



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Departamento de Engenharia de Alimentos

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM
CISALHAMENTO ESTACIONÁRIO E OSCILATÓRIO
DE SUSPENSÕES DE AMIDO DE AMARANTO
(*Amaranthus cruentus*)**

Noé Benjamín Pampa Quispe
Engenheiro em indústrias alimentarias

Prof^a. Dr^a. Florencia C. Menegalli
Orientadora

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Noé Benjamín Pampa Quispe** aprovada pela Comissão Julgadora em 25 de fevereiro de 2003.

Campinas, 25 de fevereiro de 2003.

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
Presidente da Banca

Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**.

Campinas – São Paulo
Janeiro, 2003

i

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Florencia C. Menegalli
ORIENTADORA - DTA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Cesar Ciacco
MEMBRO – DTA/FEA/UNICAMP



Profa. Dra. Rosiane Lopez da Cunha
MEMBRO – DEA/FEA/UNICAMP



Profa. Dra. Izabel Cristina Freitas
MEMBRO – FEB/FEF

AGRADECIMENTOS

A Deus fonte de toda sabedoria

Á Prof^ª. Dr^a Florencia C. Menegalli pela orientação, apoio, confiança e incentivo durante a realização deste trabalho.

Á banca examinadora, pela atenção, correção, sugestão e contribuições no sentido de melhorar a qualidade deste trabalho.

Aos Professores da DEA, principalmente à Prof. Dra. Miriam Dupas, Prof. Dra. Fernanda Murh, e à Prof. Dra. Rosiane Lopes da Cunha por todo o apoio, incentivo, compreensão e paciência.

Ao Prof. Dr. César Ciacco pelas sugestões e apoio neste trabalho.

Aos professores da DEA e DTA, que me incentivaram e contribuíram para meu crescimento acadêmico.

À Upeu: Dr. Walter M., Dr. Eleodoro R., Dr. Alfredo M., Dra. Leonor B., Msc. Julio P. pelos incentivos e apoio no início deste trabalho.

A minha família: meu pai Florentino, minha mãe Nieves/Venancia, meus irmãos(as): Nestor, Walter, Maria Elena, Newton, Elias, Maria e Yaquelin, aos meu sobrinho Edison e minha sobrinha katy, pelo incentivo e apoio moral nos momentos de grandes desafios impostos pela vida.

Ao Sr(a). Walter S. e Marcia, pelo apoio e ajuda nos momentos oportunos.

À Humberto, Milton, Eder, Anderson, Eliane, Marli, Selma, Inês, Cléria, Samara, Giselda, Sara; pela amizade e companheirismo no trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Engenharia de Processos de Alimentos DEA-FEA

Ao CAPES/PEC-PG: Pela concessão de bolsa de mestrado.

DEDICATORIA

*A minha querida esposa Marta Elena
por todo carinho, paciência, atenção,
companheirismo, compreensão, e amor.*

SUMÁRIO

NOMENCLATURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral.....	4
1.2 Objetivos Específicos.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 O Amido de Amaranto.....	6
2.1.1 Estrutura Molecular de Amido.....	7
2.1.2 Gelatinização de Amido.....	8
2.1.3 Geleificação de Amido.....	9
2.2 Termodinâmica de Sorção de Água.....	10
2.2.1 Isotermas de Sorção.....	10
2.2.1.1 Equação de GAB.....	11
2.2.1.2 Calor Isostérico de Sorção.....	12
2.3 Reologia de Fluidos e Géis.....	12
2.3.1 Reologia de Amido.....	13
2.3.2 Reologia em Estado Estacionário.....	15
2.3.3 Reologia em Estado Dinâmico.....	16
3.3.3.1 Viscoelasticidade Linear e Ensaios não Estacionários.....	16
3.3.3.2 Ensaios de Deformação Oscilatória.....	17
2.4 Modelos Constitutivos Reológicos.....	22
2.4.1 Fluidos Newtonianos.....	23
2.4.2 Fluidos Não-Newtonianos.....	23
2.4.2.1 Independentes do Tempo.....	23
2.4.2.2 Dependentes do Tempo.....	25
2.4.3 Fluidos Viscoelásticos.....	25
3. MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1 Matéria Prima.....	29
3.2 Métodos.....	29
3.2.1 Moagem Úmida do Grão de Amaranto.....	29
3.2.2 Análise Química do Amido.....	30
3.2.2.1 Determinação de Umidade.....	30
3.2.2.2 Determinação de Cinzas.....	30
3.2.2.3 Determinação de Proteínas.....	30
3.2.2.4 Determinação de Lipídios.....	30
3.2.2.5 Determinação de Fibra Bruta.....	30
3.2.2.6 Determinação de Amilose.....	30
3.2.3 Caracterização Física do Amido.....	31
3.2.3.1 Índice de Absorção de Água.....	31
3.2.3.2 Índice de Inchamento e Solubilidade.....	31
3.2.4 Medição das Isotermas de Sorção.....	31
3.2.4.1 Preparação das Amostras.....	31

3.2.4.2	Procedimento.....	31
3.2.4.3	Modelagem das Isotermas de Sorção.....	32
3.2.4.4	Estimação do Calor Isostérico de Sorção.....	32
3.2.5	Medidas Reologicas em Estado Estacionário e Dinâmico.....	32
3.2.5.1	Preparação das Amostras Gelatinizadas.....	33
3.2.5.2	Ensaio Estacionários.....	34
3.2.5.3	Viscoelasticidade Linear.....	34
3.2.5.4	Temperatura de Gelatinização.....	34
3.2.5.5	Cinética de Gelatinização.....	35
3.2.5.6	Caracterização dos Géis.....	35
3.2.6	Análise dos Dados.....	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Rendimento de Amido.....	37
4.2	Análise Química do Amido.....	37
4.3	Análise Física de Amido	38
4.3.1	Índice de Inchamento.....	38
4.3.2	Índice de Solubilidade.....	39
4.3.3	Índice de Absorção de Água.....	40
4.4	Isotermas de Sorção.....	40
4.4.1	Modelagem das Isotermas de Sorção.....	41
4.4.2	Cálculo de Calor Isostérico de Sorção.....	42
4.5	Ensaio de Escoamento em Estado Estacionário.....	43
4.5.1	Reogramas e Curvas de Viscosidade.....	43
4.5.2	Modelagem e Obtenção dos Parâmetros Reológicos.....	51
4.5.3	Correlação dos Parâmetros em Função da Temperatura e Concentração....	52
4.6	Ensaio Oscilatórios em Estado Dinâmico.....	56
4.6.1	Determinação do Intervalo de Viscoelasticidade Linear.....	56
4.6.2	Determinação de Temperatura de Gelatinização.....	58
4.6.3	Cinética de Gelatinização.....	60
4.6.4	Caracterização de Viscoelasticidade dos Géis.....	65
5.	CONCLUSÕES.....	70
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
	ANEXOS.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1:	Representação esquemática da amilose (a), e amilopectina (b).....	7
Figura 2.2:	Respostas de materiais viscosos, viscoelásticos e elásticos em um teste oscilatório.....	18
Figura 2.3:	Representação gráfica dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'').....	19
Figura 2.4:	Varreduras de tensão a frequência de oscilação constante.....	20
Figura 2.5:	Varreduras de frequência a tensão constante.....	21
Figura 2.6:	Espectro mecânico típico de sistemas poliméricos.....	21
Figura 2.7:	Diagrama esquemático do modelo de Maxwell.....	28
Figura 2.8:	Diagrama esquemático do modelo de Kelving-Voing.....	28
Figura 3.1:	Fluxograma para isolar amido de amaranto por moagem úmida.....	29
Figura 3.2:	Reômetro de tensão controlada da marca CarriMed CLS ² 500.....	33
Figura 3.3:	Equipamento para gelatinizar amido.....	34
Figura 4.1:	Curva de índice de inchamento de amido de amaranto e milho.....	38
Figura 4.2:	Curva de índice de solubilidade de amido de amaranto e milho.....	39
Figura 4.3:	Isotermas de sorção de amido de amaranto a 25, 40 e 50°C.....	41
Figura 4.4:	Calor isostérico de sorção de amido de amaranto a diferentes conteúdos de umidade.....	43
Figura 4.5:	Curvas de escoamento para amido de amaranto a concentração de 5% descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	45
Figura 4.6:	Curvas de escoamento para amido de amaranto a concentração de 10% descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	46
Figura 4.7:	Curvas de escoamento para amido de amaranto a concentração de 15% descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	47
Figura 4.8:	Curvas de escoamento para amido de amaranto a temperatura 30°C descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	48
Figura 4.9:	Viscosidade aparente para amido de amaranto a concentração de 5% descrita pelo modelo de Herschel- Bulkley.....	49
Figura 4.10 :	Viscosidade aparente para amido de amaranto a concentração de 10% descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	49
Figura 4.11 :	Viscosidade aparente para amido de amaranto a concentração de 15% descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	50
Figura 4.12 :	Viscosidade aparente para amido de amaranto a temperatura de 30°C descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	50
Figura 4.13 :	Efeito da temperatura e concentração na tensão de cisalhamento inicial.....	54
Figura 4.14 :	Efeito da temperatura e concentração no índice de consistência.....	55
Figura 4.15 :	Efeito da temperatura e concentração no índice de comportamento.....	56
Figura 4.16:	Intervalo de viscoelasticidade linear a concentração 5%.....	57
Figura 4.17:	Intervalo de viscoelasticidade linear a concentração 10%.....	57
Figura 4.18:	Intervalo de viscoelasticidade linear a concentração 15%.....	57
Figura 4.19:	Determinação de temperatura de gelatinização para G' e G'' a concentrações de (5, 10, 15)% e tensão de oscilação de (0,6; 0,9; 1,1)Pa, respectivamente.....	58
Figura 4.20:	Determinação de temperatura de gelatinização para módulo complexo A diferentes concentrações, equação 3,2.....	60
Figura 4.21:	Cinética de gelatinização a concentrações de 5; 10 e 15% a tensão de oscilação de (0,62; 0,95; 1,15) Pa respectivamente a 68°C.....	61

Figura 4.22:	Cinética de gelatinização a concentração de 5, 10 e 15% a tensão de oscilação de (0,61; 0,93; 1,13) Pa a 70°C.....	61
Figura 4.23:	Cinética de gelatinização a concentração de 5, 10 e 15% e tensão de oscilação de (0,42; 0,90; 1,10)Pa a 72°C.....	62
Figura 4.24:	Cinética de gelatinização a concentração 5, 10 e 15% a tensão de oscilação de (0,58; 0,88; 1,05)Pa a 75°C.....	62
Figura 4.25:	Cinética de gelatinização a 68°C , concentração 5, 10 e 15%	63
Figura 4.26:	Cinética de gelatinização a 70°C , concentração 5, 10 e 15%.....	63
Figura 4.27:	Cinética de gelatinização a 72°C , concentração 5, 10 e 15%.....	64
Figura 4.28:	Cinética de gelatinização a 75°C, concentração 5, 10 e 15%.....	64
Figura 4.29:	Módulos de armazenamento e de dissipação a 10°C e concentração de 5, 10 e 15 % a tensão de oscilação de 0,58; 0,88; 1,05 Pa respectivamente	66
Figura 4.30:	Módulos de armazenamento e de dissipação a 30°C e concentração de 5, 10 e 15 % a tensão de oscilação de 0,58; 0,88; 1,05 Pa respectivamente	66
Figura 4.31:	Módulos de armazenamento e de dissipação a 50°C e concentração de 5, 10 e 15 % a tensão de oscilação de 0,58; 0,88; 1,05 Pa respectivamente	67
Figura 4.32:	Tangente de ângulo de fase em função da frequência para temperatura de 10°C..	68
Figura 4.33:	Tangente de ângulo de fase em função da frequência para temperatura de 30°C..	69
Figura 4.34:	Tangente de ângulo de fase em função da frequência para temperatura de 50°C ..	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1:	Composição química do grão de amaranto.....	2
Tabela 2.1:	Composição química de amido de amaranto.....	6
Tabela 2.2:	Teor de amilose e intervalo de gelificação de amidos.....	10
Tabela 4.1:	Análise químico do amido de amaranto.....	37
Tabela 4.2:	Valores do índice de absorção de água a 25°C.....	40
Tabela 4.3	Umidade de equilíbrio de amido de amaranto nas temperaturas de 25, 40 e 50°C.....	40
Tabela 4.4	Parâmetros GAB estimados para o amido de amaranto.....	42
Tabela 4.5:	Parâmetros dos modelos de O.W. e H.B. calculados para a suspensão de amido de amaranto a concentração de 5%.....	51
Tabela 4.6:	Parâmetros dos modelos de Ostwald-De-Waelle e Herschel-Bulkley calculados para a suspensão de amido de amaranto á concentração de 10%.....	51
Tabela 4.7:	Parâmetros dos modelos de Ostwald-De-Waelle e Herschel-Bulkley calculados para a suspensão de amido de amaranto á concentração de 15%.....	52
Tabela 4.8	Valores de σ_0 , K e n em função da temperatura e concentração.....	53
Tabela 4.9 :	Resultados dos parâmetros obtidos para σ_0 , K e n em função da temperatura (Kelvin) e concentração (%).....	53
Tabela 4.10:	Valores de tensão de oscilação (Pa) máxima para obtenção do intervalo de viscoelasticidade linear para G' e G'' (Pa).....	56
Tabela 4.11:	Valores estimados para a temperatura de gelatinização.....	60
Tabela 4.12.	Parâmetros do cinética de gelatinização a diferentes concentrações e temperaturas.....	65
Tabela 4.13	Valores de frequência de cruzamento entre G' e G'' para suspensões de amido de amaranto.....	68

