela de 1,6 mm de abertura. As polpas então foram embaladas em porções de aproximadamente 150 g em embalagens de polietileno de baixa densidade e congeladas.

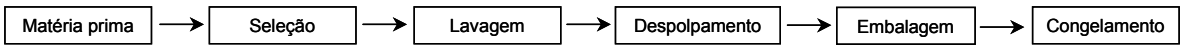

Figura 4.1 – Fluxograma para obtenção da polpa de jabuticaba.

4.2.2 Preparo das amostras

Um dia antes de serem utilizadas, as polpas foram colocadas em refrigerador para o descongelamento. Para a separação do soro, as polpas foram centrifugadas em centrífuga de mesa MLW modelo T.621 (MLW, Hungria) a 3000 rpm por 30 minutos. O precipitado foi submetido a peneiragem úmida (peneiras com abertura de 38, 90, 150, 250, 355, 425, 500, 600 e 710 μm) para a separação das diferentes frações de partículas, que foram, posteriormente, reconstituídas no soro, na mesma fração de sólidos presente na polpa integral, mas com partículas de diferentes tamanhos.

4.2.3 Análises físicas e químicas

Análises de umidade, acidez total (% de ácido cítrico), açúcares redutores e totais, pectina (como pectato de cálcio), fibras, proteínas e lipídeos foram realizadas na polpa de jabuticaba integral para a caracterização da matéria prima, de acordo com os métodos apresentados por Ranganna (1977). O conteúdo de sólidos solúveis foi determinado através de um refratômetro de bancada (Zeiss, Alemanha) e expresso em ^{o}Brix. Um pHmetro *analyser 300* (Analyser Com. e Ind. Ltda., Brasil), calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0, foi utilizado para a determinação do pH da polpa. A atividade de água foi medida em higrômetro aqua-Lab digital, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., EUA), acoplado a um banho termostático para manter constante a temperatura (25 $\pm$ 0,3 ^{o}C). Todas as análises foram realizadas em triplicata. O teor de polpa foi determinado por centrifugação (3000 rpm por 30 minutos), e o seu valor foi utilizado como a quantidade de polpa a ser reconstituída no soro.

4.2.4 Análise de distribuição de tamanho de partículas

A análise da distribuição de tamanho de partículas na polpa integral foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – FEQ/Unicamp, por difração a laser em um Laser Scattering Spectrometer Mastersizer S modelo MAM 5005 (Malvern Instruments LTD., U.K), para caracterização da matéria prima. O diâmetro médio foi determinado com base em duas equações distintas: a primeira está baseada na relação área superficial-volume, também conhecida como equação de Sauter (D_{23}); a outra relação é baseada no diâmetro médio volumétrico D_{34} como a utilizada por Valencia et al. (2002) (Equação 3.1).

4.2.5 Medidas reológicas

Os ensaios reológicos foram realizados em reômetro de tensão controlada, da marca Carri-Med CSL^2 500 (TA Instruments, Inglaterra), pertencente ao Laboratório de Engenharia de Processos (DEA/Unicamp), equipado com geometria rugosa de placas paralelas em aço inoxidável de 4 e 6 cm de diâmetro, para os ensaios em estado estacionário e dinâmicos, respectivamente. O maior diâmetro foi utilizado nos ensaios oscilatórios para aumentar a sensibilidade deste tipo de ensaio, realizado a baixas deformações. A escolha pela utilização de placas paralelas deveu-se pela possibilidade em variar a distância entre as placas (“gap”), evitando assim a compressão das partículas.

As propriedades reológicas do soro da polpa de jabuticaba foram determinadas com a geometria cone-placa de aço inoxidável de 4 cm de diâmetro e ângulo de 1,58°.

Todos os ensaios foram realizados com um mínimo de 3 repetições por amostra, com uma nova amostra para cada repetição. A temperatura de análise foi mantida constante através de um sistema *"Peltier"* instalado na placa inferior.

4.2.5.1 Determinação da distância entre as placas ("*gap*")

Ensaios em estado estacionário a 25 ºC foram realizados para a determinação do *"gap"* a ser utilizado nas medidas reológicas. Inicialmente, os ensaios foram realizados com a geometria de superfície lisa, com *"gap"* variando de 1,0 a 2,8 mm. Estes valores foram escolhidos com base na distribuição do tamanho das partículas da polpa de jabuticaba integral. Devido à compactação da amostra com expulsão do soro observada nos testes com *"gap"* abaixo de 1,8 mm, os ensaios para a determinação da distância entre placas com a geometria rugosa foram realizados dentro do intervalo de 1,8 a 2,8 mm.

4.2.5.2 Ensaios de escoamento em estado estacionário

Primeiramente, as curvas de escoamento foram determinadas entre 0 e 300 s^{-1}, utilizando o módulo de deformação controlada, para quantificar o intervalo de tensão a ser aplicado. Posteriormente, três rampas contínuas de escoamento foram efetuadas dentro do intervalo de tensão determinado para a verificação da existência de dependência com o tempo: a primeira rampa com tensão crescente (de 0 a tensão equivalente a 300 s^{-1}) (Subida 1) seguida por uma rampa decrescente (Descida) e, posteriormente, por uma nova rampa crescente de tensão (Subida 2). Pela diferença entre as áreas das curvas da primeira e terceira rampa de tensão (Subida 1 e 2), foi avaliada a tixotropia nos sistemas.

Os dados de tensão e taxa de deformação obtidos da última rampa do ensaio foram ajustados aos diferentes modelos de escoamento, com obtenção dos parâmetros pelo método interativo Quasi-Newton, realizado pelo software Statistica v.5.0 (Statsoft). Os modelos Newtoniano, lei da potência, Herschel-Bulkley e plástico de Bingham foram testados, sendo utilizado com parâmetro de controle de ajuste o coeficiente de determinação (R^2). O coeficiente de determinação mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão, de modo que o modelo com maior R^2 deve se ajustar melhor aos resultados.

Na caracterização da polpa de jabuticaba, os ensaios reológicos foram realizados nas temperaturas de 5, 25, 45, 65 e 85ºC para a verificação da influência da temperatura no comportamento do fluido. Silicone foi colocado ao redor da amostra para reduzir a evaporação da água durante a realização dos ensaios. As amostras de polpas de jabuticaba reconstituídas foram avaliadas somente a 25°C, com o qual só foi possível analisar o efeito dos tamanhos das partículas sobre seu comportamento reológico.

4.2.5.3 Ensaios oscilatórios – estado dinâmico

Ensaios de varredura de tensão a 25 ^{o}C foram realizados para a determinação do intervalo de viscoelasticidade linear. O controle da linearidade das amostras foi realizado qualitativamente através da análise das figuras de Lissajous.

Dentro do intervalo linear, varreduras de freqüência de 0,01 a 10 Hz foram efetuadas para a obtenção do espectro mecânico. Na caracterização da polpa de jabuticaba, o comportamento dos módulos de armazenamento e dissipação (G' e G"), assim como os valores médios do ângulo de fase (tan δ) foram avaliados em função da freqüência.

O efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa integral da jabuticaba a baixas deformações foi avaliado a 5, 25, 45, 65 e 85 ^{o}C. Na avaliação da influência da distribuição dos diferentes tamanhos de partículas na polpa de jabuticaba reconstituída, o modelo de Maxwell generalizado (Equação 3.9 e 3.10) com 4 elementos foi utilizado. Com o auxílio do software Excel 2000 (Microsoft), o método de Newton foi utilizado para a estimativa dos diversos módulos e tempos de relaxação (G_i e λ_i). Os testes oscilatórios realizados nas amostras reconstituídas também foram realizados somente a 25°C.

5 Resultados e Discussão

5.1 Características da polpa de jabuticaba integral

5.1.1 Composição química

A caracterização da polpa de jabuticaba integral foi realizada, e a sua composição pode ser observada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Características físico-químicas da polpa de jabuticaba.

		Desvio padrão
Umidade (%) (base úmida)	85,51	0,01
Teor de polpa (%)	21,70	0,30
Açúcares totais (%)	11,80	0,30
Açúcares redutores (%)	9,80	0,20
Cinzas (%)	0,34	0,01
Lipídeos (%)	0,14	0,02
Proteínas (%)	0,33	0,04
Fibras (%)	0,14	0,02
Pectina (%)	0,06	5E-4
Acidez ($g_{ácido\ cítrico}$/100ml)	1,37	0,03
Sólidos solúveis (°Brix)	13,00	
pH	3,22	

Tal como observado por Barros et al. (1996), a jabuticaba é uma fruta com elevado teor de açúcar, sendo em sua maior parte composta por açúcares redutores que totalizam 82,73% dos açúcares totais. Em peso seco, o conteúdo de açúcares chega a ser superior a 80%, valor semelhante ao encontrado por Barros et al. (1996) para a polpa da jabuticaba, onde se encontra a maior parte dos açúcares da fruta. Com o amadurecimento, o teor de açúcares da fruta tende a aumentar, enquanto que a quantidade de pectina diminui.

Além dos compostos analisados, a jabuticaba também apresenta alguns carboidratos estruturais, sendo que os mais abundantes são celulose e hemicelulose, além de também apresentar cerca de 1% de amido na polpa da fruta madura (Barros et al., 1996).

5.1.2 Distribuição do tamanho das partículas da polpa de jabuticaba

A análise de distribuição do tamanho de partículas da polpa de jabuticaba foi realizada com o intuito de se determinar as frações volumétricas ocupadas pelas partículas de diferentes dimensões, permitindo verificar os diâmetros mais representativos das partículas que constituem a polpa estudada.

Um teste inicial foi realizado com a utilização de ultra-som, acoplado ao equipamento, para aumentar a dispersibilidade da amostra. A amostra foi submetida a "leituras" seqüenciais de distribuição de tamanho de partículas, e observou-se que o tamanho das partículas se deslocou a medida que eram realizadas as leituras (Figura 5.1), indicando que a utilização do ultra-som acabou por afetar o tamanho das partículas em suspensão, reduzindo o seu tamanho médio.

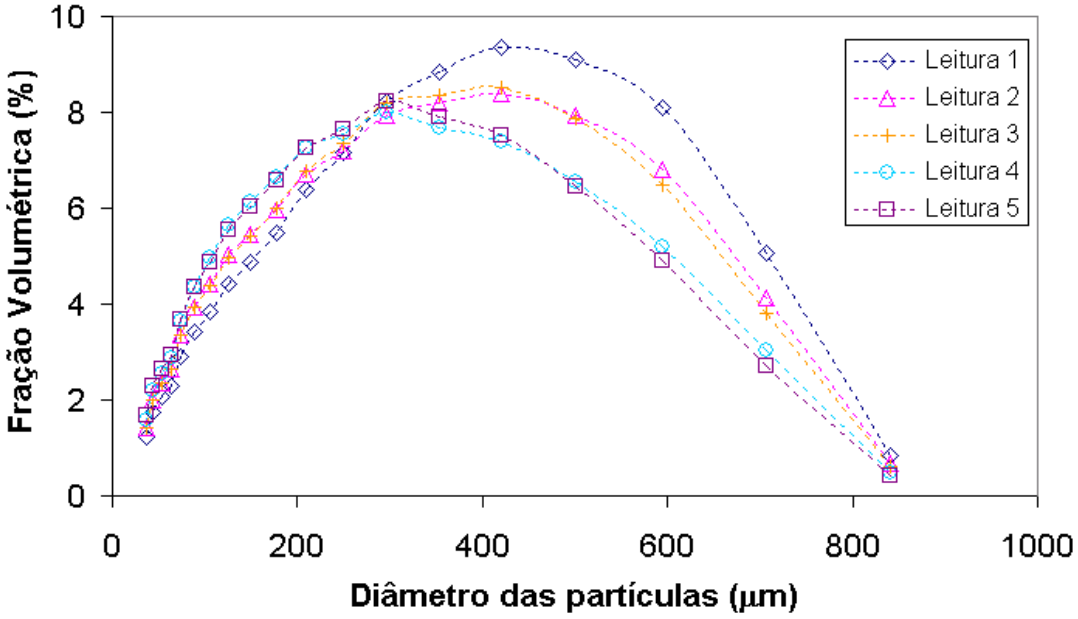

Figura 5.1 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas dispersas com ultra-som.

Assim, foram realizadas novas determinações da distribuição do tamanho de partículas da polpa de jabuticaba sem a utilização de ultra-som. Na Figura 5.2, encontra-se representada a fração volumétrica dos diferentes diâmetros das partículas encontradas na polpa de jabuticaba. Pode-se observar claramente que a polpa de jabuticaba apresentou distribuição monomodal, sendo que as partículas com aproximadamente

700μm de diâmetro (pico da curva) representam a maior parte da fração volumétrica das partículas da amostra. No entanto, deve-se observar que o volume de uma partícula é diretamente relacionado às suas dimensões, de modo que partículas com maiores dimensões ocupam maior volume. Assim, a Figura 5.2 não representa a quantidade de partículas de cada diâmetro, mas sim a fração volumétrica ocupada por elas.

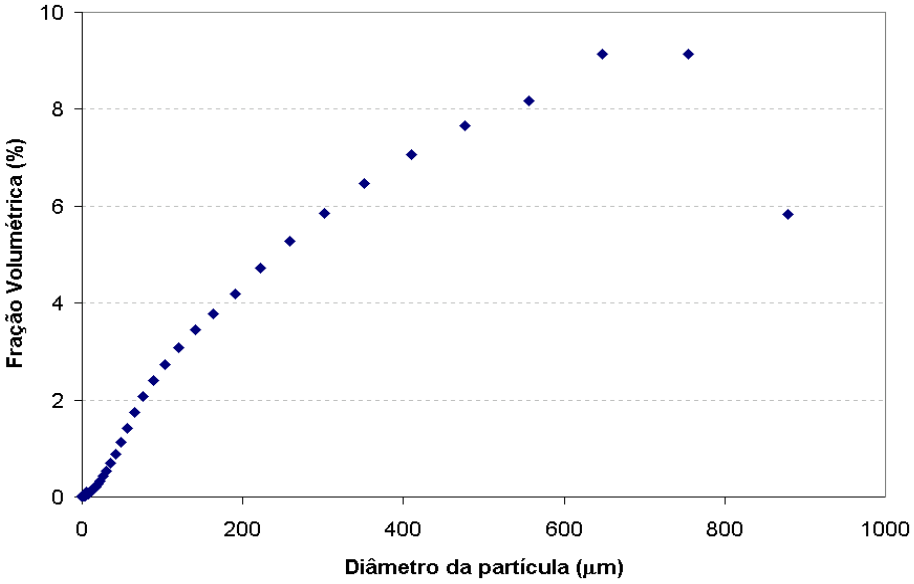

Figura 5.2 – Curva de distribuição do tamanho de partículas da polpa de jabuticaba.

Pela Tabela 5.2 pode-se observar diferentes características da polpa de jabuticaba integral. Pelo valor de D(v,5), que equivale ao diâmetro da mediana, pode-se observar que 50% do volume total das partículas possuem diâmetro abaixo de 328 μm e 50% possuem diâmetro superior a este valor. Considerando que o limite máximo de leitura do equipamento era de 900 μm, observa-se que foi possível obter uma leitura bastante abrangente da amostra, uma vez que 90% (D(v, 0,9)) das partículas apresentaram tamanho inferior a 700 μm.