NOMENCLATURA

a_w	: Atividade de água
E_a	: Energia de ativação (kJ/mol)
G	: Módulo de relaxação (Pa)
G'	: Módulo de armazenamento (Pa)
G''	: Módulo de dissipação de energia (Pa)
G^*	: Módulo de cisalhamento complexo (Pa)
G_N^0	: Módulo de platô (Pa)
J_e^0	: Compliança recuperável (Pa)
k	: Índice de consistência (Pa.s)
n	: Índice de comportamento de escoamento
m_1	: Constante de ajuste
m_2	: Constante de ajuste
m_3	: Constante de ajuste
R	: Constante universal dos gases (kJ/molK)
t	: tempo (s)
q_{st}	: Calor isostérico (kJ/mol)
T	: Temperatura absoluta (K)
T_p	: Temperatura de pico de gelatinização (K)
V	: Volume (m ³)
x	: Conteúdo de umidade em equilíbrio.
x_m	: Conteúdo de umidade na monocamada

Letras Gregas

α	: Expoente
δ	: Ângulo de defasagem (rad)
γ	: Deformação
$\dot{\gamma}$	: Taxa de deformação (s ⁻¹)
η	: Viscosidade newtoniana (Pa.s)
η'	: Viscosidade dinâmica (Pa.s)
η''	: Elasticidade dinâmica (Pa.s)
η^*	: Viscosidade complexa (Pa.s)
η_p^*	: Viscosidade complexa de pico de gelatinização (Pa.s)
η_o	: Viscosidade complexa inicial (Pa.s)
η_{ap}	: Viscosidade aparente (Pa.s)
ρ	: Densidade (kg/m ³)
σ	: Tensão de cisalhamento (Pa)
σ_o	: Tensão de cisalhamento inicial (Pa)
ω	: Frequência angular (1/s)
λ	: Tempo de relaxação (s)
ΔH_g	: Entalpia de sorção (kJ/mol)

RESUMO

No presente trabalho foi realizada a caracterização de amido de amaranto variedade “*Amaranthus cruentus*” produzida pela Embrapa-Cerrados. O amido foi extraído da semente de Amaranto, segundo a tecnologia de moagem úmida. Foram caracterizadas diversas propriedades físicas e químicas como índice de absorção de água, inchamento e solubilidade. Além disso foram determinadas as isothermas de sorção a 40, 50 e 60°C.

Foram determinadas as propriedades reológicas em estado estacionário (curvas de escoamento) e em estado dinâmico (ensaios oscilatórios) de suspensões de amido de amaranto a concentrações de 5 a 15% previamente gelatinizadas. Os testes foram realizados em um reômetro de tensão controlada, marca Carrimed, modelo 500 CLS².

Para a determinação das curvas de escoamento foi utilizada a técnica de passos múltiplos de tensão controlada, variando de tensão menor 0,1 Pa até 1000 Pa, variando as taxas de deformação de 0,01 até 600 s⁻¹, a temperaturas de 10, 30 e 50°C.

Utilizando ensaios oscilatórios na região linear de resposta foram determinando os espectros mecânicos das amostras previamente gelatinizadas, variando a temperatura de 10 a 50°C e a concentração de 5 a 15%, a frequência de 0,002 até 10 Hz.

Além disso foi estudado o processo de gelatinização em suspensões de amido, determinados o G' e G'' em função de rampas de temperaturas de 60 a 90°C, mantendo a frequência constante em $\omega = 1\text{Hz}$.

A cinética de gelatinização foi medida a temperaturas constantes, realizando rampas de tempo a frequência constante. A faixa de temperatura foi variada de 65 a 80°C e a concentração de amido de 5 a 15%.

As respostas das diversas medições foram ajustadas a diversos modelos utilizando Software Origin v.5.0 ou Statistica v.5.0.

As suspensões de amido de amaranto se comportaram como fluido pseudoplástico com uma pequena tensão inicial. Os ensaios oscilatórios refletem o caráter de gel fraco, que se estrutura com o aumento de concentração de amido. O caráter viscoelástico é função fraca da temperatura, resultando este amido interessante para uso em molhos e sopas instantâneas.

Palavra-chave: *Amaranthus cruentus*, amido, reologia, viscoelasticidade, viscosidade e gelatinização.

ABSTRACT

In the present work a complete characterization of amaranth starch was made. The starch was isolated from amaranth (*Amarantus Cruentus*) seed using the wet –milling methodology. Several physicochemical properties were measured :water retention capacity, swelling index and solubility. Moreover, sorption isotherms of starch were determined at 40, 50 and 60°C by standard methods.

The rheological measurement in stationary shear flow (flow curves) and in dynamic oscillatory measurements were carried out for starch suspensions, previously gelatinized, in a concentration range from 5 to 15%. A control stress rheometer (Carrimed CLS² 500) was used with a cone-plate sensor(6 cm of diameter and 2°).

Flow curves were measured using multiple step methodology. The shear stress was varied from 0.1Pa up to 1000Pa(shear rate varied from 0.01 up to 600 s⁻¹), at temperatures of 10, 30 and 50°C.

Using oscillatory tests, mechanical spectra of gelatinized starch suspension were measured, at a temperature range from 10 up to 50°C, starch concentration: 5, 10 and 15% and frequency was varied from 0.002 up to 10 Hz.

Also, the gelatinization process was followed by dynamic measurement of G' and G'' as a function of an increasing temperature ramp, at a constant frequency of 1 Hz. The temperature was increased from 60 up to 90°C (20°C/min.). Moreover, the gelatinization kinetics was measured at constant temperature as a function of time($\omega=1\text{Hz}$). In these experiences, the temperature was varied from 65 up to 80°C.

All data were fitted to several models using Statistica 5.0 and Origin 5.0 software. Gelatinized amaranth starch suspensions are viscoelastic pourable liquids. It has a shear-thinning behaviour with a yield stress. The rheological parameters are a strong function of concentration and a lesser one of temperature. The viscoelastic behaviour is not a strong function of temperature, so it can be used as thickening agent in soups and salad dressings

Key words: *Amaranth cruentus*, starch, rheology, viscosity, viscoelasticity, gelatinization.

1. INTRODUÇÃO

O amaranto (*Amaranthus*) é uma planta dicotiledônea, pertencente à família Amaranthaceas. Esta planta apresenta uma inflorescência tipo panícula, sendo considerada um pseudo cereal, O fruto é um pixídio, coberto por uma cápsula que contém sementes de 1,0 a 1,5 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura e de cores variadas; branca, amarelo, rosa, cinza, vermelho e preto. A semente é circular vista por cima e lenticular vista de lado. O peso da semente varia de 0,49 a 0,93mg (BETSCHRT *et. al*, 1981).

O amaranto é cultivado na América desde antes da chegada dos espanhóis alcançando seu apogeu nos períodos, Maia, Asteca e Inca, e era considerado até então um alimento sagrado. A semente era consumida em distintas preparações, mas também se aproveitavam as folhas e caules. A semente de amaranto, moída e amassada com sangue proveniente de sacrifícios humanos era oferecida às divindades e consumida pelos habitantes em suas cerimônias religiosas. Quando Hernán Cortés conquistou esses territórios em 1519, proibiu estas práticas e o cultivo de amaranto quase desapareceu, embora tenha-se mantido precariamente em lugares remotos e montanhosos. Somente em épocas recentes o amaranto saiu de sua condição obscura e é atualmente cultivado no México, América Central e nos territórios andinos de América do sul. (YANEZ, et al. 1994; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1984).

O amaranto é um exemplo de granífera com importância econômica em varias partes do mundo (SPEHAR & TEIXEIRA, 1998; RIVERO, 1994). Na atualidade, existe uma grande interesse pelo desenvolvimento comercial do amaranto em vários países como Estados Unidos, Países da União Européia e América latina e no sudeste da Ásia (JAIN HAUPTLI &, 1997).

No Brasil, espécies do gênero *Amaranthus* são muito pouco estudadas e seu consumo pouco conhecido. Existe, entretanto um esforço técnico-científico desenvolvido pela EMBRAPA – Planaltina DF, para adaptar suas culturas aos cerrados, em associação ao desenvolvimento agrícola, no sentido de adaptar espécies, oriundas das regiões andinas aos solos do Cerrado brasileiro.

Além de contribuir à diversificação do sistema produtivo, o amaranto apresenta tolerância ao déficit hídrico após o estabelecimento (25-30 dias após a semeadura); coloniza e protege o solo; e produz palha persistente (SPEHAR & TEIXEIRA, 1998). Uma característica

agronômica valiosa do amaranto é a capacidade da planta de desenvolver e frutificar em ambientes com luminosidade intensa, temperatura elevada (35 a 45°C) e restrição hídrica. Isto explica a adaptação de algumas mudas oriundas do Perú, ao cerrado brasileiro. Outra característica da planta é o seu crescimento rápido (em três meses atinge a altura de 2 metros), com elevada capacidade de produção de biomassa. Talvez, por causa disso, o amaranto tem registrado rendimentos em massa seca de 4 a 6 toneladas/ha (UZO & OKORIE, 1983). Por apresentar semente pequena, o custo de implantação da lavoura reduz-se pela quantidade necessária e pela possibilidade de se realizar sobressemeadura (SPEHAR & TEIXEIRA, 1998).

O grão de amaranto tem características nutricionais únicas sendo seu potencial como fonte de nutrientes bastante alto equivalente ao do leite, carne e ovos. Sua proteína é considerada de alta qualidade biológica devido ao conteúdo de aminoácidos essenciais como: a lisina, metionina e cisteína, mantendo uma altíssima porcentagem destes nesses elementos. A lisina é o fator primordial para o desenvolvimento orgânico mental do homem. Além disso merece especial atenção o alto conteúdo de minerais e vitaminas, cujo valor é superior ao de outros cereais. Portanto, os grãos de amaranto, pela elevada qualidade de proteína e carboidratos, podem ser transformados em subprodutos com agregação de valor. Esses fatores situam o amaranto, acima da maioria dos cereais em termos de potencial nutricional (Tabela 1.1) (BREENER, 1991; RIVERO, 1994; SPEHAR & TEIXEIRA, 1998).

Tabela 1.1: Composição química do grão de amaranto

Cinzas (% m.s.)	3,11
Fibra (% m.s.)	3,60
Proteína (% m.s.)	20,7
Lipídios (% m.s.)	0,50
Lisina g/16 g N (m.s.)	5,05
Fósforo (% m.s.)	0,61
Cálcio (mg% m.s.)	155
Magnésio (mg% m.s.)	378
Amido (% m.s.)	48,6

Guiem, D. (1997)

Dos carboidratos, o componente maior é o amido, que registra valores de 48% para *Amarantus cruentus* e 62,8% para *Amarantus hypochondriacus* (AJOVÁ *et. al.*, 2000). O conteúdo de amilose varia segundo as espécies, entre 4,8 e 6,4% para o *Amarantus cruentus* e *Amarantus hypochondriacus*, respectivamente. Este amido possui características especiais: grânulo de amido de pequeno diâmetro, uma faixa ampla de viscosidade, resistência ao

cisalhamento, géis estáveis ao congelamento, e uma baixa temperatura de geleificação (CALZETTA & SUAREZ *et. al.*, 2001; WU & CORKE, 1999).

Em 1975, a Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos identificou a três espécies de amaranto (*Amaranthus caudatus*, *Amaranthus cruentus*, e *Amaranthus hypochondriacus*) como potenciais fontes de aumento da produção deste pseudocereal a nível mundial. Este reconhecimento foi um incentivo à investigação das propriedades do amido como ingrediente em diversas preparações para avaliar sua potencialidade de uso. Uma das características para avaliar seu uso potencial é o pequeno tamanho dos grânulos, que confere uma boa qualidade para seu uso como espessante ou filmes comestíveis, além de outorgar vantagens comparativas no emprego como substituto de gorduras ou agente espessante dietético. Adicionalmente às baixas temperaturas de gelatinização, uma boa estabilidade ao congelamento, facilita seu uso como ingrediente em sopas, molhos e comidas congeladas.

A pesquisa sobre novas fontes de amido é interessante já que esse nutriente é uma das matérias primas mais importantes a nível mundial devido ao alto volume de produção (mais de 38 milhões de toneladas ao ano) e a utilização num grande número de indústrias (LOZANO, 2001).

O amido “in natura” ou regular está disponível em várias formas físicas, e pode ser comercializado como pó fino ou grosseiro, como flocos ou aglomerados. Pequenas variações podem ser introduzidas no amido regular pelo ajuste do pH, variação da temperatura, ou adicionando pequenas quantidades de reagentes químicos antes ou depois da secagem. Tais amidos irão melhorar sua performance em aplicações específicas. Como exemplo podemos citar que amidos regulares que seriam convertidos enzimaticamente podem ter o pH de processo alterado ou receber produtos químicos, como sais para facilitar a ação das enzimas. Os amidos regulares apresentam diversas aplicações em caixas de papel ou papelão, papel para escrita, adesivos, molhos para saladas, alimentos enlatados, misturas para pudins ou bolos, produtos de panificação, produtos para lavanderias e como substrato para fermentação.

Os amidos regulares quando aquecidos na presença de água são capazes de formar pastas muito espessas mesmo em concentrações baixas de 4 a 5% através de processo de gelatinização. São estas propriedades químicas do amido que o fazem muito útil para aplicações industriais ou alimentícias. Muitos produtos industriais que hoje são derivados dos petroquímicos poderiam ser sintetizados a partir de amido ou de celulose. Pesquisas para

desenvolvimento de novos produtos são conduzidas por processadores de milho, fornecedores de produtos químicos, laboratórios acadêmicos e governamentais.

O amido tem sido usado tradicionalmente na indústria de alimentos como: fonte de carboidrato; devido ao seu poder ligante, como espessante, aglutinante, estabilizante, conferindo palatabilidade ao produto final e freqüentemente, é utilizado na indústria de cereais, panificação, sopas e alimentos instantâneos. Como adoçante se usa nas bebidas gaseificadas e produtos enlatados. Os usos tradicionais em outras indústrias incluem a elaboração de papel, cartão corrugado, triplex, adesivos, têxteis, e produtos na perfuração de poços petrolíferos, além de ser utilizado nas indústrias de construção, metalúrgica e química.

Os novos e futuros usos incluem a produção de etanol, adesivos, polímeros sintéticos, plásticos biodegradáveis, resinas, materiais absorventes, detergentes, surfactantes, ácidos orgânicos, enzimas, sínteses de compostos farmacêuticos, retenção de aromas e compostos voláteis.

O conhecimento do comportamento reológico das suspensões do amido de amaranto é fundamental em engenharia. A definição de modelos adequados à descrição de seu escoamento é necessária ao projeto de tubulações, sistemas de bombeamento, sistemas de agitação e misturas, entre outras aplicações. O efeito da temperatura e da concentração nas propriedades de transporte precisa ser conhecido para o atendimento e dimensionamento de operações unitárias tais como tratamento térmico e concentração.

Os dados de viscosidade aparente em função da temperatura e concentração são imprescindíveis não só ao dimensionamento de novas instalações industriais, mas também à avaliação da adequação tecnológica e do potencial de desempenho de unidades já instaladas, dimensionadas para processar outras matérias primas.

Além disso, as novas técnicas de ensaios dinâmicos realizados a baixas deformações permitem avaliar a estrutura e estado dos polímeros em solução e em estado gel, permitindo diagnosticar suas possibilidades de uso como espessantes, e avaliar a qualidade dos géis etc.

1.1 Objetivo geral

- Estudar e caracterizar o comportamento físico-químico e reológico de suspensões de amido de amaranto e seus géis.

1.2 Objetivos específicos

- Isolar e caracterizar o amido de amaranho
- Analisar as características físicas como: absorção de água, índice de solubilidade e índice de inchamento
- Determinar as propriedades termodinâmicas de sorção de água
- Caracterizar as propriedades reológicas em estado estacionário (curvas de escoamento)
- Caracterizar as propriedades reológicas em estado dinâmico (ensaios oscilatórios): determinação, e cinética de gelatinização e espectros mecânicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O AMIDO DE AMARANTO

O amido de amaranto constitui de 48% a 69% (b.s.) do grão de amaranto, dependendo da espécie e está armazenado no perisperma da semente. Os grânulos de amaranto são pequenos (1 – 3 μ m), de forma esférica e poligonal. A composição em amilose e amilopectina o classificam como amido tipo “ceroso” o que lhe confere propriedades funcionais específicas (BELLO-PEREZ *et al.*, 1998)

A composição química do amido de amaranto “*cruentus*” determinada por alguns autores se apresenta na tabela 2.1

Tabela 2.1: Composição química de amido de *Amarantus cruentus*

Características	(%)	
Umidade	11,00 b.u.*	-
Cinza	3,40 b.s.*	0,83 b.s.**
Proteínas	0,43 b.s.*	0,01 b.s.**
Lipídios	0,00 b.s.*	0,35 b.s.**
Fibra	0,73 b.s.*	-
Amilose	6,57 b.s.*	3,92 b.s.**

*Calzetta & Suarez, 1999.

**Hoover *et.al*, 1998.

O amido de amaranto, quando comparado com outros carboidratos, revela-se um produto relativamente heterogêneo. Basicamente pode-se afirmar que o amido é um carboidrato altamente polimerizado, cujo monômero é representado pela glicose.

2.1.1 Estrutura molecular do amido

As moléculas de amilose e amilopectina estão agrupadas formando grânulos cuja forma, tamanho e zonas cristalinas são suficientemente diferenciadas, para permitir a identificação da origem do amido. Existem no grânulo zonas de maior resistência à penetração da água e a hidrólise, indicando regiões em que há maior número de ligações entre as moléculas, formando as zonas cristalinas.

O amido é um homopolissacarídeo neutro formado por duas frações: amilose e

amilopectina. A primeira é composta de unidades de glucose com ligações glicosídicas α -1,4 formando assim unidades de maltose (Figura 2.1) e, a segunda por unidades de glucose unida em α -1,4 cadeias de glucose ligadas em α -1,6.

Há possibilidade de existirem ramificações em quantidades muito pequenas também na amilose. Na amilopectina, a proporção numérica de ligações α -1,6 e α -1,4 é de aproximadamente 1:20. Isto é, em cada 21 ligações glicosídicas teremos uma ligação α -1-6. O tamanho das cadeias laterais da amilopectina é variável, mas normalmente a amilopectina possui alto peso molecular (BOBBIO & BOBBIO, 2001). Portanto a amilose podem ser representada por uma estrutura aproximadamente linear, podendo formar estruturas helicoidais, e por uma estrutura ramificada para a amilopectina.

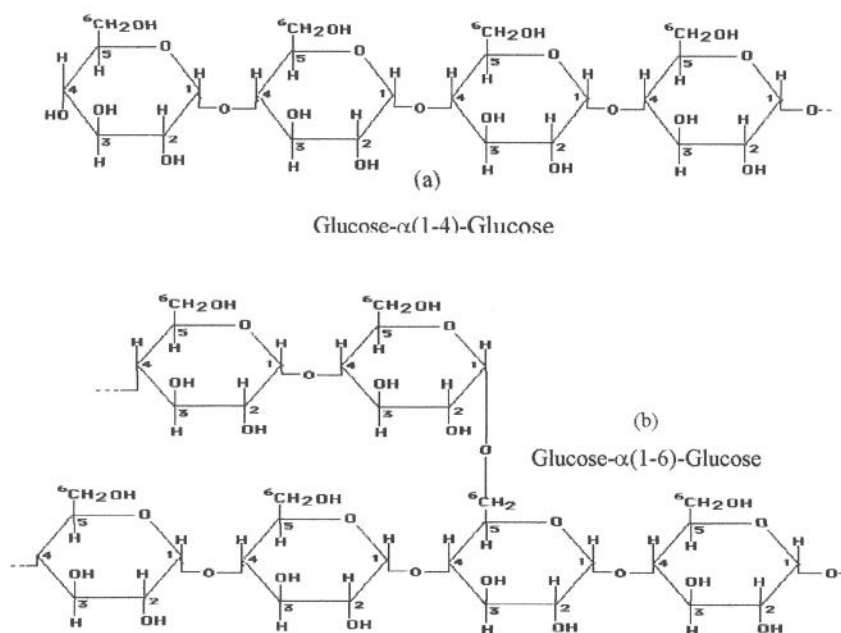


Figura 2.1: Representação esquemática da amilose (a), e amilopectina (b)

Comparando-se as moléculas de amilose e amilopectina totalmente hidratadas, apesar do peso molecular da amilose ser menor que da amilopectina, a primeira apresenta um volume hidrodinamico maior. Com isso, a viscosidade de uma suspensão da amilose é muito maior do que de uma suspensão de amilopectina. Por outro lado, a aproximação de duas ou mais moléculas de amilose é suficientemente livre para permitir a formação de agregados em que as pontes de Hidrogênio entre as moléculas são numerosas, formando regiões micelares onde há

estruturas cristalinas. Na amilopectina a aproximação só pode ser parcial e pelas extremidades das cadeias e só aí poderá haver formação de zonas cristalinas (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

CIACCO & CRUZ (1982) mencionam que as moléculas de amilose e amilopectina estão associadas entre si por pontes de hidrogênio formando áreas cristalinas radialmente orientadas. Entre estas áreas cristalinas existem regiões amorfas, nas quais as moléculas não têm uma orientação particular. As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido na água. É por este motivo que o grânulo de amido exibe uma capacidade limitada de absorção de água, embora seja constituído de polímeros solúveis ou parcialmente solúveis neste líquido. As proporções de amilose e amilopectina influem na viscosidade e no poder de gelificação do amido.

2.1.2 Gelatinização do amido

CIACCO & CRUZ (1982) indicam que previamente à gelatinização, o grânulo de amido natural tem uma capacidade limitada de absorver água fria. Esta capacidade é controlada pela estrutura cristalina do grânulo que, por sua vez, depende do grau de associação e arranjo molecular dos componentes do amido. O aquecimento de uma suspensão aquosa de amido provoca a quebra das pontes de hidrogênio, que mantém o arranjo molecular dentro do grânulo. Os grupos hidroxilas das unidades de glicose que participavam das áreas cristalinas são hidratados e o grânulo de amido incha. Quando uma suspensão de amido é aquecida, os grânulos não mudam de aparência até que uma temperatura crítica seja alcançada. Nesta temperatura, o grânulo começa a entumecer e simultaneamente perde suas características de birrefringência, indicando alterações na estrutura cristalina.

Durante o processo de aquecimento, aumenta enormemente a quantidade de água absorvida. Com isso, o volume dos grânulos aumenta. Chega-se então a um sistema em que toda a água estará ligada às cadeias de amilose e amilopectina. A viscosidade do sistema aumenta até um valor máximo e a transparência também, tendo então um sol viscoso de amido. Se o aquecimento for prolongado à temperatura acima de 100°C, a viscosidade do sol pode diminuir pela destruição dos grânulos, ou seja, as estruturas naturais desaparecem e sobram somente as moléculas livres hidratadas. Ao abaixarmos a sua temperatura, o sol passa gradualmente a gel, após várias horas, e o gel será mais ou menos duro, conforme a proporção e o tipo de amido (BOBBIO & BOBBIO, 2001; TAKO & HIZUKURI, 2002)

Para cada amido, tem-se um intervalo de temperatura de gelatinização característico, sendo esse intervalo de temperatura medido a partir do início do desaparecimento das zonas cristalinas do grão até seu fim, e é visível em microscópio com luz polarizada (BOBBIO & BOBBIO, 2001; MESTRES, 1996).

As propriedades de pasta do amido são de particular interesse na maioria das aplicações industriais. Na indústria alimentícia a temperatura de gelatinização, poder de inchamento, viscosidade e estabilidade de pasta são de grande importância e determinam a utilização de um amido (CIACCO & CRUZ, 1982).

2.1.3 Gelificação de amido

A gelificação é o termo dado às transformações que ocorrem durante o resfriamento e armazenamento de pastas de amido gelatinizado. Suspensões com baixa concentração de amido tornam-se progressivamente turvas, devido à agregação e conseqüente insolubilização de moléculas de amido. No fenômeno de gelificação existem duas etapas: a separação de fases e a cristalização ou retrogradação (MESTRES, 1996).

A retrogradação é basicamente, um processo de cristalização das moléculas de amido. Esta cristalização ocorre pela forte tendência de formação de pontes de hidrogênio entre moléculas adjacentes. A associação das moléculas do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional, mantida coesa pelas áreas cristalinas. Esta rede é formada por grânulos de amido parcialmente inchados e componentes do amido em suspensão. Uma das primeiras indicações de retrogradação é o aumento da resistência do amido à hidrólise pelas enzimas amilolíticas e pelos ácidos minerais. Pode ser notado também um aumento de opacidade de suspensões de amido gelatinizados e perda de habilidade de formar complexos azuis com o iodo. (JANKOWSKI & RHA, 1986)

Ao se formar o gel, moléculas de amilose poderão se aproximar suficientemente para se unirem e formar regiões miscelares cristalinas. A essa transformação denomina-se retrogradação, isto é, no grão de amido formam-se novamente partes cristalizadas como aquelas destruídas na formação do gel. Com isso há uma diminuição de volume e expulsão da água ligada às moléculas. É a sinérese, que é provocada pela retrogradação do amido. Deve ser assinalado que há uma transformação análoga nas partes periféricas da molécula da amilopectina.

A retrogradação é mais rápida a temperaturas próximas a 0°C. Em transformação semelhante, baseia-se a formação de filmes de amilose que podem ser usados para revestir alimentos. O amido retrogradado, torna-se insolúvel em água (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

Os fatores que afetam a formação e na dureza dos géis do amido, além da natureza do amido e de sua concentração, são o pH, açúcares, gorduras, e sais presentes. O pH é importante pelo seu efeito na molécula que é facilmente hidrolizada. Assim, em meio ácido, a hidrólise pode chegar a impedir a formação do gel. Em meio alcalino, a quebra da cadeia por um mecanismo de β -eliminação pode produzir afeito semelhante ao ácido. Pelo seu caráter não-iônico, o amido é pouco afetado por sais, nas concentrações baixas, encontradas em alimentos. Os açúcares afetam o gel pela competição pela água, enfraquecendo-o quando em altas quantidades 30% ou mais, mas até melhorando o gel quando em proporções baixas 5 – 10%.

A Tabela 2.2 mostra o teor de amilose e intervalo de gelificação para os diversos tipos de amidos.

Tabela 2.2: Teor de amilose e intervalo de gelificação de amidos

Amido	% Amilose	Intervalo de gelificação °C
Mandioca	10	51 – 63
Milho	27	62 – 71
Arroz	18	61 – 77
Batata	22	56 – 62
Trigo	24	58 - 64

Fonte: Bobbio e Bobbio, 2001.

2.2 TERMODINÂMICA DE SORÇÃO DE ÁGUA

2.2.1 Isotermas de sorção

As isotermas são a representação gráfica da umidade relativa de equilíbrio, ou da pressão parcial de vapor de um produto em função de seu teor de umidade a uma determinada temperatura.

Na construção de uma isoterma de sorção de umidade, o produto é normalmente triturado exposto a diferentes ambientes de umidade relativa constante. Quando o equilíbrio é atingido determina-se o teor de umidade do produto (TEIXEIRA & QUAST, 1977).

As isotermas de sorção dos diferentes biopolímeros podem ser descritas com modelos

matemáticos de dois ou três parâmetros (VAN DEN BERG *et al.* (1981).

2.2.1.1 Equação de GAB

Entre as equações que melhor reproduzem os valores de equilíbrio sorcional, está equação GAB. Essa equação, derivada independentemente por GUGGENHEIM (1996), ANDERSON (1956) e BOER (1968), são aceitas como o modelo de sorção mais versátil dos citados na bibliografia e foi adaptado por vários pesquisadores europeus (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

As maiores vantagens da equação de GAB são: a) conta com uma adequada base teórica, b) possui apenas três parâmetros, os quais tem significado físico, c) é capaz de descrever satisfatoriamente a sorção de vapor de água num grande número de produtos naturais até valores de atividade de água próximos a 0,9.