Tabela 5.2 – Diâmetro das partículas da polpa de jabuticaba calculado de diferentes maneiras.

Métodos	**Diâmetro (μm)**
Diâmetro de De Brouckere D[4,3] (μm)	359,18
Diâmetro de Sauter D[3,2] (μm)	84,53
D(v, 0,5) (μm)	328,17
D(v, 0,9) (μm)	700,05

Através da fração volumétrica das partículas de diferentes diâmetros, foi possível determinar a quantidade de amostra que ficaria retida em peneiras de diferentes aberturas (Tabela 5.3). Assim, a partir dos dados apresentados na Tabela 5.3, foram definidos os diferentes tamanhos de partículas a serem trabalhados, de modo que, em cada peneira escolhida, ficassem retidas cerca de 10% das partículas da amostra.

Tabela 5.3 – Distribuição do tamanho das partículas da polpa de jabuticaba em peneiras com diferentes aberturas.

Peneira		Fração volumétrica retida (%)	Fração volumétrica abaixo (%)
Mesh	Abertura (μm)		
20	841	1,45	98,55
25	**707**	**7,99**	**90,56**
30	**595**	**10,72**	**79,85**
35	**500**	**9,69**	**70,15**
40	**420**	**8,86**	**61,29**
45	**354**	**7,97**	**53,32**
50	297	7,41	45,91
60	**250**	**6,03**	**39,43**
70	210	5,84	33,58
80	177	5,02	28,57
100	**149**	**4,45**	**24,12**
120	125	4,09	20,03
140	105	3,58	16,45
170	**88**	**3,16**	**13,30**
200	74	2,68	10,62
230	63	2,11	8,51
270	53	1,86	6,65
325	44	1,55	5,10
400	**37**	**1,09**	**4,02**

* peneiras escolhidas em negrito

5.2 Propriedades reológicas da polpa de jabuticaba integral

5.2.1 Determinação do *"gap"*

Nos ensaios para a determinação do *"gap"* realizados com distância entre placas inferiores a 1,8 mm, foi observada uma visível compactação das partículas da amostra, com expulsão do soro, e baixíssimos valores de taxas de deformação às tensões aplicadas. A utilização de *"gaps"* pequenos em amostras com partículas grandes acaba por levar a um artefato na leitura da amostra, uma vez que acaba-se por determinar a reologia das partículas (sólido) e não da suspensão como um todo. Suspensões concentradas de partículas grandes podem formar uma "ponte" entre as superfícies cisalhantes, causando bloqueamento e ruptura do escoamento laminar, o que pode ser resolvido com o aumento do *"gap"* entre as superfícies (Ferguson & Kemblowsky, 1991). A Figura 5.3 apresenta as curvas de escoamento obtidas com a geometria lisa para a polpa de jabuticaba nos *"gaps"* de 1,8 mm a 2,8 mm, onde é possível observar que a medida que a distância entre as placas aumenta, a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação tende a diminuir. Este comportamento pode ser atribuído à perda de sensibilidade devido à não retenção da amostra com o aumento da tensão de cisalhamento nos *"gaps"* mais elevados, devido à não homogeneidade da taxa de deformação ao longo da amostra (Pignon et al., 1996), ou ainda devido à separação das partículas por sedimentação, o que se relaciona ao efeito de escorregamento.

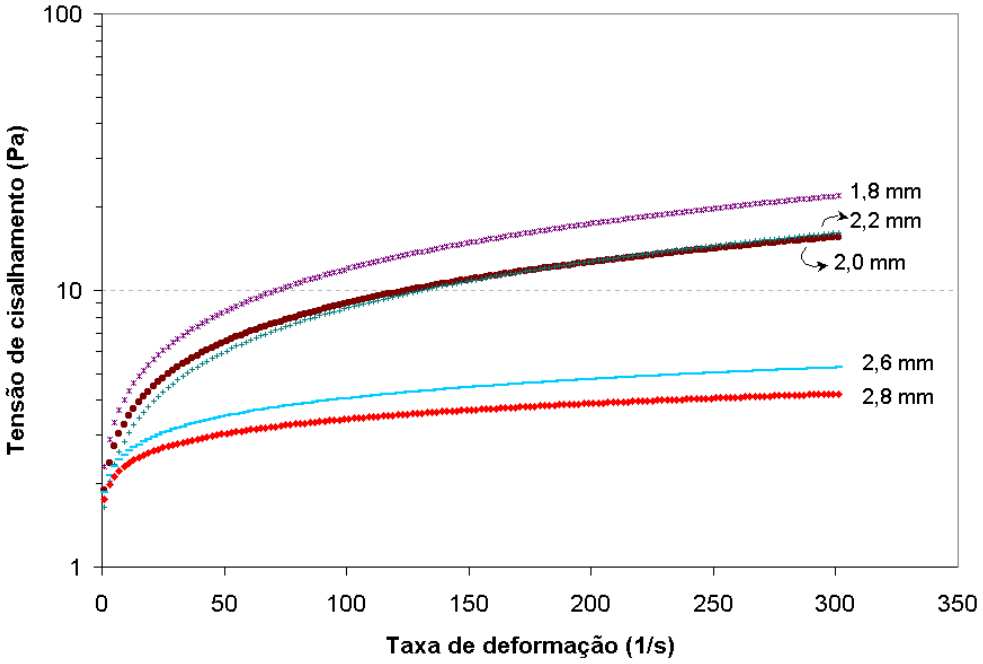

Figura 5.3 – Curvas de escoamento para diferentes *gaps* utilizando a geometria de superfície lisa.

Após a realização dos ensaios com a geometria de superfície lisa, os diferentes *gaps* foram testados com a geometria de superfície rugosa, a fim de reduzir os efeitos de deslizamento (Figura 5.4). Assim como observado para a geometria lisa (Figura 5.3), os ensaios realizados com a geometria rugosa mostraram que a medida que a distância entre as placas aumenta, a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação tendeu a diminuir. Maiores tensões de cisalhamento foram observadas com a distância de 1,8 mm, porém também verificou-se uma compactação das partículas com separação da parte líquida da polpa em alguns ensaios realizados com este *"gap"*, o que torna esta distância entre as placas inadequada para avaliar as propriedades reológicas da polpa de jabuticaba. Os resultados obtidos para as distâncias de 2,0, 2,2 e 2,4 mm foram bastante próximos. Assim como para a geometria de superfície lisa, as curvas de escoamento obtidas para os "*gaps"* de 2,6 e 2,8 mm foram bastante inferiores às obtidas para os outros "*gaps"*.

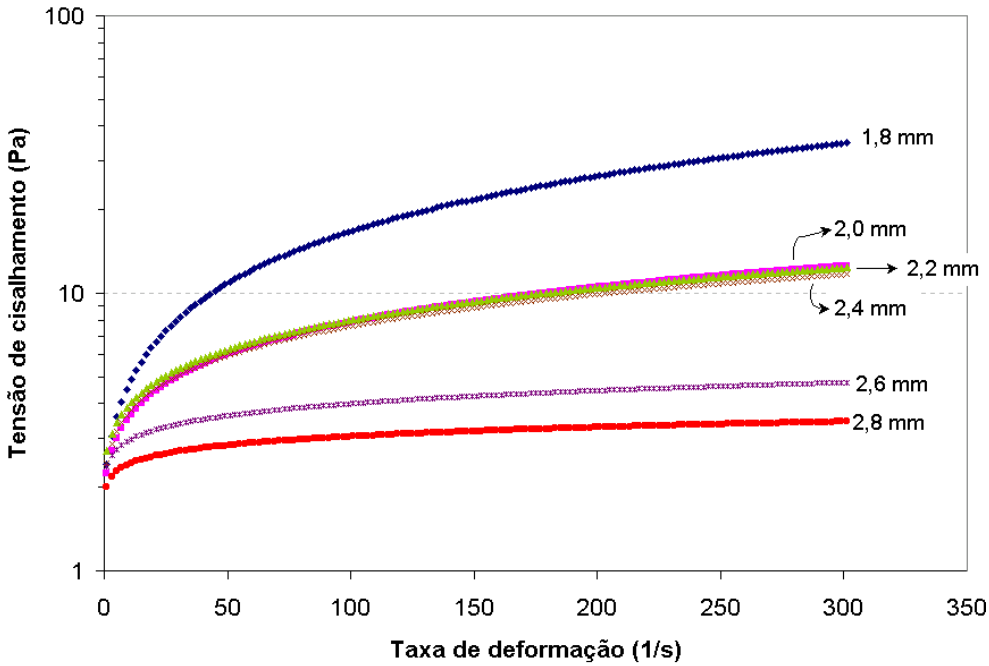

Figura 5.4 – Curvas de escoamento para diferentes *gaps* utilizando a geometria de superfície rugosa.

A Figura 5.5 apresenta uma comparação entre as curvas obtidas com as geometrias lisa e rugosa nos "*gaps"* de 1,8 e 2,6 mm. Nesta Figura nota-se que, para as maiores distâncias entre as placas, as curvas obtidas com as geometrias de diferentes superfícies foram bastante próximas, evidenciando a perda de sensibilidade em *"gaps"* elevados, como já discutido anteriormente.

Através da análise das Figuras 5.3 e 5.4, a geometria de superfície rugosa foi selecionada, com "*gap"* entre 2,0 e 2,4 mm, pois apresentaram curvas similares revelando resultados independentes do "*gap"* utilizado, além de permitir uma boa reprodutibilidade dos resultados. Pelo fato de exigir menos amostra, optou-se por realizar os ensaios reológicos com a distância entre placas de 2,0 mm.

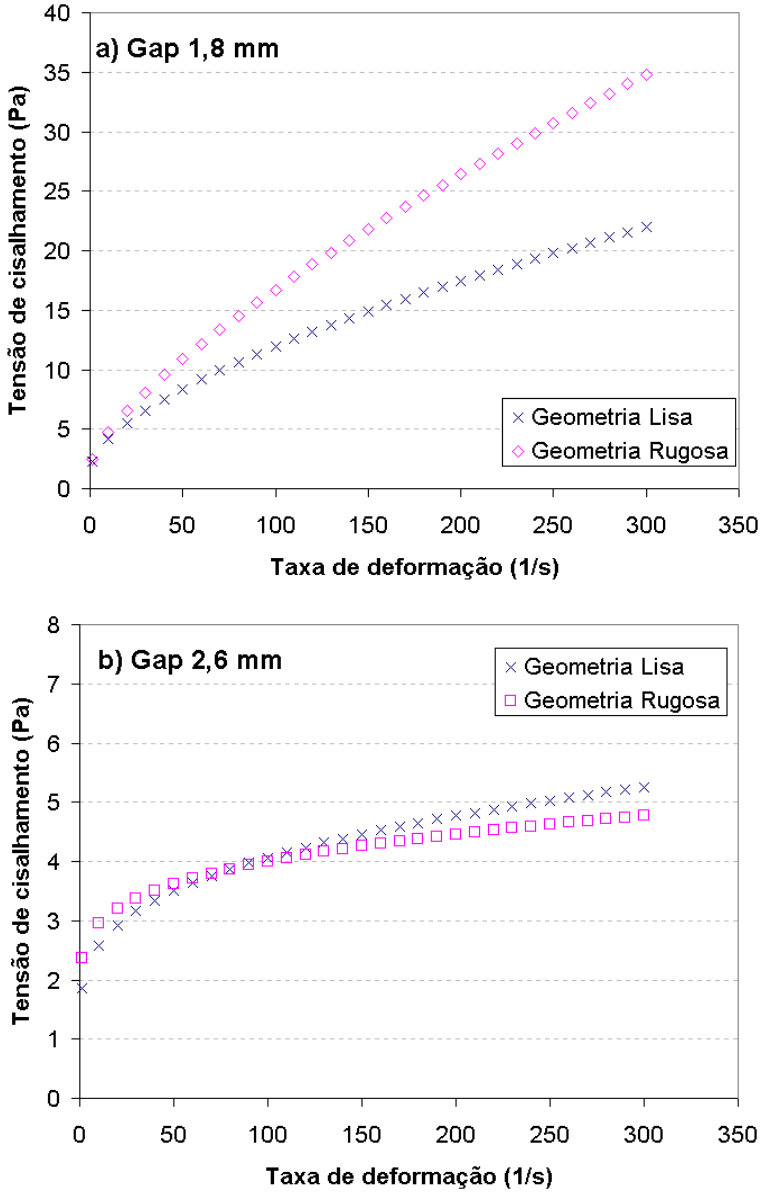

Figura 5.5 – Comparação das curvas de escoamento obtidas com geometrias de superfícies lisa e rugosa a diferentes "*gaps*": a) 1,8 mm; b) 2,6 mm.

5.2.2 Ensaios em estado estacionário

A Figura 5.6 apresenta uma curva de escoamento típica da polpa de jabuticaba obtida a 25°C. Com o intuito de verificar a existência de tixotropia no sistema, a polpa foi primeiramente submetida a um aumento de tensão de cisalhamento (Subida 1), seguido

por uma redução na tensão (Descida) e, posteriormente, uma nova rampa crescente (Subida 2) de tensão cisalhamento.

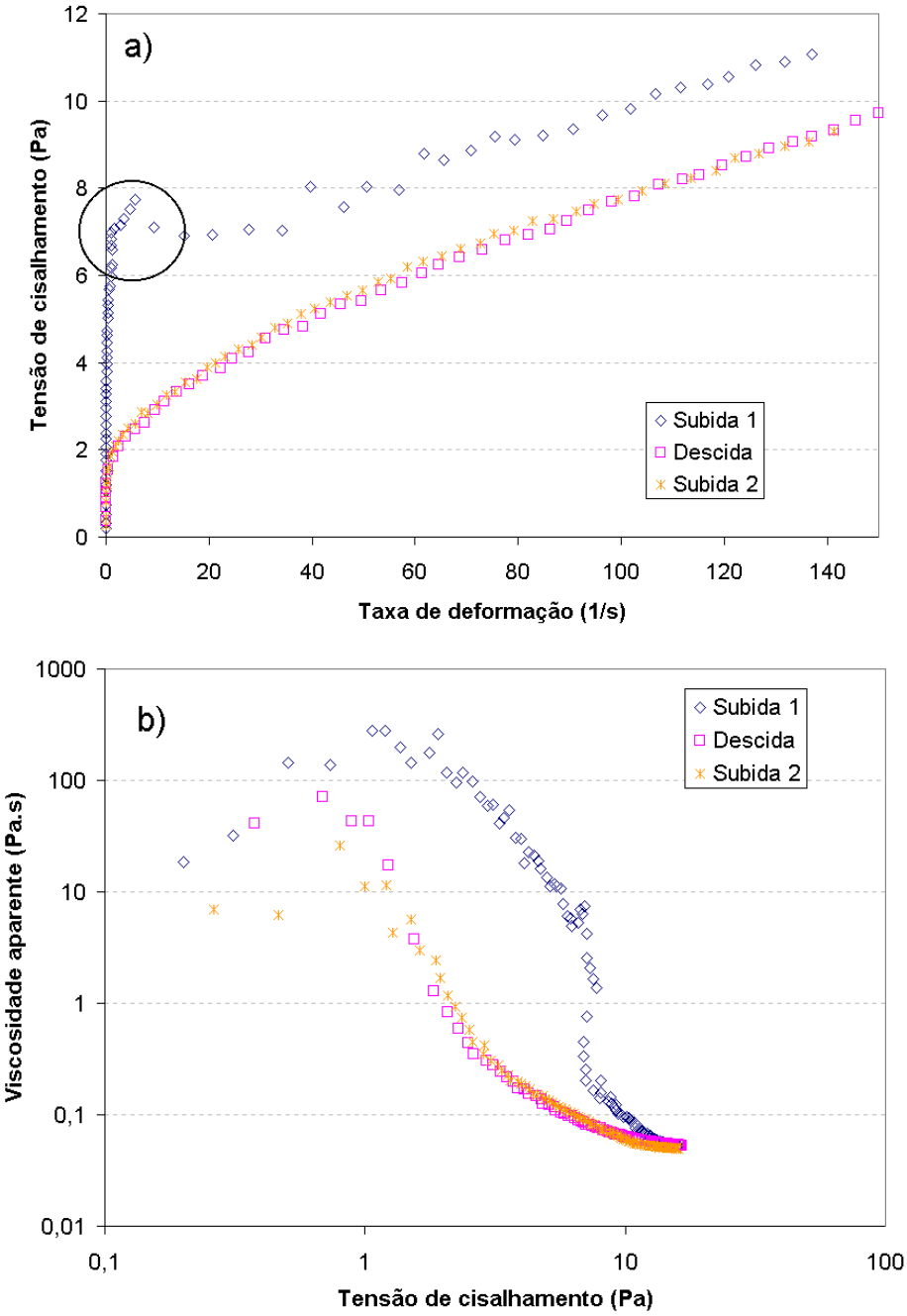

Figura 5.6 – Curva de escoamento da polpa de jabuticaba a 25 °C. a) Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação e b) Viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento.

A quebra da estrutura com a aplicação do cisalhamento, resultando em redução da viscosidade, pode ser observada pela diferença entre as curvas de escoamento dos diferentes ciclos de cisalhamento, indicando a presença de tixotropia, o que é característico de uma grande parte dos fluidos e pastas de frutas e vegetais (Barbosa-Cánovas et al.,1993). A Figura 5.6 também permite verificar que o último ciclo do cisalhamento (Subida 2) coincidiu com o ciclo anterior (Descida), evidenciando a eliminação da tixotropia do sistema após a primeira rampa de tensão de cisalhamento.

Em destaque na Figura 5.6 (a), pode-se observar um pico na curva de escoamento referente ao primeiro ciclo de cisalhamento denomidado *"overshoot"*. Quando uma taxa de deformação é repentinamente imposta a um fluido viscoelástico em repouso, a tensão de cisalhamento apresenta um pico inicial, antes de, eventualmente, atingir o estado estacionário (Steffe, 1996). Este pico de tensão no início do escoamento, característico de materiais viscoelásticos, representa o rompimento da estrutura elástica do material. Segundo Dickie & Kokini (1983), o *"overshoot"* pode ser útil para modelar a percepção humana de alta viscosidade do fluido na boca.

Em relação ao comportamento independente do tempo, é possível observar que a polpa de jabuticaba a 25ºC mostra decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, característico do comportamento pseudoplástico. Desta maneira, pode-se observar na Tabela 5.4 que a polpa de jabuticaba apresentou melhor ajuste ao modelo Herschel-Bulkley (HB), seguido pelo modelo Lei da Potência, ambos com elevados coeficientes de correlação. O bom ajuste destes dois modelos se deve ao baixo valor de tensão residual (σ_o = 1,59 Pa) encontrado para o modelo HB, uma vez que este equivale ao modelo Lei da Potência com tensão residual.

Tabela 5.4 – Ajuste de diferentes modelos reológicos à polpa de jabuticaba a 25ºC.

Modelo		R^2
Newtoniano	$\sigma = 0{,}0627 * \dot{\gamma}$	0,725
Plástico de Bingham	$\sigma = 3{,}282 + 0{,}046 * \dot{\gamma}$	0,961
Lei da potência	$\sigma = 1{,}112 * \dot{\gamma}^{0{,}464}$	0,985
Herschel-Bulkley	$\sigma = 1{,}585 + 0{,}456 * \dot{\gamma}^{0{,}609}$	0,990

Assim como para a polpa de jabuticaba, o modelo de Herschel-Bulkley também foi utilizado para descrever o comportamento de escoamento de diversos fluidos alimentícios, tal como polpa de açaí (Carneiro, 2000), pasta de amendoim (Citerne et al., 2001) e molho de tomate (Rao & Cooley, 1992).

5.2.2.1 Efeito da temperatura

A Figura 5.7 apresenta as curvas de viscosidade aparente por tensão de cisalhamento da polpa de jabuticaba a diferentes temperaturas. Nesta Figura, pode-se observar que a viscosidade aparente decresceu com o aumento da taxa de deformação em todas as temperaturas estudadas, o que é característico do comportamento pseudoplástico, tal como notado a 25ºC (Item 5.2.2).

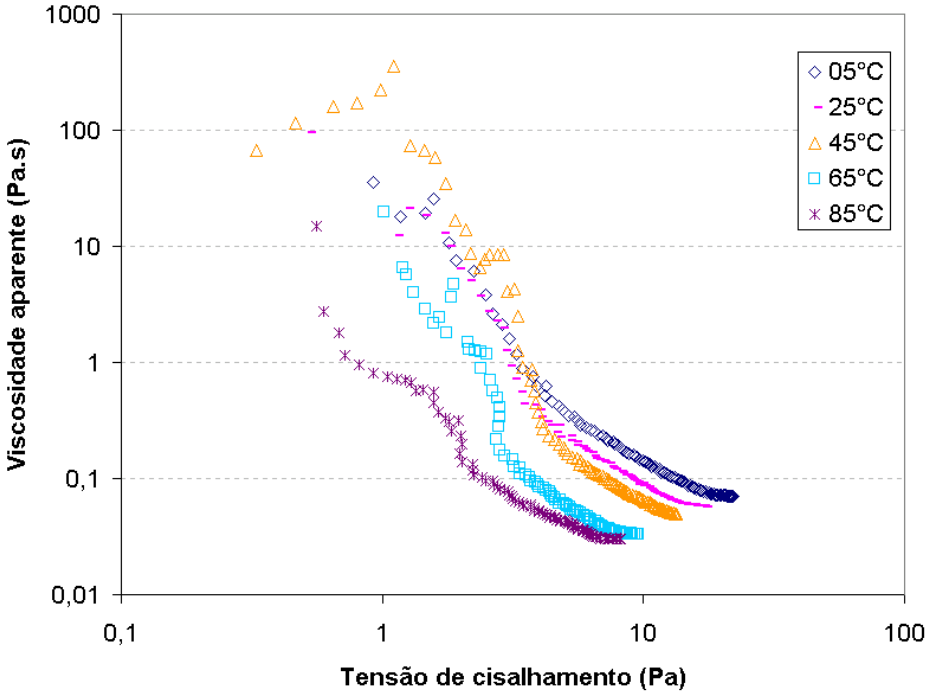

Figura 5.7 - Curva de escoamento da polpa de jabuticaba nas diferentes temperaturas.

Assim como para a polpa a 25ºC (item 5.2.2), o modelo de Herschel-Bulkley foi ajustado às curvas de escoamento, e os parâmetros obtidos para as diferentes temperaturas estudadas podem ser observados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Parâmetros do modelo de HB para a polpa de jabuticaba a diferentes temperaturas.

	σ_o (Pa)	k (Pa.s^n)	n	R^2
5°C	1,66	0,684	0,584	0,981
25 °C	1,59	0,45	0,61	0,980
45 °C	1,56	0,331	0,642	0,941
65 °C	1,51	0,257	0,679	0,971
85 °C	1,03	0,198	0,668	0,982

De maneira geral, é possível notar que o aumento da temperatura levou à redução da tensão residual (σ_o) e do índice de consistência (k) da polpa de jabuticaba. Foi observada apenas uma leve tendência de aumento do índice de comportamento (n) com o aumento da temperatura. Segundo Saravacos & Kostaropoulos (1995), a temperatura tem um efeito relativamente pequeno sobre o valor de n.

Em relação à temperatura, é possível constatar que o aumento desta leva à diminuição gradativa da viscosidade aparente da polpa. O modelo de Arrhenius relaciona o efeito da temperatura na viscosidade de diversos alimentos líquidos (equação 5.1) (Grigelmo-Miguel et al., 1999), podendo também ser utilizado para avaliar o efeito no valor de k (índice de consistência) em fluidos que seguem o comportamento da lei da potência (equação 5.2) (Rao, 1999).

$$\ln \eta = \left(\frac{E_a}{R}\right) * T^{-1} + B \qquad (5.1)$$

$$\ln k = \left(\frac{E_{aK}}{R}\right) * T^{-1} + B_K \qquad (5.2)$$

Onde: η = viscosidade (Pa.s);

k = índice de consistência (Pa.s^n);

E_a = energia de ativação (cal/gmol);

R = constante universal dos gases (1,9872 cal/.gmol^{-1}.K^{-1});

T = temperatura absoluta (K);

B = parâmetro de ajuste;

Sub índice k = com base no índice de consistência.

Para fluidos não-newtonianos, a viscosidade aparente a uma determinada taxa de deformação pode ser utilizada na relação. Desta forma, o modelo de Arrhenius foi

aplicado a $100s^{-1}$ para descrever o comportamento de escoamento (Figuras 5.8) e do índice de consistência (Figuras 5.9) da polpa de jabuticaba em função da temperatura.

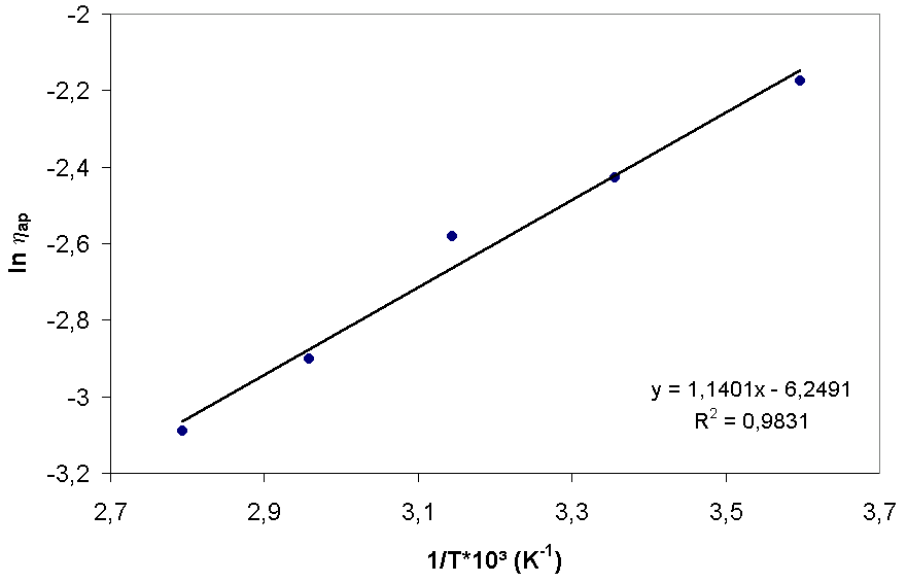

Figura 5.8 – Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente (100 s^{-1}) da polpa de jabuticaba.

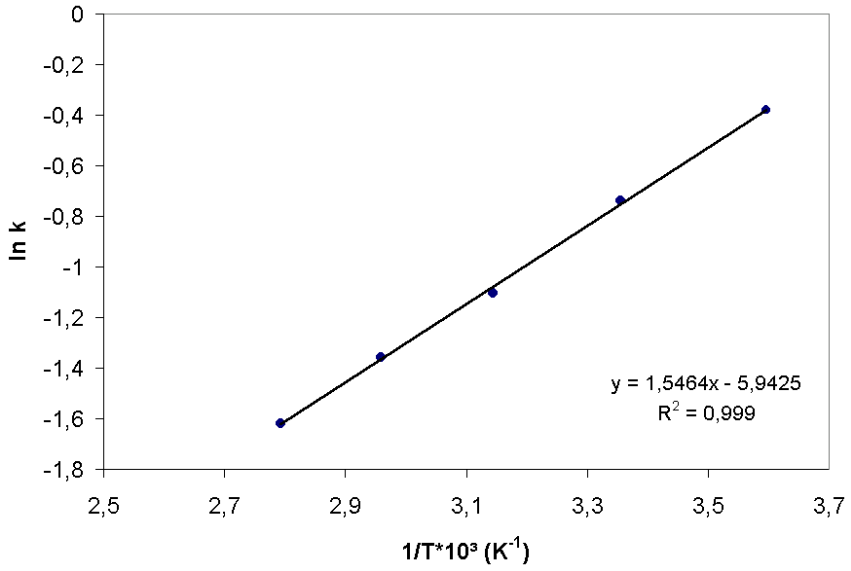

Figura 5.9 – Efeito da temperatura sobre índice de consistência (k) da polpa de jabuticaba.

Comparando os parâmetros obtidos pelo ajuste do índice de escoamento com os da viscosidade aparente a diferentes temperaturas, nota-se que a energia de ativação foi

levemente inferior a E_{aK} (Tabela 5.5), como os valores encontrados por Vitali & Rao (1984) e Ahmed (2004).

Tabela 5.5 – Comparação dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Arrhenius com base na viscosidade aparente (100 s^{-1}) e índice de consistência.

	E_a (kcal/gmol)	B
η_{ap} (100 s^{-1})	2,26	-6,2491
k (Pa.s^n)	3,11	-5,9425

A energia de ativação com base no índice de consistência (E_{aK}) da polpa de jabuticaba foi de 3,11 kcal/gmol, valor próximo a 2,63 e 3,83 kcal/gmol, determinados para a polpa de manga a 17 e 16 ^{o}Brix, respectivamente (Gunjal & Waghmare, 1987; Rao et al., 1985). A polpa de jabuticaba apresenta energia de ativação (E_a) intermediária, quando comparada a materiais muito fluidos e muito pastosos. A E_a de suco de maçã com e sem pectina, ambos com 15 ^{o}Brix é de 3,52 e 5,31 kcal/gmol, respectivamente (Saravacos, 1970). O purê de pêra e a polpa de açaí, que apresentam um alto teor de sólidos em suspensão, possuem energias de ativação de 1,70 e 1,50 kcal/gmol, respectivamente (Saravacos, 1970; Alexandre, 2002). Purês de fruta com alto teor de sólidos em suspensão possuem valores de energia de ativação inferiores a sucos clarificados ou com menor quantidade de sólidos de maior tamanho.