A equação de GAB pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{x}{x_m} = \frac{Cka_w}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} \quad (2.1)$$

Onde: x e x_m são os conteúdos de umidade de equilíbrio e de monocamada, respectivamente, expressas em kg H₂O/kg matéria seca, a_w é a atividade de água, C e k são parâmetros vinculados com o efeito da temperatura no equilíbrio sorcional.

Os parâmetros C e k vinculam-se com a temperatura de equilíbrio mediante as seguintes expressões:

$$C = C_o \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) \quad (2.2)$$

$$k = k_o \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right) \quad (2.3)$$

onde: T é a temperatura absoluta expressa em K; R é a constante universal dos gases, expressa em J/mol.K; ΔH_c e ΔH_k representam as entalpias de sorção correspondentes à água adsorvida na primeira camada e camadas subseqüentes, respectivamente, em relação ao calor latente de evaporação da água pura. A constante k diferencia o estado da água adsorvida na região

multicamada daquela correspondente à água pura, e a constante C tem similar significado ao dado na teoria de BET.

2.2.1.2 Calor isostérico de sorção

O calor isostérico de adsorção, se define como o calor total de adsorção da água para o material em questão menos o calor de vaporização da água pura. A metodologia convencional de cálculo do calor isostérico é a partir da equação de Clausius-Claperyon. (TOLABA & SUAREZ, 1990)

$$q_{st} = R \left(\frac{d \ln(a_w)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \quad (2.4)$$

onde q_{st} é o calor isostérico (kJ/mol), R é a constante dos gases (J/molK)

2.3 REOLOGIA DE FLUIDOS E GÉIS

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

Todo os materiais se deformam quando são submetidos a uma força externa. Quando o material é um fluido, se deforma irreversivelmente, ou seja, escoar. A energia de deformação é dissipada dentro dos fluidos em forma de calor e não pode ser recuperada se a força aplicada for cessada. A magnitude física que representa a força que causa o movimento denomina-se tensão. O efeito de uma tensão sobre o material é quantificado pelas variáveis deformações e taxa de deformação (BARBOSA-CANOVAS *et al.*, 1996 e BARNES *et al.*, 1989).

Uma caracterização reológica completa de polímeros, pode ser realizada através de ensaios em estado estacionário e dinâmico. Cada um deles fornece um tipo de informação específica. A princípio, os parâmetros obtidos dos testes estacionários podem ser calculados a partir dos testes dinâmicos de maneira analítica (BIRD *et al.*, 1987 e BARNES *et al.* 1989).

2.3.1 Reologia de amido

Em relação as propriedades reológicas das suspensões de amidos existe uma vasta literatura, analisando o processo de gelatinização utilizando diversas metodologias como o uso do viscoamilografo ou medidas reológicas realizadas em reômetros de fenda acoplados a saída do extrusor. Esta metodologia de medida é aconselhada especialmente para avaliar o processo de extrusão.

Também existe um número grande de estudos mais básicos utilizando reômetros de precisão que possibilitam ensaios dinâmicos e não estacionários para estudo mais preciso da estrutura. Em ensaios estacionários, as suspensões de amido e os géis após a gelatinização, se comportam como fluidos pseudoplásticos (URIYAPONGSON & DUARTE, 1994). As propriedades determinadas dependem tanto do tipo de amido, fonte, como do processo de gelatinização (processo termomecânico), presença de plasticizantes, íons, etc. As medidas dinâmicas dos géis obtidos a partir de amido revelam sua natureza viscoelástica, onde o sistema se comporta como um composto ou seja um gel de amilose, reforçado pelos grânulos de amidos hidratados remanescentes, suspensos na rede (CARNALI & ZHOU, 1996). A partir deste modelo a reologia das pastas (amido não retrogradado) e géis seriam uma função linear das características da fase contínua. Neste contexto a viscosidade das pastas aumenta fortemente com a concentração da amilose na fase contínua. O mecanismo de formação do gel foi primeiramente discutido por MILES & MORRIS (1985), que postularam a separação em duas fases: uma rica e outra pobre em amilose. A formação de uma rede de amilose explicaria o aumento do módulo de armazenamento, opacidade do sistema através de um processo de gelificação (retrogradação). No entanto em geral o rol da amilopectina foi negligenciado. Ainda que muitos autores mencionam em seus estudos de extrusão, picos de viscosidade atribuídos a ruptura parcial dos grânulos de amido. A contribuição às propriedades reológicas dos grânulos parcialmente hidratados dependerá tanto de sua fração volumétrica quanto de sua compressibilidade e da adesão entre a fase dispersa e a contínua. CARNALI & ZHOU (1996) estudaram as propriedades viscoelásticas de sistemas formulados com amilose e grânulos isolados livres de amilose, mudando a fração de fase dispersa e comprovaram o aumento de G' com o aumento da fração de fase dispersa. Este modelo permite explicar também o comportamento reológico de pastas de amido com baixo conteúdo de umidade, na presença de plasticizantes (DELLA-VALLE *et al.*, 1998).

Contrariamente ao mencionado anteriormente, para amido de amaranto não existem trabalhos muito precisos na área de determinação de propriedades reológicas. Podemos mencionar o trabalho de PEREZ et al. (1993) no qual se analisam os amilogramas para amido de amaranto da variedade *hypocondriacus* e *cruentus*, nativo e reticulado, determinando a sua aplicabilidade para sopas e molhos. BELLO-PEREZ & PAREDES (1994) determinaram os espectros mecânicos para amido de amaranto e batata através de reologia dinâmica, entretanto as medidas obtidas não parecem muito confiáveis devido a forma anômala dos espectros obtidos. Em trabalho posterior BELLO-PEREZ et al. (1998) utilizaram um reômetro Brookfield para estudo da caracterização de amido de banana e amaranto, entretanto estes dados estão perturbados por erros metodológicos. PAREDES LOPES et al. (1988) e ZHAO & WHISTELER (1994) determinaram os perfis de viscosidade num viscoamilografo para avaliar métodos de isolamento e germinação.

No processo de gelatinização foi analisado reologicamente por diversos autores. TATTIYAKUL & RAO (2000) trabalharam com suspensões amido de milho ceroso durante e após o aquecimento e utilizaram a equação (2.5) para descrever melhor a mudança da viscosidade complexa sobre a gelatinização.

$$\eta^* = \eta^*_{pico} \left\{ 1 - \frac{1}{1 + [m_1 e^{m_2(T-T_o)}]} \right\} \left\{ \frac{1}{[1 + (T - T_{pico})^2]^{\frac{m_3}{T}}} \right\} \quad (2.5)$$

onde η^*_{pico} é a viscosidade complexa de pico (Pa.s)

T_{pico} é a Temperatura do pico de gelatinização (K)

m_1 , m_2 e m_3 são constantes de ajuste.

DOLAN & STEFFE (1989) trabalharam com amido de milho na simulação de desenvolvimento de viscosidade durante a gelatinização de amido e utilizaram a equação (2.6) para descrever as curvas de viscosidades normalizadas em função do tempo.

$$\frac{\eta^* - \eta_o}{\eta_\infty - \eta_o} = (1 - e^{-k\psi})^\alpha \quad (2.6)$$

$$\psi = \int_0^{t_f} T(t) e^{\left(\frac{-\Delta E_g}{RT(t)}\right)} dt \dots \dots T \geq T_g \quad (2.7)$$

$$\frac{\eta^* - \eta_o}{\eta_\infty - \eta_o} = \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{-\Delta F_g(t)}{RT} \right)} \right\}^\alpha \quad (2.8)$$

onde: $k_o = kT$ e α são constantes, R é a constante de gases (J/molK)

2.3.2 Reologia em estado estacionário

A caracterização reológica em estado estacionário pode ser feita de duas maneiras: aplicando uma taxa de deformação ao fluido e observando como resposta a variação de tensão de cisalhamento necessária para deformar o fluido à velocidade aplicada, ou aplicar a tensão de cisalhamento e observar a taxa de deformação resultante dessa aplicação de tensão. Com isso, se mede a resistência do material ao escoamento através da razão entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Se a razão for constante, ou seja, se a viscosidade não depende da taxa de deformação, diz-se que o fluido é newtoniano. Caso a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não seja linear, podem-se utilizar diversos modelos desenvolvidos para fluidos não-newtonianos e caracterizar a resistência ao escoamento através das constantes desses modelos. Várias geometrias são comumente usadas para a realização desses testes, cada uma com sua faixa de aplicação, como cilindros concêntricos, cone/placa, placas paralelas ou capilares (BARNES *et al.* 1989).

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

Os dados obtidos em estado estacionário são extremamente úteis em cálculos de tubulação, dimensionamento de equipamento e desenvolvimento e otimização de processos (MORESI & SPINOSI, 1980). Basta realizar os testes nas faixas de taxa de deformação de interesse para se obter a curva de escoamento do fluido naquelas condições, determinar os parâmetros reológicos dos modelos constitutivos e aplicar nas equações de cálculos de engenharia.

A maioria dos amidos tem um comportamento não-newtoniano. Esse comportamento geralmente é pseudoplástico devido ao fato de que as moléculas de cadeia longa tendem a se orientar na direção do fluxo. Quando a tensão de cisalhamento aumenta, a resistência ao escoamento (viscosidade aparente) diminui consideravelmente. Quando a tensão de cisalhamento é menor, a viscosidade aparente é alta porque com a orientação aleatória das moléculas, a resistência da solução ao escoamento aumenta.

Os dados obtidos em estado estacionário são úteis na obtenção da curva de escoamento e de modelos de escoamento, na avaliação da influência de diversos fatores tais como temperatura, concentração, presença e tamanho de partículas em suspensão, etc., sobre as propriedades reológicas e também fornecem informações sobre a estrutura de polímero (conformação/interação) (RAO, 1986; HOLDSWORTH, 1993 e RAO & RIZVI, 1986).

2.3.3 Reologia em estado dinâmico

2.3.3.1 Viscoelasticidade linear e ensaios não estacionários

A palavra viscoelástico significa a existência simultânea de propriedades viscosas e elásticas em um material. É razoável dizer que os materiais reais são viscoelásticos, isto é, possuem ambas as propriedades. A determinação da resposta de viscoelasticidade linear possibilita a elucidação da estrutura molecular de materiais. Além disso, em alguns casos os parâmetros obtidos são úteis no controle de qualidade de produtos industriais (BARNES *et al.*, 1989).

A análise de um material viscoelástico é bastante simples quando o mesmo apresenta comportamento linear. Nessas condições, a razão entre a tensão e a deformação em qualquer instante ou frequência é independente da magnitude de tensão ou deformação aplicada, sendo considerada apenas função do tempo (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 1996; FERRY, 1980). No intervalo linear trabalha-se com deformações muito pequenas e a estrutura molecular praticamente não é afetada e, neste caso, pode-se dizer que os efeitos elásticos seguem a lei de Hooke e os efeitos viscosos obedecem a lei de Newton (BIRD *et al.*, 1987; 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 importantes são os testes de fluência (“Creep”) e recuperação, relaxação de tensões e testes dinâmicos oscilatórios.

Três estágios caracterizam a curva de fluência de um líquido viscoelástico. Em primeiro lugar, a resposta do material é uma compliança elástica instantânea J_0 . Em seguida, um período transiente é observado, onde se exibem as propriedades elásticas e viscosas. Finalmente, a tempos longos, a deformação aumenta linearmente com o tempo e se aproxima de um escoamento estacionário onde a taxa de deformação é constante. O tempo do teste tem que ser suficientemente longo para que o sistema alcance um escoamento estacionário. A análise desta parte linear da curva poderia dar informações sobre o comportamento do escoamento a tensões de cisalhamento muito baixas. No teste de recuperação obtém-se um parâmetro, J_e^0 denominado compliança recuperável, muito importante em escoamento (GIBOREAU *et al.*, 1994).

Em um experimento de relaxação de tensões, o material é submetido repentinamente a uma dada deformação (γ), ao mesmo tempo em que determina-se a tensão necessária para mantê-la constante ao longo do tempo. Como resultado obtém-se a função $G(t)$, denominada módulo de relaxação que é calculada como a razão entre a tensão de cisalhamento e deformação em qualquer instante t , enquanto a deformação permanece constante. Os materiais viscoelásticos relaxam sua estrutura ao longo do tempo chegando a uma tensão de equilíbrio, cujo valor depende da estrutura molecular do material (GRAESSLEY, 1984).

Nesse tipo de teste, pode-se também obter um tempo de relaxação, um parâmetro viscoelástico bastante importante, definido como o tempo necessário para que a tensão seja reduzida para $1/e$ do valor inicial, onde e é a base dos logaritmos neperianos. O tempo de relaxação é uma medida da taxa de dissipação de tensão pelo material. Esse tempo também pode ser obtido no teste de fluência pelo produto entre viscosidade newtoniana máxima (η_0) e compliança recuperável (J_e^0) (GRAESSLEY, 1984).

2.3.3.2 Ensaios de deformação oscilatória.

Uma alternativa aos experimentos de relaxação de tensões são os ensaios de deformação oscilatória, que são particularmente úteis para caracterizar a conformação macromolecular e interações intermoleculares em solução (SILVA & RAO, 1992). Num experimento dinâmico ou periódico, uma tensão ou deformação oscilatória senoidal a uma frequência (ω) é aplicada no material e a diferença de fase entre a tensão e deformação

oscilatórias, bem como a taxa de amplitude são medidas (MA & BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 1993), como mostra a Figura 2.2.