De maneira geral, a viscosidade aparente de purês de frutas diminui moderadamente com o aumento da temperatura, enquanto que a de sucos clarificados apresenta um declínio mais intenso. Esta diferença é atribuída à presença da polpa suspensa nos purês, uma vez que a temperatura não tem grande influência nas propriedades de escoamento de sólidos.

5.2.3 Ensaios oscilatórios

Os ensaios oscilatórios são particularmente úteis para caracterizar a conformação macromolecular e interações intermoleculares em solução. Informações de varreduras de freqüências podem ser usadas para caracterizar ou classificar uma dispersão. No entanto, é necessário que estes testes se restrinjam ao intervalo de viscoelasticidade linear.

Alguns materiais podem estar dentro do intervalo de viscoelasticidade linear até altos valores de deformação, enquanto que alguns simplesmente possuem um limite

bastante pequeno, a partir do qual as propriedades do material passam a ser função, não somente do tempo, mas também da magnitude da tensão aplicada, o que é o caso da maioria dos alimentos (Rao & Steffe, 1992).

5.2.3.1 Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear

O limite da linearidade pode ser determinado quando propriedades reológicas dinâmicas (G' e G") em uma varredura de tensão ou deformação, passam a variar fortemente após um intervalo em que estes valores se mantém praticamente constantes (Davis, 1973). Assim, a Figura 5.10 apresenta uma curva de varredura de tensão para a determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da polpa de jabuticaba a 25ºC e 0,1 Hz. Nesta Figura pode-se observar que o intervalo de viscoelasticidade linear está localizado em tensões de cisalhamento inferiores a 0,4 Pa, quando, a partir desta tensão, o módulo de armazenamento (G') passa a decrescer rapidamente. Deste modo, os ensaios de varredura de freqüência para obtenção do espectro mecânico devem ser realizados em tensões inferiores a 0,4 Pa.

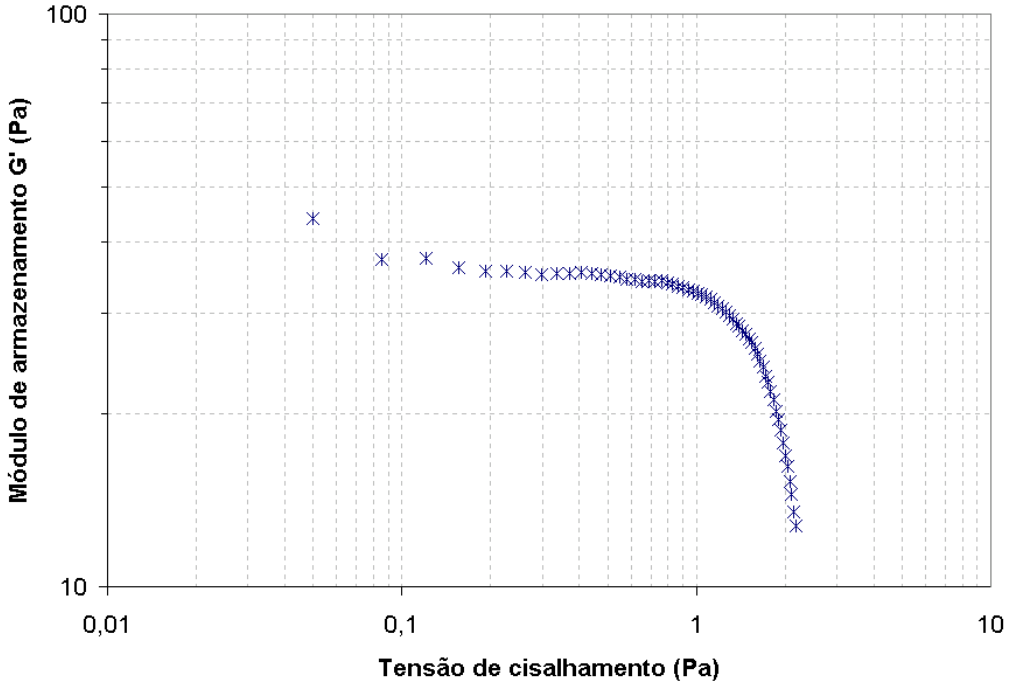

Figura 5.10 – Curva de varredura de tensão para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da polpa de jabuticaba.

Para a comprovação de que a tensão escolhida estava dentro do intervalo de viscoelasticidade linear, as figuras de Lissajous foram avaliadas (Figura 5.11). A figura de

Lissajous compara os sinais observados de tensão com a deformação, utilizando a tensão imposta pelo equipamento em diferentes amplitudes de deformações. Um filtro de transformada de Fourier foi usado para suavizar os dados obtidos, devido à presença de "ruído" ocasionado pela fração de sólidos da amostra e pelo uso de baixas tensões, próximo ao limiar de sensibilidade do equipamento.

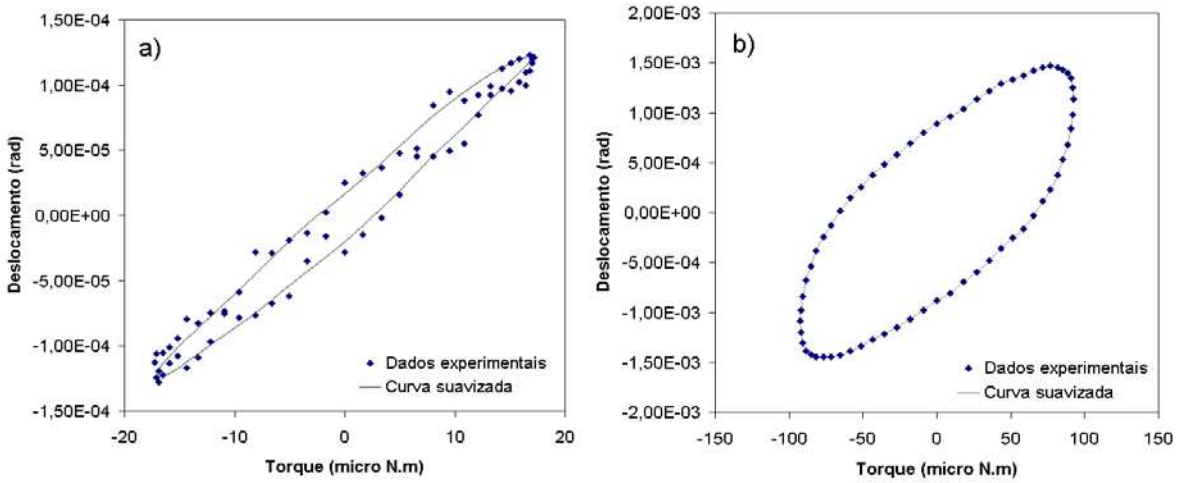

Figura 5.11- Figuras de Lissajous: (a) dentro do intervalo linear, (b) fora do intervalo linear.

O comportamento viscoelástico linear é observado pela resposta que deve ser elíptica, como observado para uma tensão de cerca de 0,2 Pa (Figura 5.11a), apresentando distorção a medida que a resposta se distancia da linearidade, como observado para um valor de tensão de cerca de 1,5 Pa (Figura 5.11b) (Yziquel et al. 1999).

5.2.3.2 Varredura de freqüência

Nas Figuras 5.12 e 5.13 estão representados os espectros mecânicos da polpa de jabuticaba, obtidos no intervalo linear (0,4 Pa), onde pode-se observar o comportamento dos módulos de armazenamento (G') e dissipação (G") em função da freqüência, nas diferentes temperaturas estudadas.

De maneira geral, foi observada uma pequena dependência dos valores de G' e G" com a freqüência, mostrando comportamento predominantemente elástico, com valores

de G' superiores a G" em todos os valores de freqüência aplicados. Do ponto de vista estrutural, uma solução diluída mostra módulo de armazenamento sempre maior que o módulo de dissipação em todo intervalo de freqüência, com aproximação dos módulos a freqüências mais altas. Sistemas de redes entrelaçadas mostram intersecção entre as curvas G´e G" durante o intervalo de freqüências, indicando uma tendência clara de comportamento como sólido a freqüências mais elevadas. Géis fracos são dependentes da freqüência, mas não apresentam cruzamento de G' e G", enquanto que, em géis fortes, os módulos dinâmicos são independentes da freqüência (Chamberlain & Rao, 2000; Steffe, 1996). Deste modo, dentro da faixa de freqüência estudada, é possível classificar a polpa de jabuticaba como um gel fraco, com a razão G'/G" sempre menor que 10, como observado para o purê de batata e de batata doce (Alvarez et al., 2004; Fasina et al., 2003) e para "ketchup" e outros derivados de tomate (Valencia et al., 2004; Sánchez et al., 2002).

Os ensaios realizados a 5 °C apresentaram maiores valores, tanto para G' quanto para G", enquanto que, nas amostras analisadas em temperaturas mais elevadas, estes parâmetros permaneceram próximos, estando dentro do desvio experimental. Este comportamento foi muito mais pronunciado para G', o que pode estar associado a uma maior interação entre as partículas a esta temperatura, contribuindo para o fortalecimento da rede elástica. Com o aumento da temperatura, pode-se observar que diferença entre G' e G" reduziu levemente, conforme observado no purê de batata doce (Fasina et al., 2003), sendo observado também um pequeno aumento da dependência com a freqüência.

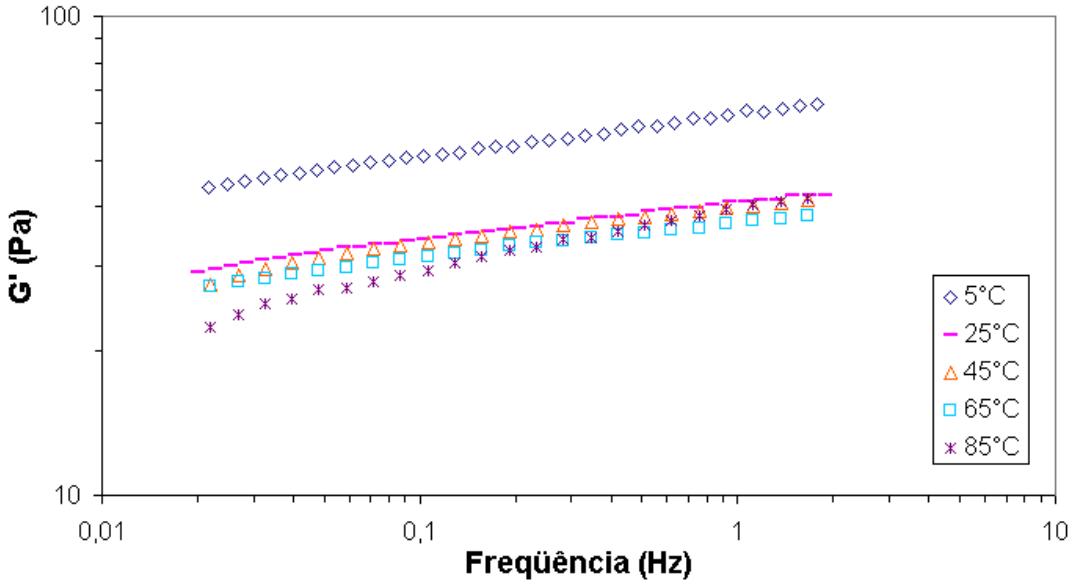

Figura 5.12 – Módulo de armazenamento (G') da polpa de jabuticaba em função da freqüência a diferentes temperaturas.

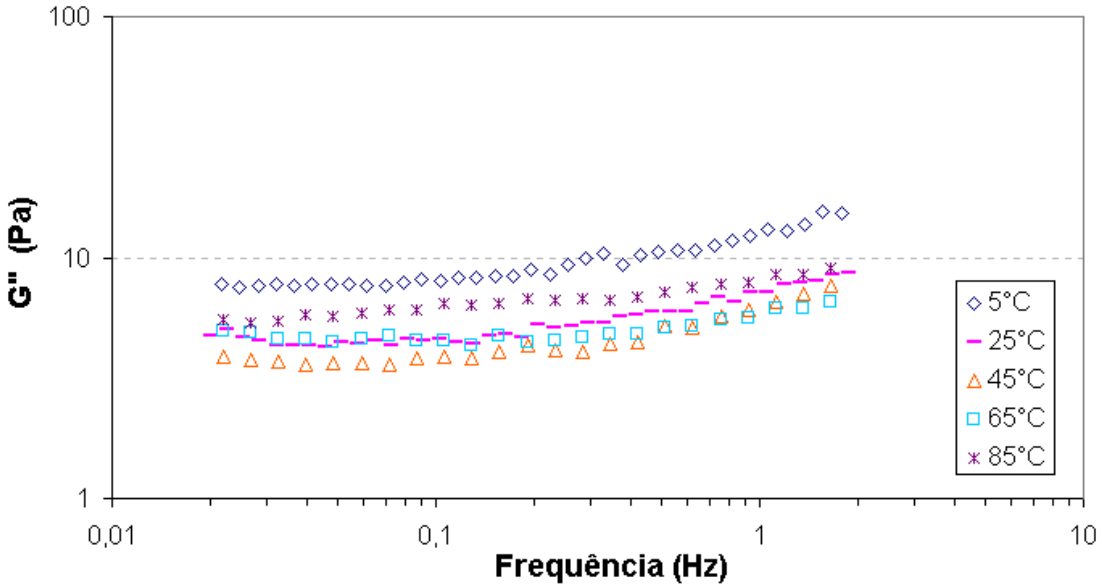

Figura 5.13 – Módulo de dissipação (G") da polpa de jabuticaba em função da freqüência a diferentes temperaturas.

O comportamento viscoelástico obtido nos espectros mecânicos para a polpa de jabuticaba a diferentes temperaturas pode ser confirmado pelo ângulo de fase entre a

tensão e a taxa de deformação ($\tan\delta = \frac{G''}{G'}$) (Figura 5.14). É possível perceber a tendência desta relação (tan δ) em permanecer praticamente constante com a variação da freqüência, com exceção à temperatura de 85°C, quando é observado o decréscimo de tan δ com o aumento da freqüência. Sólidos viscoelásticos tendem a apresentar maiores valores de tan δ a baixas freqüências, com comportamento mais sólido (menor tan δ) a freqüências mais elevadas (Cepada et al., 2002). A redução de tan δ observada a 85°C também pode ser explicada pela evaporação de parte da água do sistema durante o ensaio de varredura de freqüência pela utilização desta temperatura elevada, levando a amostra a se comportar mais como sólido, com o decorrer do ensaio. Em todo o intervalo de freqüência para todas as temperaturas estudadas, observa-se que o valor de tanδ variou entre 0,10 e 0,25, o que indica um ângulo de fase entre 5 e 14°.

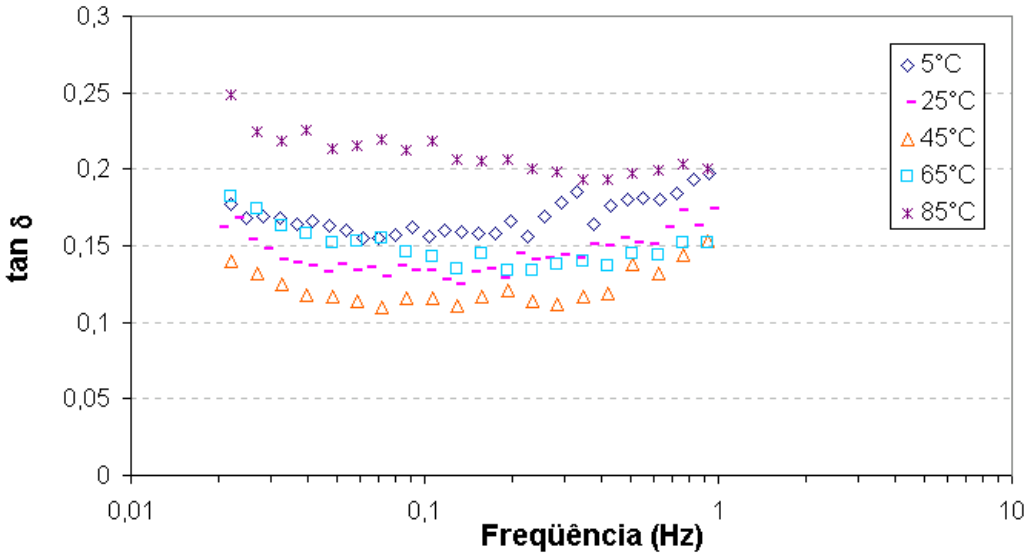

Figura 5.14 – Tangente do ângulo de fase (tan δ) em função da freqüência a diferentes temperaturas.

5.3 Efeito do tamanho das partículas sobre o comportamento reológico das polpas de jabuticaba reconstituídas

As amostras de polpa de jabuticaba reconstituídas com as frações de partículas de diferentes tamanhos (Item 4.2.2) foram submetidas a análises reológicas em estado estacionário e dinâmico. A influência dos diferentes tamanhos de partículas na tixotropia,

na tensão residual, na viscosidade aparente, no limite de linearidade e nos módulos de armazenamento e dissipação da polpa da jabuticaba foi avaliada.

5.3.1 Ensaios em estado estacionário

5.3.1.1 Curva de escoamento da fase contínua

A Figura 5.15 apresenta a curva de escoamento obtida na análise reológica do soro da polpa de jabuticaba, a 25°C. Neste caso, é possível observar que a tensão de cisalhamento cresce linearmente com aumento da taxa deformação, seguindo o comportamento Newtoniano.

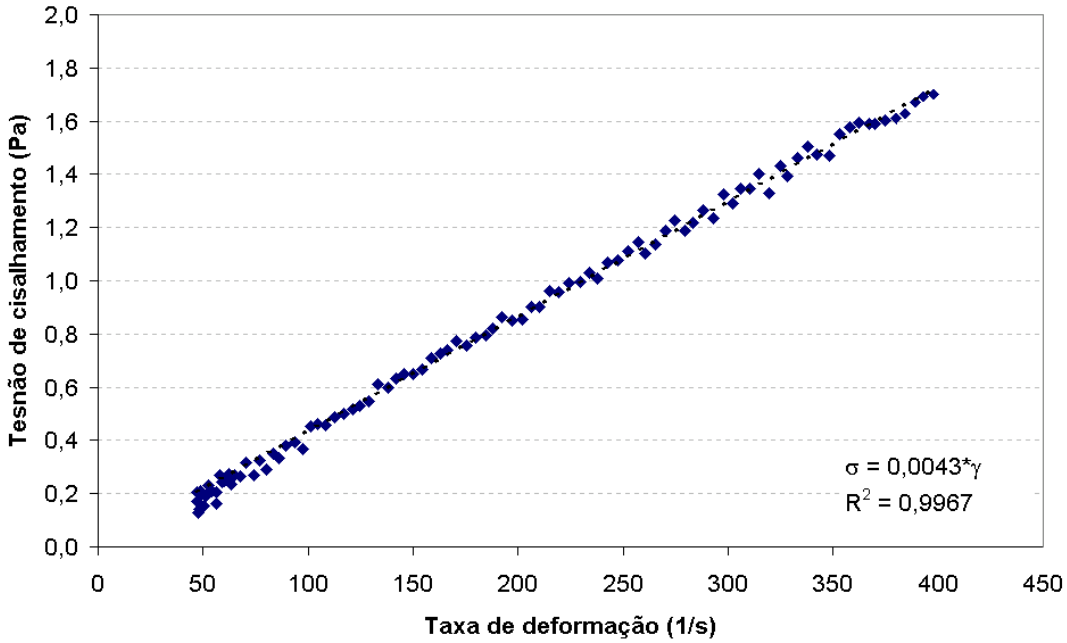

Figura 5.15 – Curva de escoamento do soro da polpa da jabuticaba.

Segundo Rao (1999), sucos clarificados e/ou que tiveram sólidos insolúveis (e polímeros dissolvidos como pectina) removidos exibem comportamento Newtoniano, de modo que o teor de açúcares presente é o maior responsável pela viscosidade e pelo efeito da temperatura na viscosidade do fluido. Assim, através do coeficiente angular da reta ajustada aos dados obtidos, é possível verificar que o soro apresenta viscosidade de 0,0043 Pa.s, similar à encontrada para solução com cerca de 37,5% de sacarose. Este resultado indica que, além dos açúcares, outros componentes solúveis (como pectina e

proteínas) contribuem para a viscosidade do soro, uma vez que o teor de açúcares encontrado para a polpa de jabuticaba foi de aproximadamente 12% (Item 5.1.1).

5.3.1.2 Curvas de escoamento das polpas reconstituídas

Assim como observado na polpa integral de jabuticaba (Item 5.2.2), o comportamento tixotrópico foi observado em todas as amostras reconstituídas com as diferentes frações de tamanhos de partículas. A Figura 5.16 apresenta uma comparação da tixotropia em função dos diferentes tamanhos de partículas, considerando que este comportamento reológico pode ser avaliado qualitativamente em função da diferença entre as áreas sob as curvas de escoamento com e sem tixotropia.

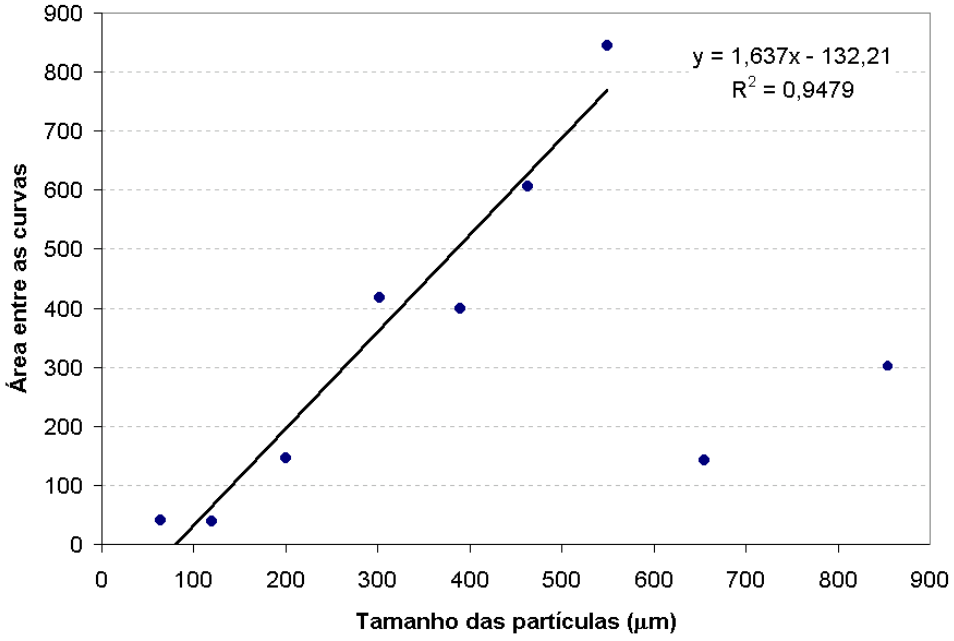

Figura 5.16 – Avaliação qualitativa da tixotropia das amostras nas diferentes condições de distribuição do tamanho de partículas.

Na Figura 5.16 observa-se que nos sistemas reconstituídos com partículas muito pequenas, a tixotropia do sistema tende a desaparecer, de modo que as partículas passam a fazer parte da fase contínua do sistema. Até 550 μm, a área entre as curvas, que indicam a presença da tixotropia, aumenta linearmente a medida que os tamanhos de partículas do sistema aumenta. A partir de 550 μm existe uma queda brusca no valor da área entre as curvas de escoamento, e, por isto, estes dados não foram utilizados no

ajuste da reta. Como será discutido posteriormente, o efeito de escorregamento é observado nas amostras reconstituídas com partículas maiores que 550 μm, de modo que a análise reológica destas amostras revela características similares às amostras reconstituídas com partículas menores.

A tixotropia pode ser explicada como uma conseqüência da agregação das partículas em suspensão. Nestes sistemas, a interação entre partículas é um resultado da atração, decorrente da ação de forças de van der Waals, assim como de repulsão devido a efeitos eletrostáticos e estéricos. A estabilidade do sistema depende então da existência de uma barreira de energia potencial que impede as partículas de se aproximarem umas das outras. Assim, barreiras físicas relativamente fracas levam à formação de agregados. Quando a suspensão permanece em repouso, a agregação das partículas pode formar uma rede, de modo que a suspensão passa a desenvolver uma estrutura interna. Com o cisalhamento, as barreiras mais fracas entre as partículas são rompidas, ocorrendo o rompimento da rede (Ferguson & Kemblowski, 1991). Assim, com o aumento no tamanho das partículas, a estrutura interna deve se fortalecer, de modo a ser mais resistente ao cisalhamento (levando um maior tempo para se romper), mostrando uma tixotropia mais acentuada. Para partículas excessivamente grandes, a estrutura interna que causaria a estabilização da estrutura passa a ser insuficiente, levando à conseqüente redução da tixotropia do sistema, ou até mesmo a sedimentação das partículas grandes.

Na Figura 5.17 são apresentadas as curvas de escoamento dos ensaios estacionários realizados após a eliminação da tixotropia, em que pode ser observado o efeito dos diferentes tamanhos de partículas na viscosidade da polpa de jabuticaba.

Até as polpas reconstituídas com partículas de 550 μm, pode-se observar claramente uma tendência no aumento da viscosidade do sistema com o aumento do tamanho da partícula. Em relação às polpas com partículas de 655 e 855 μm, o efeito de deslizamento é claramente observado, uma vez que acima de 550 μm é observada uma brusca redução da viscosidade, sendo próxima a das soluções com partículas de 200 μm. Segundo Barnes (1995), o efeito de deslizamento pode ser favorecido pela gravidade em sistemas que apresentam tendência à sedimentação, como é o caso de suspensões. Com base na lei de Stokes (equação 3.2), é possível observar que a velocidade terminal de uma partícula somente leva em consideração a sua densidade e diâmetro, além de propriedades da fase contínua que são as mesmas para todas as polpas reconstituídas.

Considerando que todas as partículas suspensas na polpa de jabuticaba apresentam a mesma densidade, o diâmetro se torna fundamental para determinar a velocidade de sedimentação das partículas. Desta forma, partículas maiores tendem a sedimentar mais facilmente. Assim, é provável que, a diâmetros superiores a 550 μm, a velocidade terminal das partículas seja suficientemente elevada, de maneira que durante o tempo de duração do ensaio houve sedimentação de boa parte das partículas.

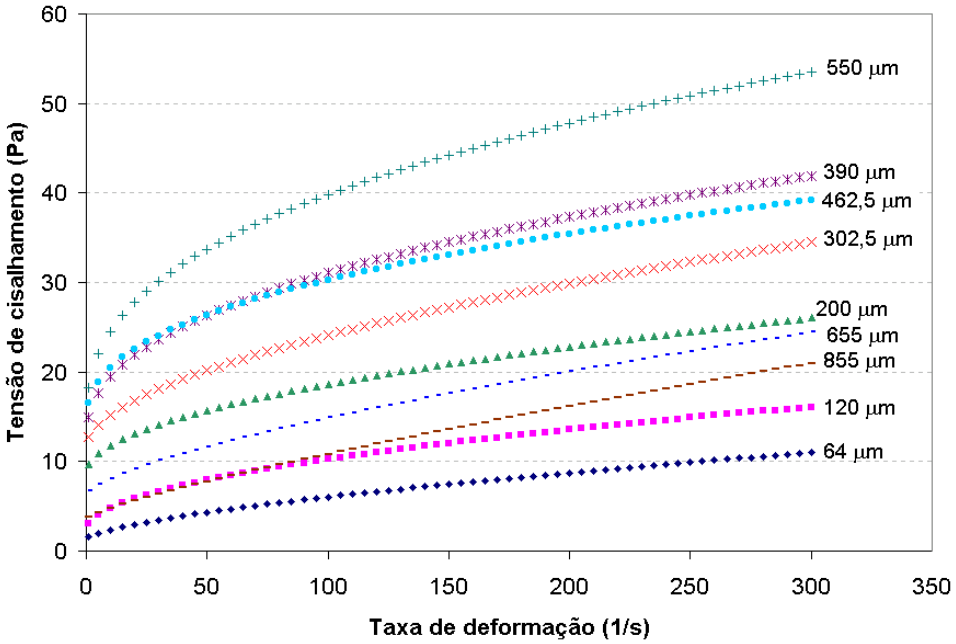

Figura 5.17 – Curvas de escoamento das amostras reconstituídas com as diferentes frações de tamanho de partículas.

Quando comparados à curva de escoamento obtida para a polpa integral de jabuticaba (Figura 5.6), observa-se que todas as amostras reconstituídas apresentaram viscosidade superior à da polpa integral de jabuticaba. De acordo com Servais et al. (2002) a alteração na distribuição do tamanho de partículas de monomodal para bimodal ou aumento da polidispersão (caso da polpa integral) pode reduzir drasticamente a viscosidade do sistema.

Assim como observado na polpa integral de jabuticaba, as polpas reconstituídas com as diferentes frações de partículas apresentam comportamento pseudoplástico, com tensão residual, com bom ajuste ao modelo de Herschel-Bulkley (HB). Desta forma, a Tabela 5.6 apresenta os parâmetros do modelo obtidos para as diferentes amostras, onde

se observa que, até 550 μm, a medida que o tamanho das partículas aumenta, há uma tendência de aumento na tensão residual e no índice de consistência, enquanto que o índice de escoamento tende a decrescer.

Tabela 5.6 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley ajustados para as amostras reconstituídas com as diferentes frações de partículas.