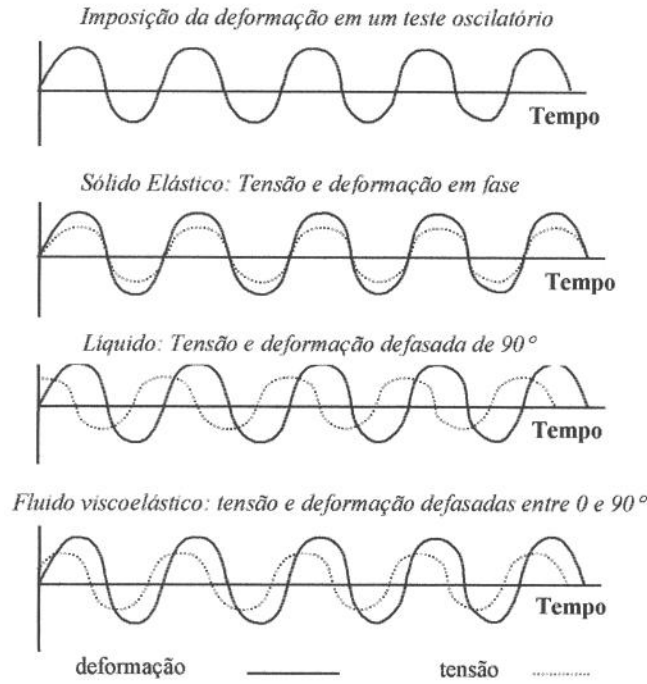


Figura 2.2: Respostas de materiais viscosos, viscoelásticos e elásticos em um teste oscilatório
Adaptada de: Rao, 1992

Nesses ensaios, a deformação (γ) varia com o tempo de acordo com a relação:

$$\gamma = \gamma_o \sin(\omega t) \quad (2.9)$$

onde γ_o é a amplitude máxima de deformação, ω é a frequência e t é o tempo.

A taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) é obtida, aplicando a regra da cadeia:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{d(\gamma_o \sin(\omega t))}{dt} \quad (2.10)$$

$$\dot{\gamma} = \gamma_o \omega \cos(\omega t) \quad (2.11)$$

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:

$$\sigma = \gamma_o (G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)) \quad (2.12)$$

onde, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ são os módulos de armazenamento e dissipação de energia, respectivamente. No caso de um sólido perfeitamente elástico, toda a energia é estocada, isto é, G'' é zero e a tensão e deformação estarão em fase. Já para um líquido perfeitamente viscoso toda energia é dissipada em forma de calor, isto é G' é zero e a tensão e deformação estará 90° fora de fase (RAO, 1992). Considerando o ângulo de fase (δ) com que a deformação se afasta da tensão, a tensão correspondente à equação (2.12) pode ser expressa como:

$$\sigma = \sigma_o \sin(\omega.t + \delta) \quad (2.13)$$

onde : σ é a tensão periódica , σ_o é a amplitude máxima de tensão, e δ é o ângulo de defasagem.

As equações (2.12) e (2.13) podem ser combinadas para obter:

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right) \cos(\delta) \quad (2.14)$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right) \sin(\delta) \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \right) = \tan(\delta) \quad (2.16)$$

É comum usar a notação complexa para representar ambas as componentes viscosas e elásticas em um só módulo, o módulo complexo. Para isso, as componentes viscosas são representadas no eixo dos números reais, **R** e as componentes elásticas são representados no eixo dos números imaginários, **I**. Assim, pode-se calcular o valor numérico dos módulos complexos, como no exemplo da Figura 2.3.

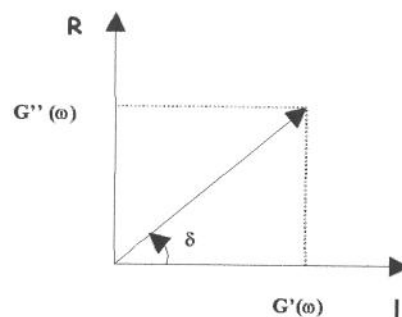


Figura 2.3: Representação gráfica dos módulos de armazenamento (G') e dissipação (G'').

De acordo com a notação complexa, o módulo de cisalhamento complexo fica definido numericamente como (RAO, 1992):

$$G^* = G' - iG'' \quad (2.17)$$

$$|G^*| = \left((G')^2 + (G'')^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

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

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = (\eta' - i\eta'') = \left((\eta')^2 + (\eta'')^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

A parte real da viscosidade complexa, η' , é chamada de viscosidade dinâmica e é igual a G''/ω . A parte imaginária, $\eta'' = G'/\omega$.

Em ensaios dinâmicos pode-se também fazer varreduras de tensão, variando a amplitude da onda e mantendo a frequência de oscilação constante como representado na Figura 2.4.

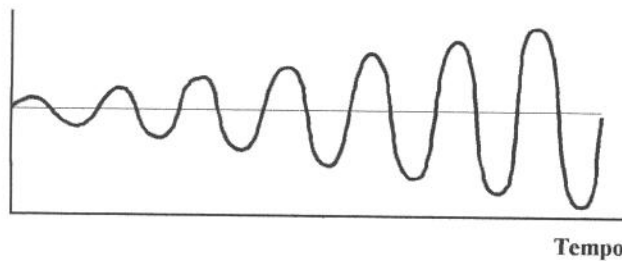


Figura 2.4: Varreduras de tensão a frequência de oscilação constante.

Adaptada de: Steffe, J.F. (1996).

Com estes testes, pode-se identificar em que faixas de tensão a componente elástica da tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à tensão de oscilação, ou seja, o módulo de armazenamento é função exclusivamente da frequência. Essa região se denomina “região de viscoelasticidade linear”. Todos os ensaios realizados neste trabalho se encontram nessa região.

Também é possível fazer varreduras de frequência, variando a frequência e mantendo constante a deformação ou tensão (amplitude da onda), como mostra a Figura 2.5.

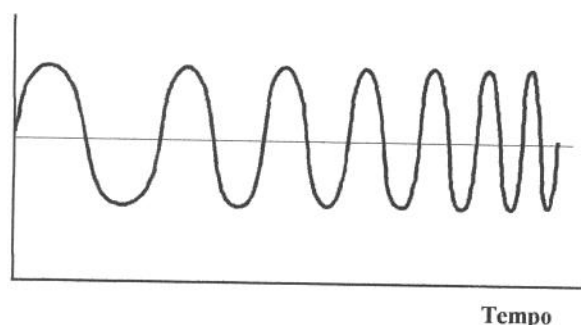


Figura 2.5: Varreduras de frequência a tensão constante
Adaptada, Steffe, J.F. (1996).

A interpretação dos resultados dos testes dinâmicos pode ser feita de maneira equivalente analisando as curvas de viscosidade (η' , η'' , η^*) em função da taxa de deformação oscilatória ou da frequência, ou dos módulos de energia (G' , G'' , G^*) em função da frequência de oscilação, uma vez que a viscosidade complexa e o módulo de cisalhamento complexo são interdependentes por definição.

Os dados experimentais de G' e G'' plotados em função da frequência (ω) produzem o que se chama “espectro mecânico” (GIBOREAU *et al.*, 1994), cuja interpretação é análoga ao espectro de relaxação, considerando que baixas frequências correspondem a grandes intervalos de tempo e vice-versa. A Figura 2.6 mostra um espectro mecânico completo para polímeros de alto peso molecular.

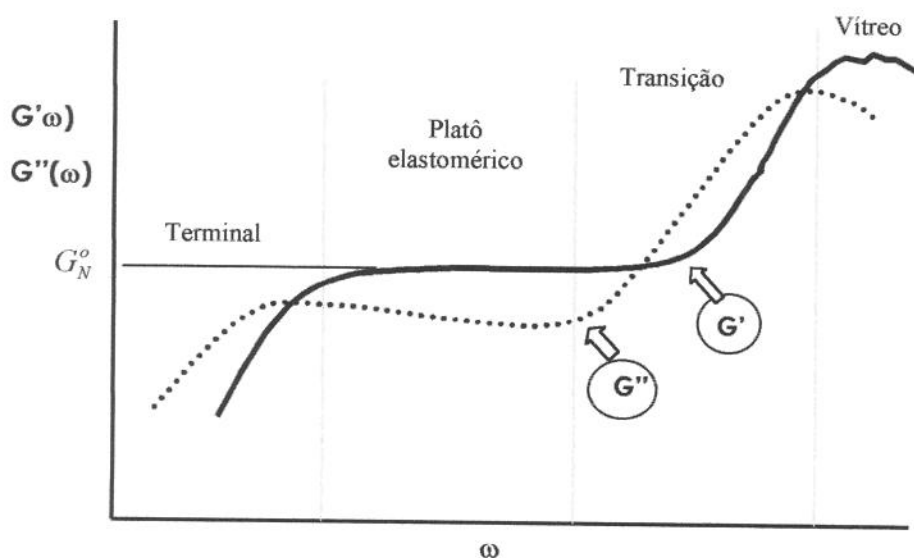


Figura 2.6: Espectro mecânico típico de sistemas poliméricos
Adaptado de Gressley, W.W. (1984)

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

A influência da frequência oscilatória sob o módulo de armazenamento e sob a viscosidade complexa, aumenta quando a concentração de biopolímeros, densidade de entrelaçamentos, ou desenvolvimento estrutural em solução aumentam. Em baixas frequências, ambos módulos crescem com o aumento da frequência. Sendo que $G'(\omega)$ permanece sempre menor que $G''(\omega)$, isto é, a resposta viscosa predomina, indicando que as cadeias moleculares podem se desentrelaçar e rearranjar-se durante o longo período de oscilação. O comportamento do escoamento é controlado pelo movimento translacional das macromoléculas. Em frequências intermediárias, G' torna-se maior que G'' , tornando-se relativamente constante, o que demonstra que os curtos períodos de oscilação não permitem o desentrelaçamento das moléculas. Nesse caso, os entrelaçamentos desempenham o papel de zonas de junção intermoleculares temporárias. Uma nova inversão nas magnitudes é observada na região de transição e finalmente, quando o estado vítreo é atingido, G'' diminui e G' torna-se predominante. Estas regiões características podem ser associadas qualitativamente com diferentes tipos de respostas moleculares e aparecem com diferentes graus de definição e proeminência, dependendo se o polímero é de alto ou baixo peso molecular, amorfo ou cristalino, se encontra acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea, se está concentrado ou diluído em algum solvente (GRAESSLEY, 1984; FERRY, 1980).

Os ensaios dinâmicos podem ser usados para a predição de propriedades em estado estacionário. Quando por exemplo, pode-se aplicar a regra de Cox-Merz (BIRD *et al.*, 1987), que prevê a coincidência entre os valores de viscosidade aparente em função da taxa de deformação em cisalhamento estacionário e de viscosidade complexa em função da frequência.

2.4 MODELOS CONSTITUTIVOS REOLÓGICOS

Os modelos capazes de descrever o comportamento de materiais em termos das componentes de tensão, deformação e taxa de deformação são chamados modelos constitutivos

(KOKINI *et al.*, 1995).

HOLDWORTH (1993) fez uma revisão bastante completa sobre modelos constitutivos empregados para alimentícios e dos dados de propriedades reológicas de alimentos já publicados. Nesse trabalho, o autor aborda as equações de predição para fluidos não-newtonianos, dependentes do tempo ou viscoelásticos e as influências da temperatura e da concentração.

2.4.1 Fluidos Newtonianos

HOLDSWORTH (1993) indica que os fluidos chamados newtonianos seguem a Lei de Newton da viscosidade. Apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento σ (Pa) e taxa de deformação $\dot{\gamma}$ (s^{-1}). Trata-se de um modelo matemático de um parâmetro (η):

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \quad (2.20)$$

onde: η é a viscosidade (Pa.s)

Geralmente este modelo é adequado a líquidos de baixa viscosidade como água, leite e sucos de fruta clarificados.

2.4.2 Fluidos Não-Newtonianos

2.4.2.1 Independentes do tempo

A relação entre tensão de cisalhamento (σ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) pode ser expressa pela denominada lei da potência ou modelo de Ostwald (Equação 2.21)

$$\sigma = k(\dot{\gamma})^n \quad (2.21)$$

$$\log(\sigma) = \log(k) + n \log(\dot{\gamma}) \quad (2.22)$$

Os valores de k e n são constantes para um fluido em particular em uma determinada temperatura. O valor de k reflete uma medida da consistência do fluido, sendo que um valor alto representa um material muito consistente, e n é o índice de comportamento do fluido (CHEREMISINOF, 1987; LEWIS, 1993).

Fluidos que seguem a lei da potência (LP) e que apresentam $n < 1$ são chamados pseudoplásticos. Entre eles pode-se citar como exemplo sucos de frutas concentrados, purês de frutas, concentrados protéicos, hidrocolóides e alguns cremes. Quando $n > 1$, diz-se que o fluido é dilatante. Esse comportamento é encontrado em suspensões de amido e melão.

O modelo LP, quando aplicado a fluidos pseudoplásticos, produz viscosidade aparente tendendo a infinito e zero, quando as taxas de deformação tendem a zero e infinito, respectivamente. Na aplicação do modelo LP numa faixa ampla de valores da taxa de deformação, recomenda-se utilizar duas ou três sub-regiões para melhor ajuste (RAO, 1975)

O modelo de Herschel-Bulkley (HB) é uma forma modificada de Ostwald-De-Waele, (RAO & COOLEY, 1983), ou seja, o que diferencia um do outro é a presença (no primeiro modelo) de um termo da tensão de cisalhamento inicial.

$$\sigma = \sigma_o + k(\dot{\gamma})^n \quad (2.23)$$

O modelo reológico de Casson foi desenvolvido para suspensões de partículas em meio newtoniano. Esse modelo tem sido amplamente utilizado em alimentos, particularmente na estimativa da tensão inicial (CHARM, 1963; VITALI & RAO, 1984), sendo adotado pelo "International Office of Cocoa and Chocolate" (RAO & RIZVI, 1986):

$$(\sigma)^{\frac{1}{2}} = k_c + k_{o,c}(\dot{\gamma})^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

Onde: k_c , $k_{o,c}$ são constantes do modelo. O valor $k_{o,c}$ tem sido utilizado como estimativa do valor da tensão inicial (RAO, 1977; RAO, 1986).