Abertura da peneira (μm)	Tamanho médio das partículas retidas em cada peneira (μm)	σ_0 (Pa)	k ($Pa.s^n$)	n	R^2
38	64	1,343	0,228	0,656	0,996
90	120	2,236	0,805	0,499	0,987
150	200	8,792	0,929	0,512	0,961
250	302,5	11,714	0,967	0,554	0,912
355	390	12,174	2,802	0,414	0,959
425	462,5	13,932	2,626	0,397	0,927
500	550	13,840	4,379	0,387	0,968
600	655	6,375	0,363	0,685	0,932
710	855	3,649	0,179	0,802	0,950

Em modelos não-Newtonianos, os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo HB podem ser relacionados a diferentes aspectos da distribuição do tamanho de partículas, como fração máxima de empacotamento e quantidade de partículas grandes e pequenas e interações entre elas, entre outros (Servais et al., 2002). A tensão residual e viscosidade aparente de uma suspensão de partículas celulares são fortemente afetadas por fatores como volume, forma e irregularidade das partículas. Em sistemas concentrados nos quais as partículas estariam em contato umas com as outras, parâmetros do comportamento reológico como η_{ap} e σ_0 também dependem fortemente da deformabilidade das partículas (Steeneken, 1989). Resultados similares foram encontrados por den Ouden & van Vliet (1997) em trabalho com polpa de tomate, com um valor máximo de tensão residual e viscosidade aparente para frações retidas em peneiras com abertura de 180 μm. Segundo os autores, frações com partículas de tamanho maior a este valor apresentaram uma queda brusca na viscosidade e na tensão residual, provavelmente devido à diferente origem das partículas de diferentes tamanhos (casca, semente, parênquima celular...).

Desta forma, na Figura 5.18 pode ser observado que o comportamento da tensão residual aumentou com o aumento do tamanho das partículas da amostra, obedecendo ao modelo logarítmico, enquanto que viscosidade aparente seguiu um modelo linear em função dos diferentes tamanhos das partículas, quando inferiores a 550 μm (Tabela 5.7). A diferença de tamanho de partícula que apresenta um valor máximo de tensão residual entre este trabalho e o de den Ouden& van Vliet (1997) pode ser atribuída às diferentes composições dos frutos estudados.

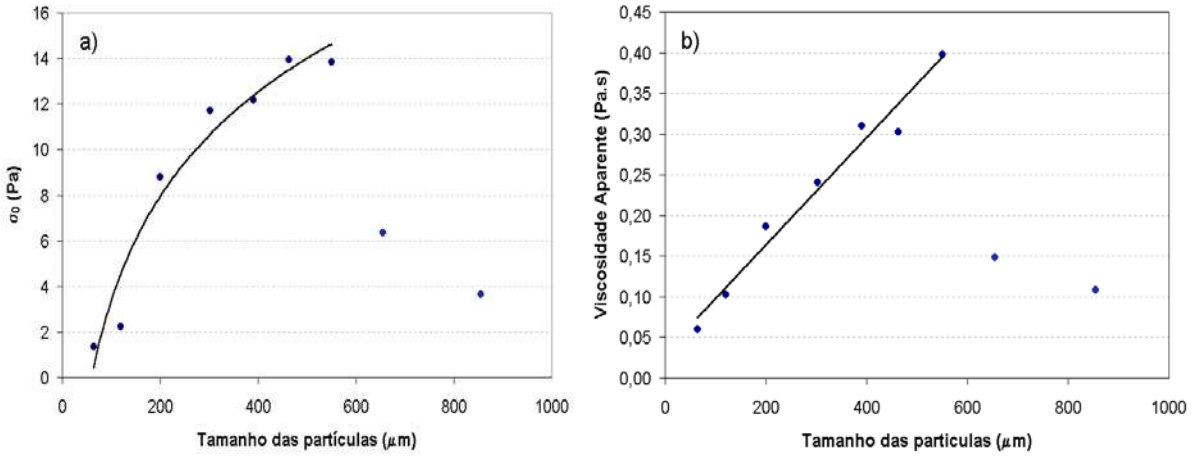

Figura 5.18 – (a) Tensão residual e (b) viscosidade aparente a $100s^{-1}$ em função dos diferentes tamanhos de partículas.

Tabela 5.7 – Ajuste da tensão residual e viscosidade aparente em função do tamanho da partícula (de 64 a 550 μm)

Modelos	R^2
σ_o = 6,6151*ln(Tamanho da Partícula) - 27,112	0,9472
η_{ap} ($100s^{-1}$) = 0,0007*Tamanho da Partícula + 0,0322	0,9713

Poslinski et al (1988) demonstraram que a tensão residual (σ_0) e o índice de consistência (k) de uma suspensão também poderiam ser calculados através da equação de Maaron & Pierce (equação 3.13), uma vez que estes dois parâmetros também dependem da fração máxima de empacotamento. Assim, substituindo os valores de tensão residual na equação 3.13, foi possível determinar a fração máxima de

empacotamento (ϕ_m) das suspensões constituídas de partículas de diferentes tamanhos (Tabela 5.8).

Tabela 5.8 – Comportamento da fração máxima de empacotamento (ϕ_m) das amostras reconstituídas em função dos diferentes tamanhos de partículas.

Abertura da peneira (μm)	Tamanho das partículas retidas em cada peneira (μm)	ϕ_m
38	64	1,58
90	120	0,66
150	200	0,33
250	302,5	0,31
355	390	0,30
425	462,5	0,30
500	550	0,30
600	655	0,36
710	855	0,46

Pelos resultados apresentados na Tabela 5.8, as partículas de 38 μm apresentaram valor de ϕ_m maior que a unidade. Este valor enganoso pode ser atribuído ao pequeno tamanho destas partículas, que passam a fazer parte da fase contínua da solução, deixando de se comportar como partículas em suspensão.

A medida que as partículas aumentam de tamanho, a sua fração máxima de empacotamento tende a diminuir até cerca de 0,3, uma vez que a densidade aparente das partículas grandes é menor. Da mesma forma que foi observado no comportamento de escoamento (curvas de escoamento, viscosidade aparente e tensão residual), as amostras reconstituídas com as partículas de 655 e 855 μm, não obedeceram a tendência observada para as demais amostras, devido à provável sedimentação destas partículas de maior diâmetro.

5.3.2 Ensaios oscilatórios

5.3.2.1 Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear

Em pequenas amplitudes de tensão, as suspensões encontram-se na região de viscoelasticidade linear, sendo os parâmetros reológicos (G' e G") independentes da tensão aplicada. A tensão máxima, acima da qual o fluido passa a ter caráter predominantemente viscoso, é denominada limite de linearidade (σ_{0lim}). Como será apresentado no Item 5.2.3, este parâmetro está relacionado à tensão residual da amostra.

Na Figura 5.19, pode-se avaliar o comportamento de σ_{0lim} em função dos diferentes tamanhos de partículas das amostras. Assim, observa-se que o intervalo de viscoelasticidade linear (determinado pelo limite de linearidade) aumenta linearmente com o aumento do tamanho das partículas da amostra. Estudando o comportamento de suspensões estabilizadas polimericamente, Frith et al. (1990) observaram um comportamento oposto ao da polpa de jabuticaba, uma vez que o limite de linearidade diminuiu com o aumento do tamanho das partículas. Esses resultados indicam que em condições de repouso, as polpas de jabuticaba reconstituídas mostram uma rede mais forte a medida que o tamanho das partículas aumenta.

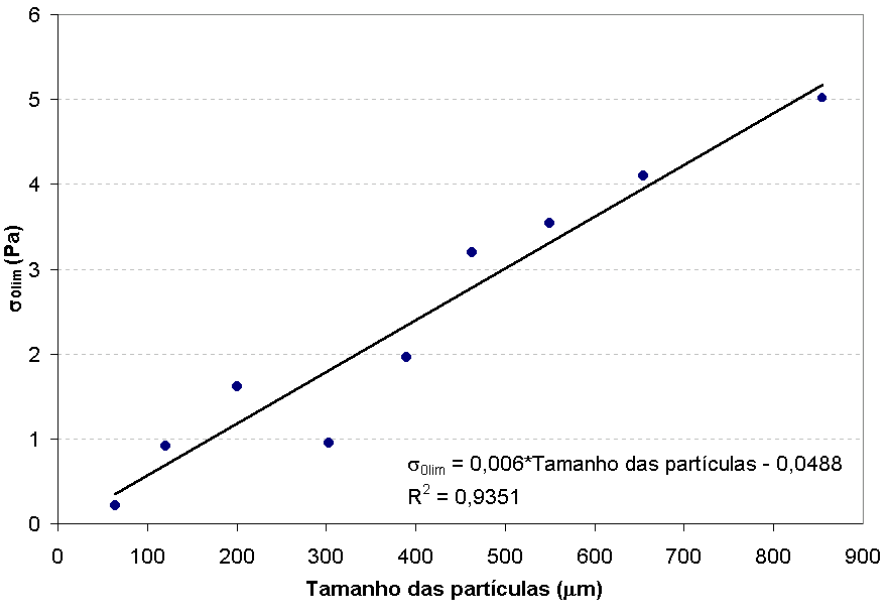

Figura 5.19 – Comportamento de σ_{0lim} em função do tamanho das partículas das amostras.

É importante observar que, as amostras constituídas com as partículas de maior tamanho (655 e 855 μm) seguiram o comportamento observado para as amostras de partículas menores, o que não aconteceu nos ensaios em estado estacionário (Item 5.2.1). Como já discutido anteriormente, a estrutura interna, das amostras constituídas de partículas excessivamente grandes não foi suficientemente forte para manter a estabilização do sistema durante o cisalhamento, levando à conseqüente sedimentação destas partículas nos ensaios a altas taxas de deformação. Sendo assim, a utilização de baixas taxas de deformação permite a realização das análises das amostras com uma mínima perturbação da sua estrutura, de modo a possibilitar o estudo de parâmetros que não são observados em ensaios de escoamento.

5.3.2.2 Varredura de freqüência

Ensaios de varredura de freqüência foram realizados nas amostras compostas com partículas de diferentes tamanhos, dentro do intervalo de viscoelasticidade linear.

Assim como observado para a polpa integral de jabuticaba, uma pequena dependência dos valores de G' e G" com a freqüência foi notada para as amostras reconstituídas em todas as condições de tamanhos de partículas. Em todos os casos, os valores do módulo de armazenamento foram superiores aos de dissipação (G'>G"), caracterizando o comportamento predominantemente elástico das amostras. Para as amostras constituídas com partículas de 64 a 302,5 μm, a relação G'/G" foi sempre menor que 10, caracterizando o comportamento de gel fraco, tal como observado para a polpa integral (Item 5.1.3.3.2). No entanto, para as amostras constituídas com as partículas maiores, a relação G'/G" oscilou em torno de 10, na faixa de freqüência estudada, indicando um comportamento intermediário entre gel fraco e forte destas amostras.

Entre as equações fenomenológicas adequadas para correlacionar dados experimentais de soluções concentradas e géis, o modelo de Maxwell generalizado é o mais simples do ponto de vista matemático e conceitual. As quantidades viscoelásticas que caracterizam a resposta de um material sob condições de escoamento oscilatório e a dependência de G' e G" com a freqüência podem ser expressas como a soma das contribuições individuais dos elementos de Maxwell (Ferry, 1980). Assim, através da resolução simultânea das equações 3.9 e 3.10, os parâmetros do modelo de Maxwell generalizado, com quatro elementos, foram determinados para as amostras de polpa de jabuticaba constituídas com diferentes tamanhos de partículas.

O modelo de Maxwell generalizado ajustado aos pontos experimentais é apresentado nas Figuras 5.20 e 5.21, apresentando boa correlação entre os valores preditos (linhas contínuas) e observados.

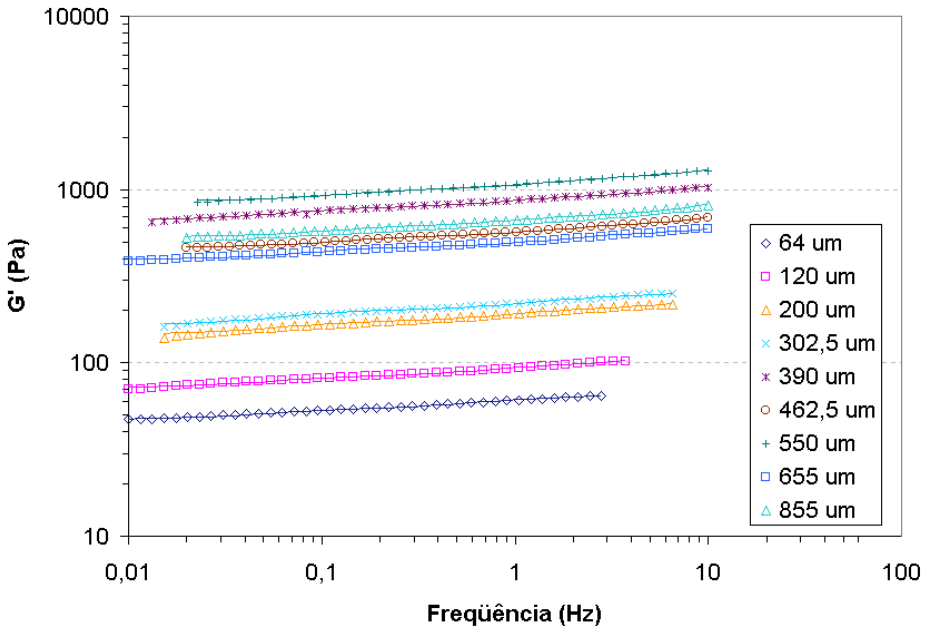

Figura 5.20 – Comportamento do módulo de armazenamento (G') das polpas de jabuticaba reconstituídas em função da freqüência. Linhas contínuas: dados preditos pelo modelo de Maxwell.

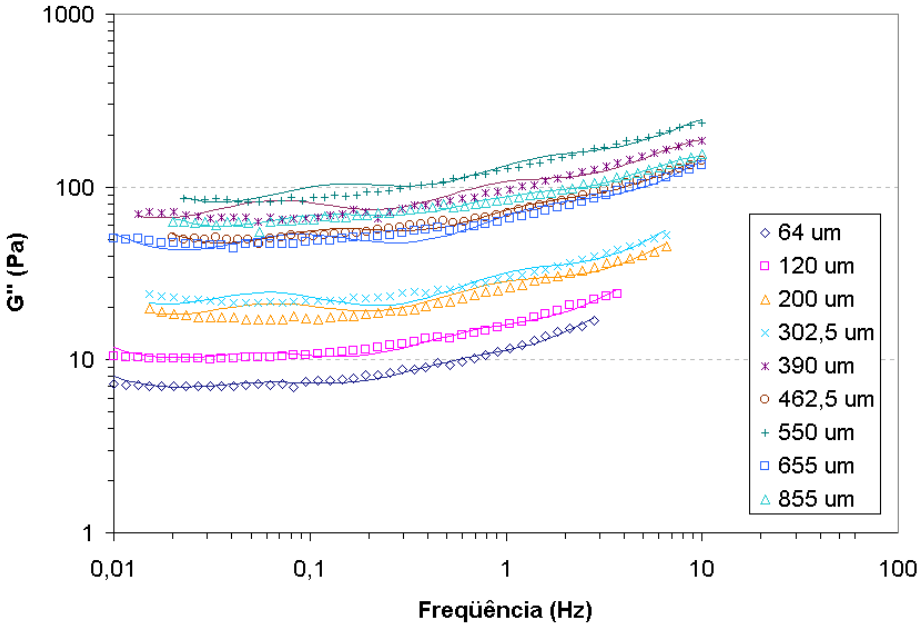

Figura 5.21 – Comportamento do módulo de dissipação (G") das polpas de jabuticaba reconstituídas em função da freqüência. Linhas contínuas: dados preditos pelo modelo de Maxwell.

Os parâmetros ajustados com o modelo de Maxwell generalizado (módulos de relaxação (G_j) e tempos de relaxação (λ_j)) podem ser observados na Tabela 5.9. É possível observar que G_0 aumenta com o aumento do tamanho das partículas, seguindo uma função logarítmica (Figura 5.22), indicando caráter mais elástico para as amostras constituídas de partículas de maior tamanho.

Tabela 5.9 – Valores de G_j e λ_j ajustados pelo modelo de Maxwell para as amostras constituídas com partículas de diferentes tamanhos.

Tamanho das partículas (μm)	G_0	G_1	λ_1	G_2	λ_2	G_3	λ_3	G_4	λ_4	R^2 (G')	R^2 (G")
64	1,57	50,19	1001,16	6,85	15,99	9,03	1,61	122,47	0,04	0,993	0,979
120	2,60	68,79	1233,16	12,53	19,61	14,63	1,52	66,10	0,09	0,990	0,964
200	2,95	160,44	1167,62	27,15	14,85	36,18	0,86	283,89	0,03	0,988	0,970
302,5	3,49	114,29	976,32	24,98	20,31	29,79	1,34	217,59	0,04	0,992	0,956
390	4,00	688,43	850,56	107,02	9,73	136,29	0,72	405,99	0,05	0,996	0,976
462,5	4,69	457,79	840,48	76,70	7,90	90,00	0,67	279,63	0,06	0,997	0,986
550	4,20	845,94	940,11	148,06	12,40	188,39	0,85	493,53	0,06	0,995	0,973
655	5,13	223,89	1146,95	65,92	99,91	61,32	1,86	558,16	0,04	0,976	0,910
855	5,22	514,07	701,32	85,56	11,29	100,51	1,07	260,92	0,09	0,998	0,983

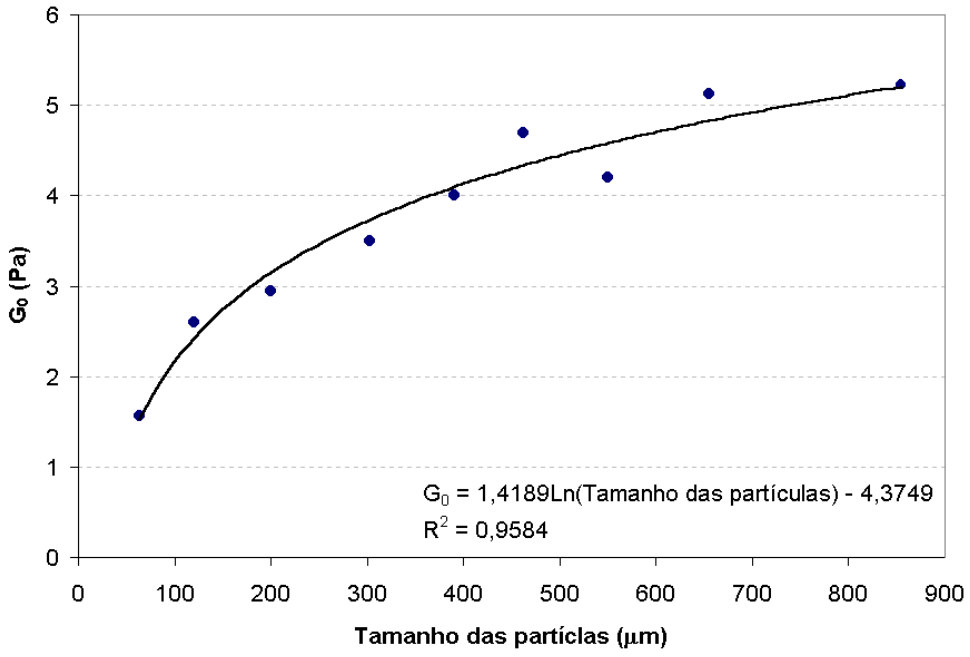

Figura 5.22 – Comportamento de G_0 em função do tamanho das partículas das amostras.

O tempo de relaxação pode ser relacionado com o tempo que uma macromolécula demora a se "acomodar" (rearranjar), quando deformada. De uma maneira geral λ_1 manteve-se em torno de 1000 s, não sendo observada qualquer tendência dos tempos de relaxação das amostras de polpa de jabuticaba em função dos diferentes tamanhos das partículas.

Na Figura 5.23 pode ser observado o comportamento de tan δ em função da freqüência, para as amostras constituídas com as partículas de diferentes tamanhos. De uma maneira geral, nota-se que tan δ tende a aumentar com o aumento da freqüência aplicada. As amostras constituídas de partículas menores (64 e 120 μm), se destacam por apresentarem um maior ângulo de fase, quando comparadas às outras amostras, indicando um comportamento mais líquido/viscoso. Estes resultados corroboram com os obtidos a partir dos ensaios em estado estacionário, que mostraram que as amostras constituídas com partículas de menor tamanho possuem menor viscosidade.

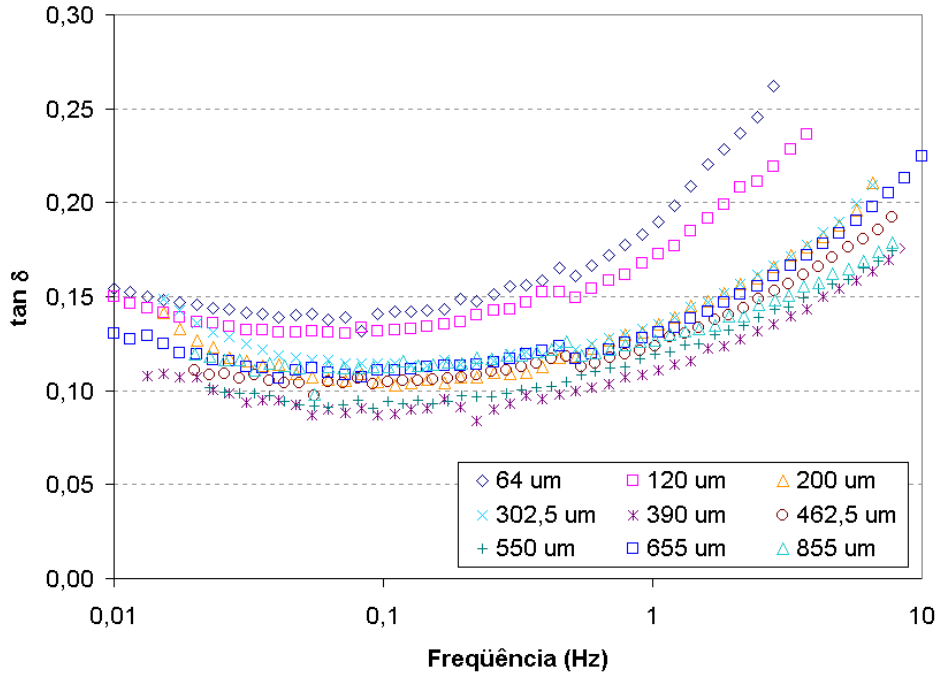

Figura 5.23 – Comportamento do ângulo de fase (tan δ) das polpas de jabuticaba reconstituídas em função da freqüência das amostras com diferentes tamanhos de partículas.

5.3.3 Tensão residual

Como já apresentado na seção 3.3.3, há diversas maneiras de se avaliar a tensão residual de um fluido. Neste trabalho, a determinação da tensão residual das amostras da polpa de jabuticaba constituídas com partículas de diferentes tamanhos foi avaliada por diferentes métodos:

(1) Curva de tensão *versus* taxa de deformação, extrapolada à taxa igual a zero (Figura 5.24);

(2) Curva de viscosidade aparente *versus* tensão de cisalhamento extrapolada à viscosidade infinita (Figura 5.25);

(3) Queda do platô do módulo de armazenamento (G') em função da tensão, em testes oscilatórios (Figura 5.26).

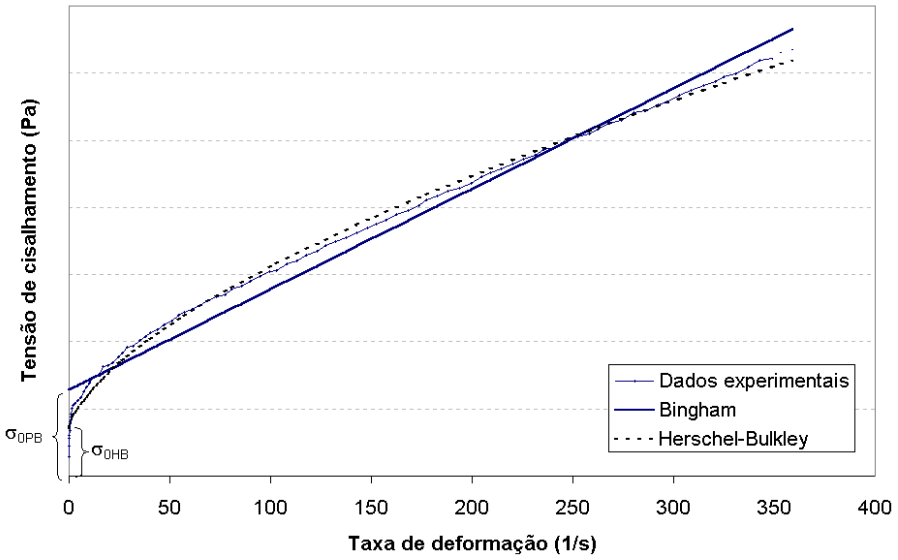

Figura 5.24 – Determinação da tensão residual através da extrapolação da curva de tensão *versus* taxa de deformação. σ_{0PB} = tensão residual ajustada pelo modelo Plástico de Bingham, σ_{0HB} = tensão residual ajustada pelo Herschel-Bulkley.

Como pode ser observado na Figura 5.24, o ajuste de diferentes modelos à curva de escoamento leva a diferentes valores de tensão residual. Segundo Ofoli et al. (1987), a determinação de σ_o por extrapolação da curva tensão *versus* taxa de deformação pode ser fortemente influenciada pelo modelo reológico utilizado assim como pela faixa de taxa de deformação utilizada para representar os dados.

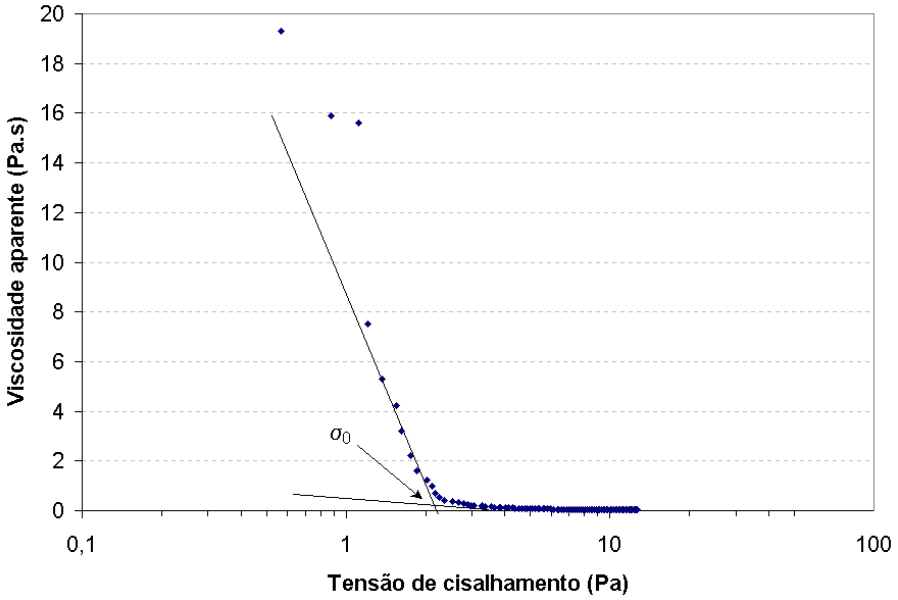

Figura 5.25 – Determinação da tensão residual através da curva de viscosidade aparente *versus* tensão de cisalhamento, extrapolada à viscosidade infinita

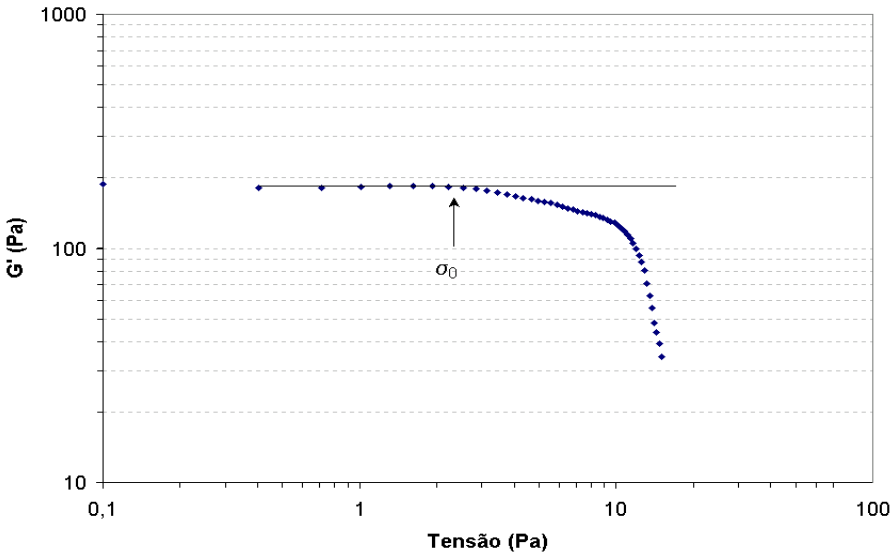

Figura 5.26 – Determinação da tensão residual através da queda do platô do módulo de armazenamento (G') em função da tensão.

O comportamento da tensão residual determinada pelos diferentes métodos em função dos diâmetros das partículas pode ser observado na Figura 5.27. Uma vez que o

modelo de Herschel-Bulkley apresentou melhor ajuste às curvas de escoamento (item 5.2.1.2), a tensão residual determinada pela extrapolação da curva de σ - $\dot{\gamma}$ foi definida com base neste modelo.