MIZRAHI & BERK (1972) desenvolveram um modelo reológico, que é uma modificação do modelo de Casson, baseado no modelo de uma suspensão de partículas interagindo em um solvente pseudoplástico. A equação resultante, modelo de Mizrahi-Berk (modelo MB), é:

$$(\sigma)^{\frac{1}{2}} = k_{o,c} + k_o(\dot{\gamma})^{n_m} \quad (2.25)$$

onde k_c , k_{oc} e n_m são parâmetros a serem determinados com o ajuste. Analogamente ao modelo de Casson, o valor de $k_{o,c}$ tem sido utilizado como estimativa do valor da tensão de cisalhamento inicial.

2.4.2.2 Dependentes do tempo

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

As constantes reológicas de alguns fluidos Não-Newtonianos são dependentes do tempo de aplicação da tensão. Esta categoria se divide em fluidos que perdem consistência como o tempo, os tixotrópicos, como a maionese, leite condensado e molhos de carboidratos e aqueles que tornam-se mais consistentes ou viscosos ao longo tempo, os fluidos reopéticos. Não é comum se observar comportamento reopéticos em alimentos.

No outro grupo, a viscosidade aparente dos fluidos aumenta com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento e são denominados reopéticos. Esse são casos muito complexos e raros, não sendo muito frequentes no campo dos alimentos. O comportamento desses fluidos, normalmente, não é incluído nos cálculos de engenharia, devido à complexidade do fenômeno, que está associado à elasticidade dos fluidos (AWUAH *et al.*, 1993)

2.4.3 Fluidos Viscoelásticos

Soluções de biopolímeros exibem comportamentos intermediários entre um sólido perfeitamente elástica e um líquido puramente viscoso, ou seja, são sistemas viscoelástico (SILVA & RAO, 1992).

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

outra é dissipada. A tensão depende do histórico de deformação, pois passa-se algum tempo antes que o material volte à sua forma anterior (GRAESSLEY, 1984).

O grupo adimensional que caracteriza os materiais viscoelásticos é o número de Deborah. Este número poderia ser interpretado como a razão entre as forças elásticas e viscosas e, é definido como a razão entre o tempo característico do material (T_m) e o tempo característico do processo (T_p).

$$De = \left(\frac{T_m}{T_p} \right) \quad (2.26)$$

Quando $De \ll 1$ o fluido é considerado viscoso e neste caso as mudanças de conformação internas causadas pelo escoamento são destruídas pelo movimento térmico. No caso de um sólido elástico, o material tensionado pelo escoamento não tem tempo para relaxar durante a escala de tempo do processo ou do experimento e $De \gg 1$ (BARNES et al., 1989).

Para se caracterizar fluidos viscoelásticos é necessário um modelo constitutivo que descreva as componentes de tensão, deformação e taxa de deformação. Para desenvolver esse modelo para o caso de viscoelasticidade linear, o princípio de sobreposição de Boltzmann é usado. Segundo esse princípio, para um material viscoelástico linear, pode-se simplesmente adicionar as tensões resultantes de deformações aplicadas a diferentes tempos:

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^N G(t-t_i) \delta\gamma(t_i) \dots \dots \dots (t > t_i) \quad (2.27)$$

onde $\delta\gamma(t_i)$ é o incremento de deformação aplicado no tempo t_i e $G(t-t_i)$ é função que relaciona tensão e deformação.

O princípio de sobreposição de Boltzmann é usado para obter modelos constitutivos empíricos, como o Modelo de Maxwell (KOKINI et al., 1995).

Se o histórico de tensão é suave, pode-se usar a forma integral para obter a equação da viscosidade linear:

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.28)$$

onde G é o módulo de relaxação (FERRY, 1980)

Em testes dinâmicos a deformações pequenas (viscoelasticidades linear), a deformação aplicada é dada por :

$$\gamma = \gamma_o \text{sen}(\omega t) \quad (2.29)$$

Onde γ_o é a amplitude máxima da deformação

Aplicando a regra da cadeia:

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_o \cos(\omega t) \quad (2.30)$$

Substituindo na equação 2.28 tem-se:

$$\sigma(t) = - \int_0^{\infty} G(s) \omega \gamma_o \cos(\omega(t-s)) ds \quad (2.31)$$

onde $s = t-t'$ (transformada de Fourier-Laplace)

Resolvendo a função: $\cos(\omega(t-s))$. A equação 2.32 pode ser escrita como a soma de dois termos:

$$\sigma(t) = \gamma_o \left[\omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen}(\omega s) ds \right] \text{sen}(\omega t) + \gamma_o \left[\omega \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds \right] \cos(\omega t) \quad (2.32)$$

O primeiro termo da equação 2.27 está em fase (termo de seno) e o segundo está defasado em $\pi/2$ (termo em cosseno). O termo em fase representa a característica elástica do fluido, e o termo defasado representa a característica viscosa (RAO, 1992). A composição dessas duas componentes é o que caracteriza um fluido viscoelástico. A equação 2.30 é simplificada escrita na forma (TELIS, 1996):

$$\sigma(t) = \gamma_o (G' \text{sen}(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (2.33)$$

onde os módulos de armazenamento e de dissipação, G' e G'' , são funções da frequência e são dados pelas transformadas de seno e cosseno de Fourier do módulo de relaxação, que é função do tempo.

O modelo de Maxwell é obtido por associação em série de dois elementos: uma espiral responsável pela característica elástica e um amortecedor viscoso. Para um sistema submetido a uma tensão σ , conforme a figura abaixo, as deformações simplesmente se somam:

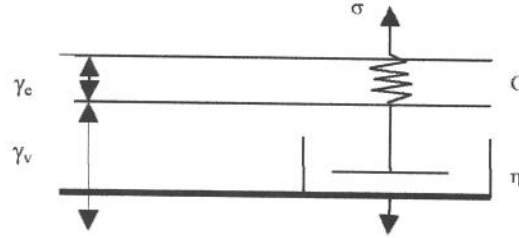


Figura 2.7: Diagrama esquemático do modelo Maxwell

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad (2.34)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.35)$$

Multiplicando a equação (2.35) por η , esta pode ser descrita da seguinte forma:

$$\sigma + \lambda \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.36)$$

onde $\lambda = \eta/G$ é o tempo de relaxação.

Se $G \rightarrow \infty, \lambda \rightarrow 0$, trata-se de um fluido Newtoniano;

$\eta \rightarrow \infty, \lambda \rightarrow \infty$, trata-se de um sólido Hookeano.

O modelo de Kelvin-Voigt, supõe que os elementos viscosos e elástico em paralelo fornecendo a representação dos materiais chamados “corpos de Voigt”

Neste caso, as deformações para os dois elementos e as tensões se somam.

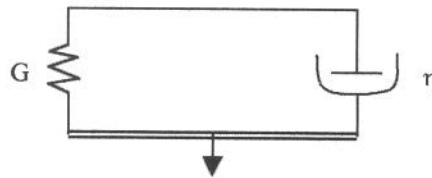


Figura 2.8: Diagrama esquemático do modelo Kelving-Voing

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_v \quad (2.37)$$

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (2.38)$$

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA

Foi utilizada a variedade "*Amaranthus cruentus*" produzida pela Embrapa- Cerrados. O amido foi extraído da semente do Amarantho.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Moagem úmida do grão de amarantho

A técnica empregada foi proposta por PEREZ *et al.* (1993) (Figura 3.1). A metodologia está descrita no anexo A1.

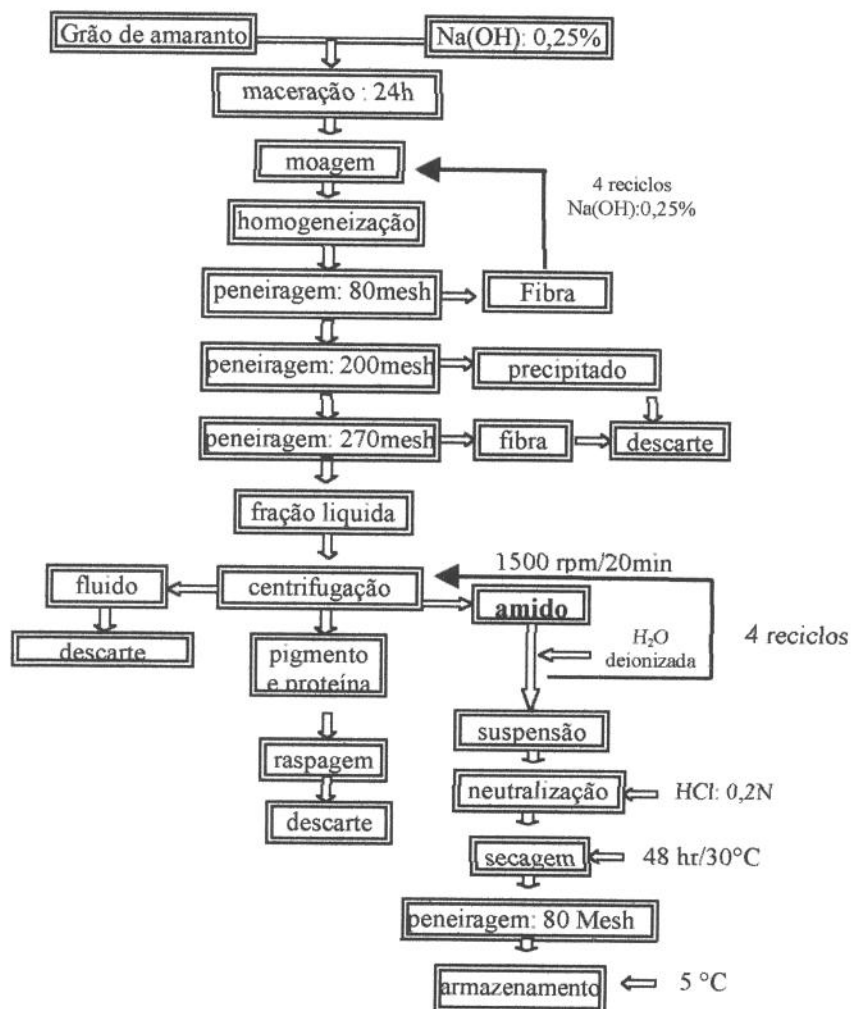


Figura 3.1: Fluxograma para isolamento de amido de amarantho por moagem úmida

3.2.2 Análises química do amido

3.2.2.1 Determinação de umidade

O conteúdo de umidade de amido é determinado secando a amostra até o peso constante em estufa a 100 – 120°C, seguindo a técnica, descrita no anexo A2.

3.2.2.2 Determinação de cinzas

Foi realizado segundo a técnica 923.03, AOAC (1996). A metodologia está descrita no Anexo A3.

3.2.2.3 Determinação de Proteínas

Foi determinado seguindo a técnica 976.05, AOAC (1996). A metodologia está descrita no anexo A4.

3.2.2.4 Determinação de Lipídios

Foi realizado segundo o método de BLIGH & DYER (1959). A metodologia está descrita no Anexo A5.

2.2.2.5 Determinação de Fibra Bruta

Foi determinada seguindo a técnica 962.09, AOAC (1998), cuja metodologia está descrita no Anexo A6.

2.2.2.6 Determinação de teor de Amilose

Na determinação do teor de amilose foi utilizado o método colorimétrica de KNUTSON (1986), cuja metodologia está descrita no Anexo A7.

3.2.3 Caracterização física do amido

3.2.3.1 Índice de absorção de água

O índice de absorção de água é o peso do gel obtido por grama de amostra seca, de acordo com o método de DOUBLIER *et al.* (1969). A metodologia está descrita no Anexo A8.

3.2.3.2 Índice de inchamento e solubilidade

Foi determinado empregando o método por SCHOCH (1964). A metodologia está descrita no anexo A9.

3.2.4. Medição das isotermas de sorção

3.2.4.1 Preparação das amostras

Foram preparadas amostras de amido previamente peneiradas, foram submetidas a um processo de secagem suave com a finalidade de se obter amostras totalmente desidratadas. Foram usadas 2 g de amostras em pesa-filtros.

De acordo com GREENSPAN (1977), foram preparadas soluções saturadas de NaOH, LiCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, KI e NaCl que posteriormente foram colocadas na base de dessecadores fechados.

3.2.4.2 Procedimento

As isotermas de sorção foram determinadas em triplicatas às temperaturas de 25°, 40° e 50°C. Os pesa-filtros contendo o amido foram colocados em dessecadores na presença de soluções saturadas.

Todas as amostras foram deixados por 30 dias até atingir o equilíbrio; o conteúdo de umidade de equilíbrio das diferentes amostras foram determinadas por secagem em estufa a 70°C, até atingir peso constante.

3.2.4.3 Modelagem das Isotermas de sorção

O modelo utilizado para o ajuste de isotermas de sorção de amido de amaranto foi a equação GAB.

3.2.4.4 Estimativa do calor isostérico de sorção

Para estimar o calor isostérico de sorção, utilizou-se a equação 2.4. O método convencional para avaliar q_{st} em função de $1/T$, é determinar o coeficiente angular, a partir do qual se calcula o valor de q_{st} .

3.2.5 Medidas reológicas em estado estacionário e dinâmico

Nas medidas reológicas em estado estacionário (escoamento) e dinâmico (oscilatórios) foram usadas concentrações de 5% a 15% de amido amaranto a temperaturas entre 10°C a 75°C. Essas temperaturas foram mantidas na placa inferior pelo sistema Peltier e banho termostatzado. Os testes foram realizados em um reômetro de tensão controlada, marca Carrimed, modelo 500 CSL² (Figura 3.2). A geometria utilizada foi de cone/placa, sendo que o cone de aço inoxidável, truncado na extremidade, tinha 6 cm de diâmetro e ângulo de inclinação de 1° 58'. O *gap* usado para todas as medidas foi de 67 µm, fixado pelo equipamento.

Foi colocado um sistema de proteção acrílico (Figura 3.2) sobre a geometria superior para prevenir a evaporação da amostra e consequentemente evitar ressecamento das amostras nas bordas da geometria, principalmente nas experimentos de 30 a 50°C, a temperaturas maiores foram vedadas com glicerol.

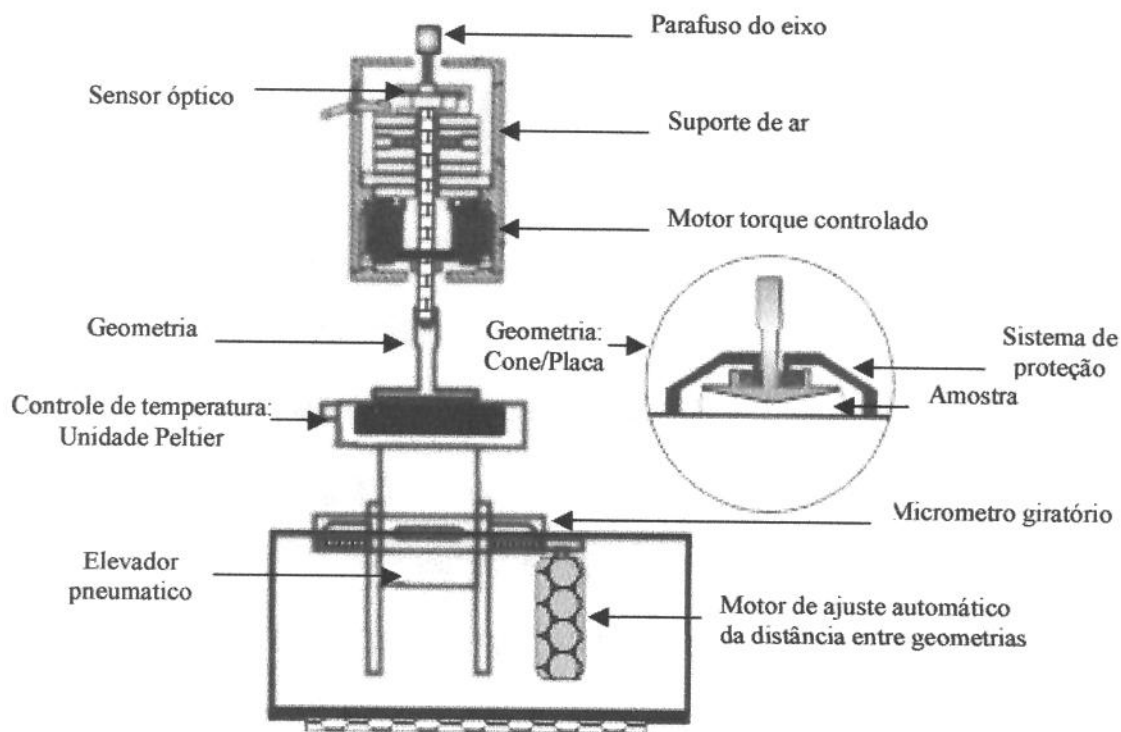


Figura 3.2: Reômetro de tensão controlada da marca CarriMed CLS²500

3.2.5.1 Preparação das amostras gelatinizadas

Foi utilizado um equipamento para gelatinizar o amido de amaranto (Figura 3.3). O sistema de agitação constou de um motor de velocidades variável, com seletor de velocidades, provido de um rotor com uma pá de aço inoxidável em forma de elipse semicircular móvel com um eixo de 4 cm de diâmetro.

Foi submerso o frasco de vidro com amido de 5 a 15% num banho termostático a 80°C. Uma vez que foi introduzida a pá misturadora no frasco, o motor foi posto em funcionamento a 60 rpm de tal maneira o amido permanece constantemente em suspensão uniforme. O frasco foi deixado dentro do banho por 300 segundos até atingir a temperatura de gelatinização.

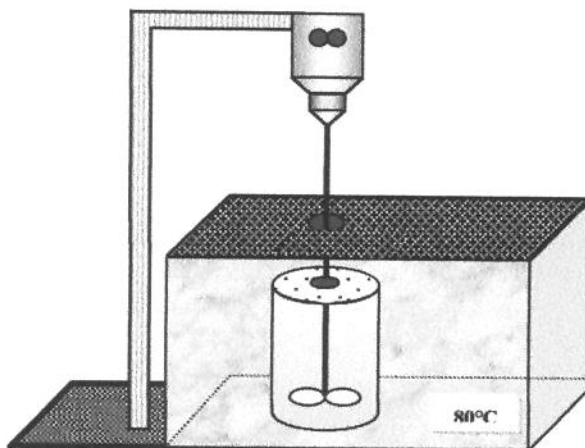


Figura 3.3: Equipamento para gelatinizar amido

3.2.5.2 Ensaios estacionário

Nesse teste foram usadas amostras de amido que foram previamente gelatinizadas. Foi utilizada a técnica de passos múltiplos de tensão controlada. Foram realizadas varreduras de tensão de cisalhamento para obter as curvas de escoamento, variando a tensão de maneira a obter taxa de deformação de $0,001$ até 500 s^{-1} . Os dados foram tomados em escala logarítmica para obtenção de uma distribuição adequada dos pontos. Todos os dados foram feitos em duplicata e triplicata.

3.2.5.3 Viscoelasticidade linear

Nos ensaios oscilatórios, uma varredura de tensão de oscilação, com 40 pontos entre $0,05 \text{ Pa}$ e $5,0 \text{ Pa}$, foi realizada para obter o intervalo de viscoelasticidade linear. A frequência foi mantida constante de $1,0 \text{ Hz}$. O uso de grande número de pontos foi necessário devido à estreita faixa do intervalo linear.

3.2.5.4 Temperatura de gelatinização

A temperatura de gelatinização foi determinada para concentrações de 5%, 10% e 15% de amido de amaranto por determinação de G' e G'' em função de rampas de temperatura de 60°C até 90°C , a frequência (ω) constante de 1 Hz com um valor de tensão de oscilação dentro do intervalo de viscoelasticidade linear. A taxa de aquecimento foi de $0,0333\text{K/s}$.

3.2.5.5 Cinética de gelatinização

Para a cinética de gelatinização foram realizadas varreduras de tempo em uma faixa de temperatura de gelatinização de 68°C a 75°C, concentrações entre 5, 10 e 15% de amido de amaranto por determinação de G' e G'' em função de rampas de tempo de 0 até 600 segundos, a frequência (ω) constante de 1Hz, com um valor de tensão de oscilação dentro do intervalo de viscoelasticidade linear.

3.2.5.6 Caracterização dos géis

Os espectros mecânicos das diversas amostras foram determinados por varredura da frequência entre 0,002Hz a 10Hz, com um valor de tensão dentro do intervalo de viscoelasticidade linear.

3.2.6 Análise dos dados

As curvas de escoamento obtidas foram ajustadas aos modelos de Ostwald-De-Waele e Herschel – Bulkley. Nos ensaios dinâmicos, usou-se a equação empírica (2.5) para descrever a mudança da viscosidade complexa sobre a gelatinização (TATTIYAKUL & RAO, 2000). Para descrever melhor as curvas de viscosidade normalizadas em função do tempo foi usada a equação 2.8 (DOLAN & STEFFE, 1989).

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

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

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

onde:

SQR: soma quadrática da regressão;

SQT: soma quadrática total;

y_{pre} : valores previstos pelo modelo;

y_{obs} : valores observados experimentalmente.

$\bar{y}$: média amostral

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RENDIMENTO DE AMIDO

O rendimento porcentual do processo de separação do amido foi de 36,86 % em base seca. O valor obtido resultou razoavelmente coincidente com o informado por CALZETTA & SUAREZ (1999) cujo rendimento foi de 40,0% em base úmida em condições similares às implementadas neste trabalho. MYERS & FOX (1994) obtiveram um valor de 32,6% em base seca.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA DO AMIDO

A Tabela 4.1 apresenta a composição centesimal de amido de amaranto

Tabela 4.1: Análise química do amido de amaranto

Composto	%
Umidade	10,8 b.u
Cinzas	2,91 b.s.
Proteínas	0,41 b.s.
Lipídios	0,09 b.s.
Fibra	1,10 b.s.
Amilose	5,80 b.s.
Amilopectina (calculado por diferença)	89,7 b.s.

Os valores de cinzas, proteínas e teor de amilose são inferiores aos obtidos por CALZETTA & SUAREZ (1999), no entanto os valores de lipídios e fibras são superiores aos citados por esses autores.

O valor determinado de teor de amilose demonstra que se trata de um amido tipo ceroso, está conformado principalmente por amilopectina. O amido de milho foi utilizado como referência para os testes de caracterização física deste trabalho, sendo que o valor de amilose foi de 18,5%, que é superior ao do amaranto.

Os valores são similares com os determinados por CALZETTA & SUAREZ (1999), para amido (*amaranthus cruentus*) obtido de sementes produzidas na Pampa, Argentina, com conteúdo de amilose de 6,57% b.s.

HOOVER *et al.* (1998) determinaram várias características químicas e físico-químicas para diversos cultivares de *Amaranthus cruentus* (Mexicano, Africano, A200D). Os valores de conteúdo de amilose foram de 3,9; 4,5; 5,7% respectivamente para os diversos cultivares. Pode-se verificar que os valores encontram-se dentro das mesmas faixas aqui medidas.

4.3 ANÁLISES FÍSICAS DE AMIDO

4.3.1 Índices de inchamento

PEREZ *et al.* (1993) indicam que os índices de solubilidade e inchamento medidos nas faixas de temperaturas até a gelatinização, são indicativos dos enlaces associativos que existem dentro do grânulo de amido. A Figura 4.1 apresenta a curva do índice de inchamento de amido de amaranto e amido de milho comercial

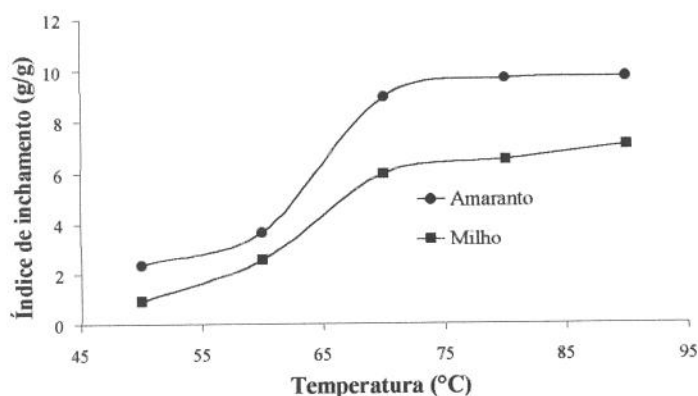


Figura 4.1: Curva de índice de inchamento de amido de amaranto e milho

Os valores de índice de inchamento para todas as amostras incrementam-se ao aumentar a temperatura. Não obstante, o aumento é mais marcado entre 55°C e 70 °C que entre 75°C e 90°C. A força da rede miscelar dentro do grânulo é o principal fator de controle no inchamento.

Comparando os valores de índice de inchamento na Figura 4.1, pode se observar que o amido de amaranto mostra valores superiores que o amido de milho. Esse resultado correlaciona-se negativamente com o conteúdo de amilose achado para ambos amidos: amaranto (5,8%) e milho (18,5%).

A porcentagem menor da amilose conduziria a uma estrutura interna do grânulo mais frágil, possibilitando um inchamento maior. Esse resultado concorda com STONE *et al* (1984) que demonstraram que um conteúdo maior em amilose inibe o inchamento do grânulo do amido. Pode se observar que a influência da temperatura no inchamento foi mais notável para o amido de amaranto.

BHANDARE *et al.* (2002) determinaram para amido de amaranto variedade *Panculatos linn* (Rajgeera), um poder de inchamento que varia de 8,89 até 20%, quando a temperatura muda de 45 até 95°C, valores maiores que os aqui determinados.

4.3.2 Índices de solubilidade

O índice de solubilidade também aumentou com a temperatura, especialmente a temperaturas maiores que 70°C, como se mostra na Figura 4.2. Os valores de índice de solubilidade do amido de amaranto foram menores do que o amido de milho para a temperatura de 90°C. Os valores de solubilidade são comparáveis aos determinados por CALZETTA *et al.* (2000), entretanto estes valores são bem menores aos determinados por PEREZ *et al.* (1993), que trabalharam tanto com *Amaranthus cruentus* e *Amaranthus hypocondriacus*. Estes amidos produzidos comercialmente (American, Amaranth Inc, USA) apresentaram solubilidade de 92 e 100% a 85 e 95°C respectivamente. Pelo qual pode-se concluir que existe uma desintegração total dos grânulos nessas temperaturas, o que não aconteceu, com o amido desde trabalho. O grau de solubilidade é atribuído ao conteúdo de amilose, o componente do amido mais solúvel, que se lixívia do grânulo inchando (PAREDES-LOPEZ *et al.*, 1989).

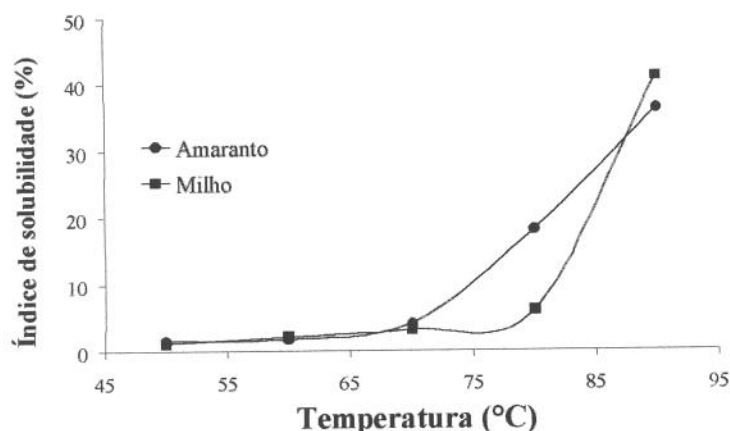


Figura 4.2: Curva de índice de solubilidade de amido de amaranto e milho

4.3.3 Índice de absorção de água

O índice de absorção de água foi medido a temperatura ambiente (25°C). Os valores resultantes do ensaio se mostram na tabela 4.2, média de triplicata, guardam uma boa correlação com os valores publicados na bibliografia.