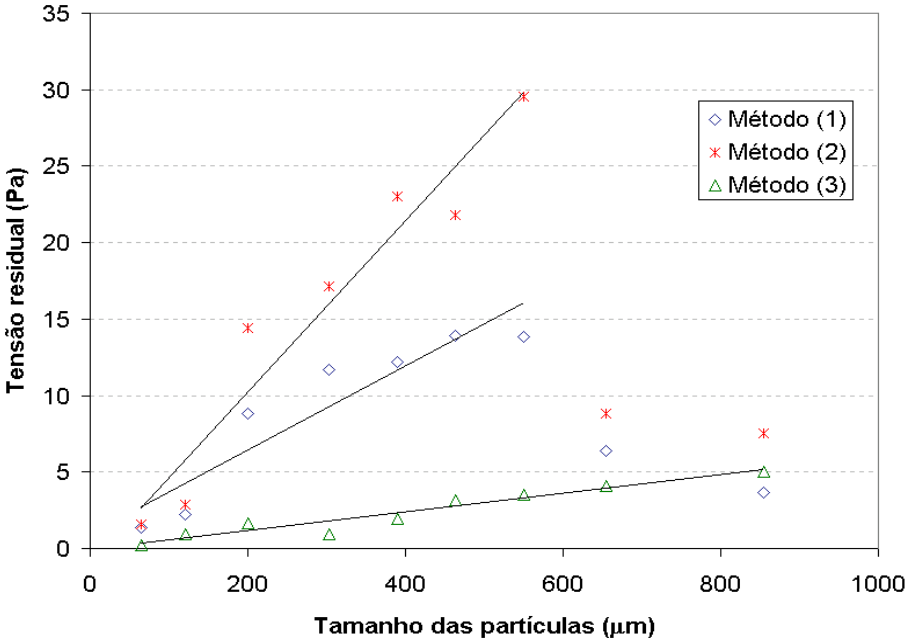

Figura 5.27 – Comparação dos valores de tensão residual determinados por diferentes métodos em função do tamanho das partículas

Comparando os diferentes métodos de determinação de σ_0, é possível observar que os valores de tensão residual determinados pelo método oscilatório foram bastante baixos, quando comparados com os outros métodos. Segundo Cheng (1986), há dois tipos de tensão residual: a tensão residual determinada em um sistema "não perturbado" através de ensaios a baixas deformações (oscilatórios) (tensão residual estática - σ_{0s}); e a determinada em um sistema com estrutura perturbada, freqüentemente determinada por extrapolação da curva de escoamento (tensão residual dinâmica-σ_{0d}). Considerando que a tensão residual estática é determinada pela combinação de uma estrutura mais frágil, facilmente destruída pelo cisalhamento, com uma estrutura mais resistente a taxas de deformação (associada à σ_{0d}), era de se esperar que os valores de tensão residual determinados através dos ensaios oscilatórios fossem superiores aos provenientes dos ensaios de escoamento em estado estacionário. No entanto, segundo Huang et al (2004), o escoamento a uma determinada taxa de deformação pode gerar uma instabilidade no

sistema, levando ao rompimento da estrutura ordenada das partículas grandes, que se aglomeram, resultando em um aumento da viscosidade. Sendo assim, as taxas de deformação utilizadas nos ensaios oscilatórios não foram suficientemente grandes para romper esta estrutura ordenada e provocar este fortalecimento de estrutura. Também deve-se enfatizar que a determinação através das curvas de escoamento equivale a valores extrapolados, que podem estar superestimados, enquanto que os ensaios oscilatórios permitem verificar o exato ponto no qual o caráter viscoso começa a predominar.

6 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitaram o conhecimento do comportamento reológico em estado estacionário e oscilatório da polpa de jabuticaba, e da maneira que este foi influenciado quando reconstituído por partículas de diferentes tamanhos. Assim, foi possível concluir que

- A polpa de jabuticaba integral possui comportamento pseudoplástico com tensão residual, com bom ajuste do modelo de Herschel-Bulkley. O aumento da temperatura levou à redução da viscosidade aparente (η_{ap}) e do índice de consistência (k), obedecendo ao modelo de Arrhenius. Os espectros mecânicos da polpa de jabuticaba mostram comportamento característico de gel fraco, com pouca dependência dos módulos de armazenamento e dissipação (G' e G") com a freqüência.

- As polpas reconstituídas com as frações de diferentes tamanhos de partículas apresentaram aumento da viscosidade, da tensão residual e do limite de linearidade com o aumento do tamanho das partículas do sistema. Nos ensaios em estado oscilatório, foi observado o comportamento de gel fraco para as amostras com partículas de 64 a 302,5 μm, enquanto que as amostras constituídas de partículas de maior diâmetro apresentaram comportamento intermediário entre gel fraco e forte.

- O ajuste dos ensaios de varredura de freqüência ao modelo de Maxwell permitiu verificar que o aumento do tamanho das partículas levou ao aumento de G_0 seguindo uma função logarítmica, mas não teve influência nos maiores tempos de relaxação do sistema, que se mantiveram em torno de 1000 s.

- De uma maneira geral, a determinação da tensão residual por extrapolação da curva de escoamento à viscosidade infinita resultou em maiores valores de σ_0 que os obtidos pela extrapolação à taxa de deformação igual a zero, que por sua vez foram superiores aos valores determinados pelo limite de linearidade obtido através dos ensaios a baixas deformações (ensaios oscilatórios). No entanto, uma queda brusca nos valores de tensão residual obtidos a partir dos ensaios a altas deformações foi observada para as suspensões constituídas com as maiores

partículas (655 e 855 μm), o que foi atribuído ao efeito de sedimentação que é mais acentuado em partículas de maior tamanho. Tal queda de σ_0 não foi observada nos ensaios oscilatórios uma vez que as baixas taxas de deformação aplicadas à suspensão neste tipo de ensaio não levam à desestabilização do sistema, permitindo melhor manutenção da sua estrutura. Assim, o estudo das características reológicas a baixas taxas de deformação em complementação aos ensaios de escoamento (associados diretamente a condições de processos) se torna essencial para o entendimento do comportamento da estrutura da polpa de jabuticaba durante o processamento, além de ser essencial para avaliar a vida-de-prateleira de suspensões.

7 Referências

AHMED, J. Rheological behaviour and colour changes of ginger paste during storage. **International Journal of Food Science and Technology***,* v.39, p.325–330, 2004.

ALEXANDRE, D. **Conservação da polpa de açaí através da tecnologia de obstáculos e caracterização reológica.** Campinas, 2002. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ALVAREZ, M. D.; FERNÁNDEZ, C.; CANET, W. Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures. **European Food Research Technology**, v.218, p.544-553, 2004.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V; IBARZ, A.; PELEG, M. Propiedades reologicas de alimentos fluidos. Revision. **Alimentaria**, n. 241, p.39-49, 1993.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to Rheology.** Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989. 199p.

BARNES, H. A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.56, n.6, p.221-251, 1995.

BARNES, H.A. The yield stress – a review or 'παντα ρει' – everything flows?. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics***,*v.81**,** p.133-178, 1999.

BARROS, R.S.; FINGER, F.L.; MAGALHÃES, M.M. Changes in non-structural carbohydrates in developing fruit of *Myrciaria jaboticaba*. **Scientia Horticulturae**, v.66, p. 209-215, 1996.

BHATTACHARYA, S. Yield stress and time-dependent rheological properties of mango pulp. **Journal of Food Science**, v.64, p.1029-1033, 1999.

CARNEIRO, F.R.B.D. Conservação de Polpa de Açaí por Métodos Combinados. Campinas, 2000. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

CEPEDA, E.; HERMOSA, M.; LLORENS, F.; VILLARÁN, M. C. Rheological behaviour of blueberry cloudy juice (*Vaccinium corymbosum L.*). **International Journal of Food Science and Technology**, n.37, p.271-276, 2002.

CHAMBERLAIN, E. K.; RAO, M. A. Effect of concentration on rheological properties of acid-hydrolyzed amylopectin solutions. **Food Hydrocolloids**, v.14, p.163-171, 2000.

CHANG, C. & POWELL, R.L. Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions. **Journal Rheology**, v.38, p.85-98, 1994.

CHENG, D. C. H. Yield stress: a time-dependent property and how to measure it. **Rheologica Acta**, v.25, p.542-554, 1986.

CHOI, Y. H.; YOO, B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p. 801-805, 2004.

CITERNE, G.P.; CARREAU, P. J.; MOAN, M. Rheological properties of peanut butter. **Rheologica Acta**. V.40, p.86-96, 2001.

DAVIS, S. S. Rheological properties of semi-solid foodstuffs. **Journal Texture Studies**, v.4, p.15-40, 1973.

DICKIE, A. M.; KOKINI, J. L. An improved model for thickness from non-Newtonian fluid mechanics in the mouth. **Journal of Food Science**, v.48, p.57-61, 65, 1983.

den OUDEN, F. W. C. & van VLIET, T. Particle size distribution in tomato concentrate and effects on rheological properties. **Journal of Food Science**, v.62, 565-567, 1997.

EMBRAPA. Fruticultura_OLD. Disponível em: http://www21.sede.embrapa.br/linhas_de_acao/alimentos/fruticultura/fruticultura_OLD/mostra_documento. Acesso em 07/01/2005.

FASINA, O. O.; WALTER JR, W. M.; FLEMING, H. P.; SIMUNOVIC, N. Viscoelastic properties of restructured sweetpotato puree. **International Journal of Food Science and Technology**, v.38, p.421–425, 2003.

FERGUSON, J.; KEMBLOWSKI, Z. (1991). **Applied fluid rheology.** New York: Elsevier Applied Science. 323p.

FERRY, J.D. **Viscoelastic properties of polymers.** 3.ed., New York. John Wiley&Sons, 1980. 641p.

FREITAS, I. C. **Estudo das interações entre biopolímeros e polpas de frutas tropicais em cisalhamento estacionário e oscilatório.** Campinas, 2002. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

FRITH, W. J.; STRIVENS, T. A.; MEWIN, J. Dynamic mechanical properties of polymerically stabilized dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.139, p.55-62, 1990.

GENOVESE, D. B. & LOZANO, J. E. Particle size determination of food suspensions: application to cloudy apple juice. **Journal of Food Process Engineering**, v.23, p.437-352, 2000.

GIBOREAU, A., CUVELIER, G. & LAUNAY, B. Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. **Journal of Texture Studies**, v.25, p.119-137, 1994.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; IBARZ-RIBAS, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Rheology of peach dietary fibre suspensions. **Journal of Food Engineering**, v.39, n.1, p.91-99, 1999.

GUNJAL, B. B.; WAGHMARE, N. J. Flow characteristics of pulp, juice and nectar of “Baneshan” and “Neelum” mangoes. **Journal of Food Science and Technolohy India**, v.24, p.20-23, 1987.

HUANG, Q.; LI, W.; GU, M.; CHEN, P.; ZHANG, H.; JIN, Y. Effect of blend ratio on rheological properties of aqueous SiC suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p. 2157-2161, 2004.

LUCKHAM, P. F.; UKEJE, M. A. Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.220, p.347-356, 1999.

MAARON, S. H.; PIERCE, P. E. Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles. **Journal of Colloid Science**, v.11, p.80, 1956.

MAGALHÃES, M. M.; BARROS, R. S.; FINGER, F. L. Changes in structural carbohydrates in developing fruit of *Myrciaria jaboticaba*. **Scientia Horticulturae**, v.66, p.17-22, 1996.

MISSAIRE, F.; QIU, C.G.; RAO, M.A. Yield stress of structured and unstructured food suspensions. (Research Note). **Journal of Texture Studies**, v.21, p.479-490, 1990.

MOTA, W. F.; SALOMÃO, L. C. C.; PEREIRA, M. C. T.; CECON, P. R. Influência do tratamento pós-colheita com cálcio na conservação de jabuticabas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.24, p.49-52, 2002.

OFOLI, R. Y.; MORGAN, R. G.; STEFFE, J. F. A generalized rheological model for inelastic fluid foods. **Journal of Texture Studies**, v.18, p.213-230, 1987.

PAL, R. Slippage during the flow of emulsions in rheometers. **Colloids and Surfaces**, v.162, p.55-66, 2000.

PEREIRA, M. **Propagação via estacas apicais, caracterização morfológica e molecular de jabuticabeiras (*Myrciaria spp*).** Piracicaba, 2003. Tese (Doutor em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

PIGNON, F.; MAGNIN, A.; PIAU, J. Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences. **Journal of Rheology**, v.40, n.4, p.573-587, 1996.

POSLINSKI, A. J.; RYAN, M. E.; GUPTA, R.K.; SESHADRI, S.G.; FRECHETTE, F.J. Rheological behavior of filled polymeric systems: 1. Yield stress and shear-thinning effects. **Journal of Rheology**, v.32, p.703-735, 1988.

QIU, C. G.; RAO, M. A. Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce. **Journal of Food Science**, v.53, p.1165-1170, 1988.

RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. **Boletim técnico Petrobrás**, v.42, p.72-76, 1999.

RANGANNA, S. **Manual of analysis of fruit and vegetable products**. New Dehi:Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 1977. 634p.

RAO, K. L.; EIPESON, P. N. S.; RAO, M. V.; PATWARDHAN, M. V.; RAMANATHAN, P. K. Rheological properties of mango pulp and concentrate. **Journal of Food Science and Technology India**, v.22, p.30-33, 1985.

RAO, M.A. Rheology of liquids foods – A Review. **Journal of Texture Studies**, v.8, p.135-168, 1977.

RAO, M. A. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Maryland: Aspen Publishers Inc., 1999. 433p.

RAO, M.A.; COOLEY, H.J. Rheological behavior of tomato pastes in steady and dynami shear. **Journal of Texture Studies**, v.23, p.415-425, 1992.

RAO, M. A.; STEFFE, J. F. (1992). **Viscoelastic Properties of Foods.** New York: Elsevier Applied Science, 1992. 441p.

SÁNCHEZ, M. C.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C.; CIRUELOS, A.; LATORRE, A. Influence of processing on rheological properties of tomato paste. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.82, p.990-997, 2002.

SARAVACOS, G.D. Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. **Journal of Food Science**, v.35, p.122-125, 1970.

SARAVACOS, G.D. & KOSTAROPOULOS, A.E. Transport properties in processing of fruits and vegetables. **Food Technology**, v.49, p.99-105, 1995.

SERVAIS, C.; JONES, R.; ROBERTS, The influence of particle size distribution on the processing of food. **Journal of Food Engineering**, v.51, p.201-208, 2002.

SHARMA, S. K.; LeMAGUER, M.; LIPTAY, A.; POYSA, V. Effect of composition on the rheological properties of tomato thin pulp. **Food Research International**, v.29, p.175-179, 1996.

STEENEKEN, P. A. M. Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v.11, p.23-42, 1989.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering.** Michigan: Freeman Press, 2ª ed, 1996. 418p.

TANGLERTPAIBUL, T.; RAO, M. A. Rheological properties of tomato concentrates as affected by particle size and methods of concentration. **Journal of Food Science**, v.52, p.141-145, 1987.

TODA FRUTA. Jabuticaba. Disponível em: http://www.todafruta.com.br/. Acesso em 04/02/2005.

VALENCIA, C.; SÁNCHEZ, M. C.; CIRUELOS, A.; LATORRE, A.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C. Linear voscoelaticity of tomate sauce products: influence of previous tomato paste processing. **European Food Research Technology**, v.214, p.394-399, 2002.

VITALI, A.A. & RAO, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Science**, v.49, p.882-888, 1984.

YZIQUEL, F.; CARREAU P. J.; TANGUY, P. A. Non-linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions. **Rheologica Acta**, v.38, p.14-25, 1999.