Tabela 4.2: Valores do índice de absorção de água a 25°C.

Amido	Índice de absorção de água
Milho (este trabalho)	1,009 g/g _{seco}
Amaranto (este trabalho)	1,315 g/g _{seco}
Amaranto (CALZETTA <i>et al.</i> 2000)	1,340 g/g _{seco}
Amaranto (BELLO-PEREZ <i>et al.</i> 1998)	0,52% b.s.

Como pode se observar, a absorção de água do amido de amaranto é superior ao do amido de milho, sendo que a variação na capacidade de absorção de água do grânulo de amido pode se atribuir à diferença no grau de associação intermolecular dentro do polímero como resultado das forças associativas de uniões covalentes e pontes de hidrogênio. A amilose é o fator de reforço dentro do grânulo, e a capacidade maior de absorção está associada à menor porcentagem de desta (LORENZ, 1990).

4.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO

Os valores de umidade de equilíbrio correspondentes às distintas atividades de água e temperatura de ensaio são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Umidade de equilíbrio de amido de amaranto nas temperaturas de 25, 40 e 50°C

25°C		40°C		50°C	
a_w	$x(b.s.)$	a_w	$x(b.s.)$	a_w	$x(b.s.)$
0,0823	0,0578	0,0626	0,0407	0,0572	0,0362
0,1130	0,0719	0,1121	0,0636	0,1110	0,0567
0,3278	0,1251	0,3160	0,1082	0,3054	0,0971
0,5289	0,1697	0,4842	0,1434	0,4544	0,1255
0,6886	0,2315	0,6609	0,2050	0,6449	0,1871
0,7529	0,2870	0,7468	0,2561	0,7443	0,2443

A Figura 4.3 mostra as isotermas correspondentes às temperaturas de 25, 40 e 50°C. Na maioria dos sólidos porosos, a isoterma de sorção tem uma forma sigmoideal. Esse comportamento reflete os diversos estados de associação da água com o sólido.

As isotermas apresentam zonas convexas até atividades de água aproximadamente a 0,1; o qual corresponde aproximadamente à água adsorvida na monocamada. Essa água é ligada ao substrato por fortes enlaces hidrofílicos nos sítios polares da cadeia do polissacarídeo.

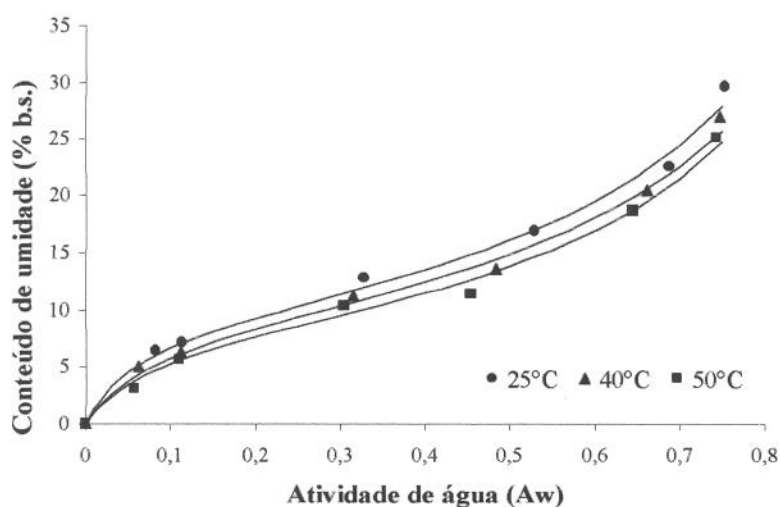


Figura 4.3: Isoterma de sorção de amido de amaranto a 25, 40 e 50°C.

Na Figura 4.3, para atividades de água entre 0,1 e 0,7 observa-se que a isoterma apresenta uma zona linear. Nesta região a água é retida de maneira mais débil pelo polissacarídeo, geralmente por pontes de hidrogênio, dentro dos poros do material. Para atividades de água maiores a 0,7 a água “condensada” está mecanicamente retida dentro dos poros do amido.

4.4.1 Modelagem das isotermas de sorção

As isotermas de sorção do amido de amaranto foram modeladas mediante a equação de GAB. Os parâmetros da equação foram calculados por regressão não linear para cada uma das temperaturas. A fim de avaliar o ajuste da equação 4.1 aos dados experimentais, calculou-se o erro relativo médio percentual (ERMP) mediante a seguinte equação:

$$ERMP(\%) = 100 \sum \left\{ \frac{(x_{\text{exp}} - x_{\text{pre}})}{N - p} \right\}^{0,5} \quad (4.1)$$

Onde x_{exp} e x_{pre} são os resultados de umidade experimental e preditos, respectivamente, N é o número de valores experimentais medidos e p é o número de parâmetros.

Os valores dos parâmetros da equação de GAB junto com o valor de ERMP se encontram na Tabela 4.4. Segundo LOMAURO *et al.* (1985) indicam que os valores ERPM menores a 3% são indicativos de bom ajuste dos valores experimentais ao modelo. Dos valores de ERMP na tabela pode-se dizer que o ajuste do dados experimentais ao modelo de GAB é razoavelmente satisfatório, observa-se também que o parâmetro C diminui com o aumento da temperatura de equilíbrio.

Tabela 4.4: Parâmetros de GAB estimados para o amido de amaranto

Temperatura (K)	X_m	C	k	ERMP (%)
298	0,0959	17,944	0,8893	1,6623
313	0,0909	14,188	0,870	1,5814
323	0,0817	13,188	0,9081	1,0252

Os valores de k menores que a unidade indicam que a entalpia da água na região das multicamadas é menor que a entalpia de vaporização da água pura, a qual é característica de adsorbatos polares como a água (DROST & HANSEN, 1969)

Na faixa de 25 a 40°C pode se observar uma pequena diminuição de k com a temperatura, o qual indica que as propriedades da água adsorvida diferem da água pura a medida que a temperatura aumenta. Essa tendência não se observa quando a temperatura de sorção se incrementa a 50°C.

4.4.2 Cálculo de calor isostérico de sorção

O método proposto consiste em avaliar $d \ln(a_w)/d(1/T)$ e substituir seu valor na equação 4.2. Esta equação permite correlacionar a dependência de q_{st} ao conteúdo de umidade,

$$q_{st} = Rk_1(k_2)^x \quad (4.2)$$

onde k_1 e k_2 são constantes obtidas por ajuste não linear

Os dados de calor isostérico de sorção foram correlacionados em função da umidade. O ajuste da equação (4.2) foi realizado utilizando o Software STATISTICA versão 5,0. Os seguintes valores foram obtidos: $k_1 = 4,759 \text{ K}^{-1}$ e $k_2 = 1,128$.

Na Figura 4.4 é apresentada a equação ajustada, onde a maior variação do calor isostérico com a umidade, se observa para valores de umidade próximos ao valor da monocapa. A medida que a multicapa é formada, essa variação menos pronunciada, com tendência a zero para níveis de umidade próximos a 20%.

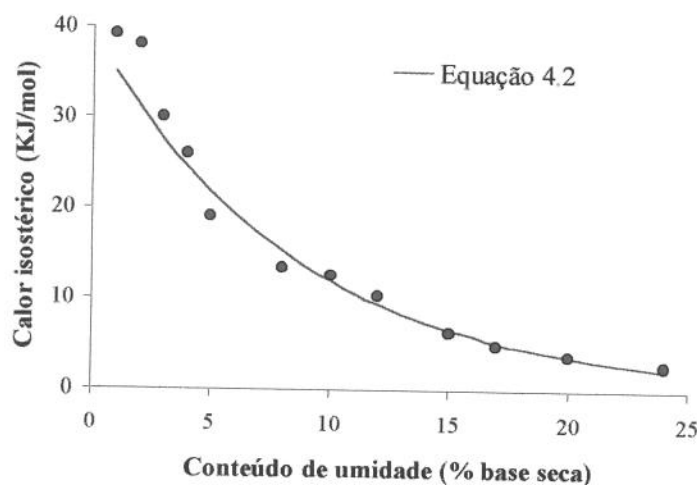


Figura 4.4: Calor isostérico de adsorção de amido de amaranto a diferentes conteúdos de umidade calculado a partir da equação 4.2.

4.5 ENSAIOS DE ESCOAMENTO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

4.5.1 Reogramas e curvas de viscosidade

Na obtenção de dados a taxas de deformação muito baixas que permitam a observação de vários pontos experimentais sobre o platô é necessário usar reômetros especiais onde o efeito de inércia seja desprezível. Os reômetros de tensão controlada, como usado neste trabalho, permitem maior sensibilidade a baixas taxas de deformação.

As Figuras 4.5 a 4.7 representam os reogramas (tensão de cisalhamento versus taxa de deformação) e as Figuras 4.9 a 4.11 representam as curvas de viscosidade (viscosidade aparente versus taxa de deformação) obtidas em diferentes temperaturas para a suspensão de amido previamente gelatinizada, nas concentrações de (5, 10, e 15)%. Os pontos marcados

representam os pontos reais dos reogramas, enquanto que as linhas contínuas são os resultados do modelo de Herschel-Bulkley (HB), que foi ajustado aos dados experimentais (item 4.5.2). Graficamente observa-se que o modelo de Herschel-Bulkley se ajusta melhor aos dados experimentais.

O valor do índice de comportamento indica o grau de pseudoplasticidade de suspensões de amido de amaranto, de forma que quanto mais afastado se encontra da unidade, maior a pseudoplasticidade do produto. Este comportamento pode ser visualizado nas Figuras 4.5 a 4.7, onde verifica-se que a inclinação das curvas de escoamento diminui com o aumento da taxa de deformação. Isto evidencia uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, verificando-se um comportamento pseudoplástico para a suspensão de amido de amaranto em todas as faixas de temperatura e concentração, que pode ser comprovado pelas Figuras 4.9 a 4.11.

Nas Figuras 4.5 a 4.7 observa-se que para uma taxa de deformação fixa a tensão de cisalhamento diminui a medida que aumenta a temperatura. Observa-se também que a tensão de cisalhamento aumenta com a concentração, a taxa de deformação e temperaturas constantes. Na Figura 4.8 e 4.12 pode observar-se o efeito da concentração sobre o comportamento reológico.

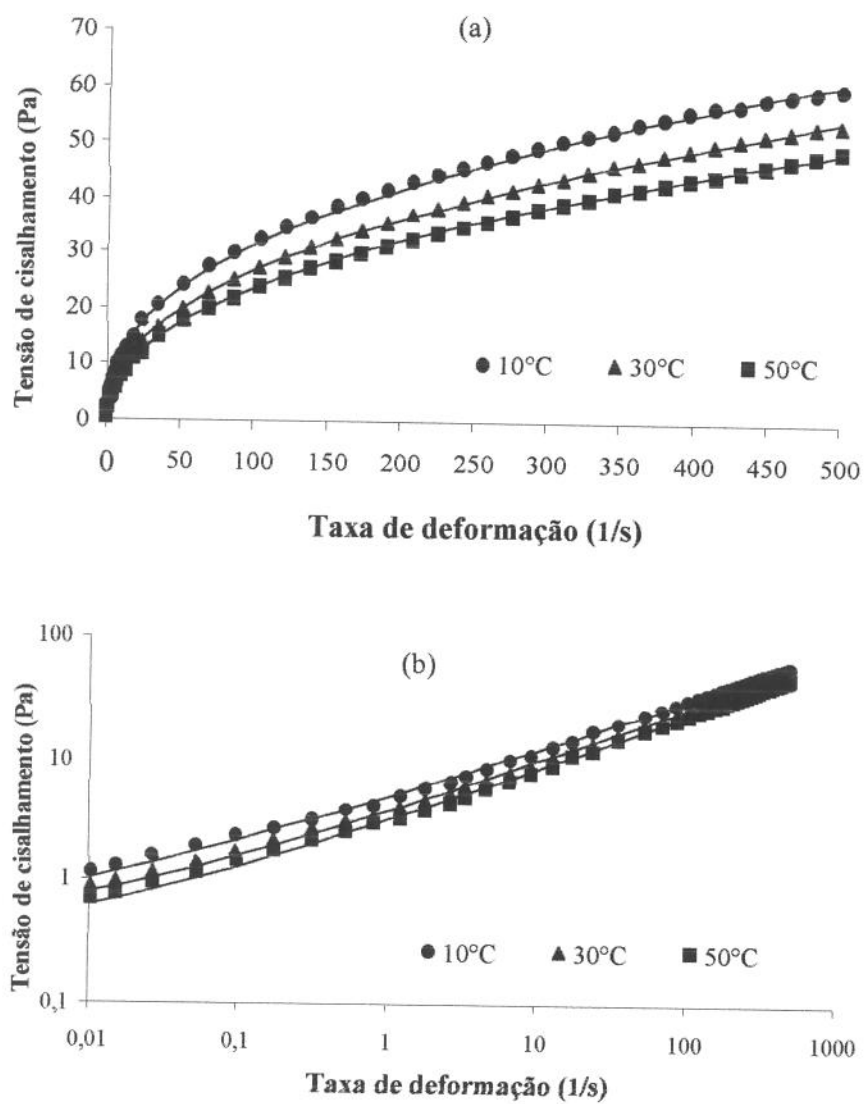


Figura 4.5 (a,b): Curvas de escoamento para amido de amaranto a concentração de 5% pelo modelo de Herschel-Bulkley

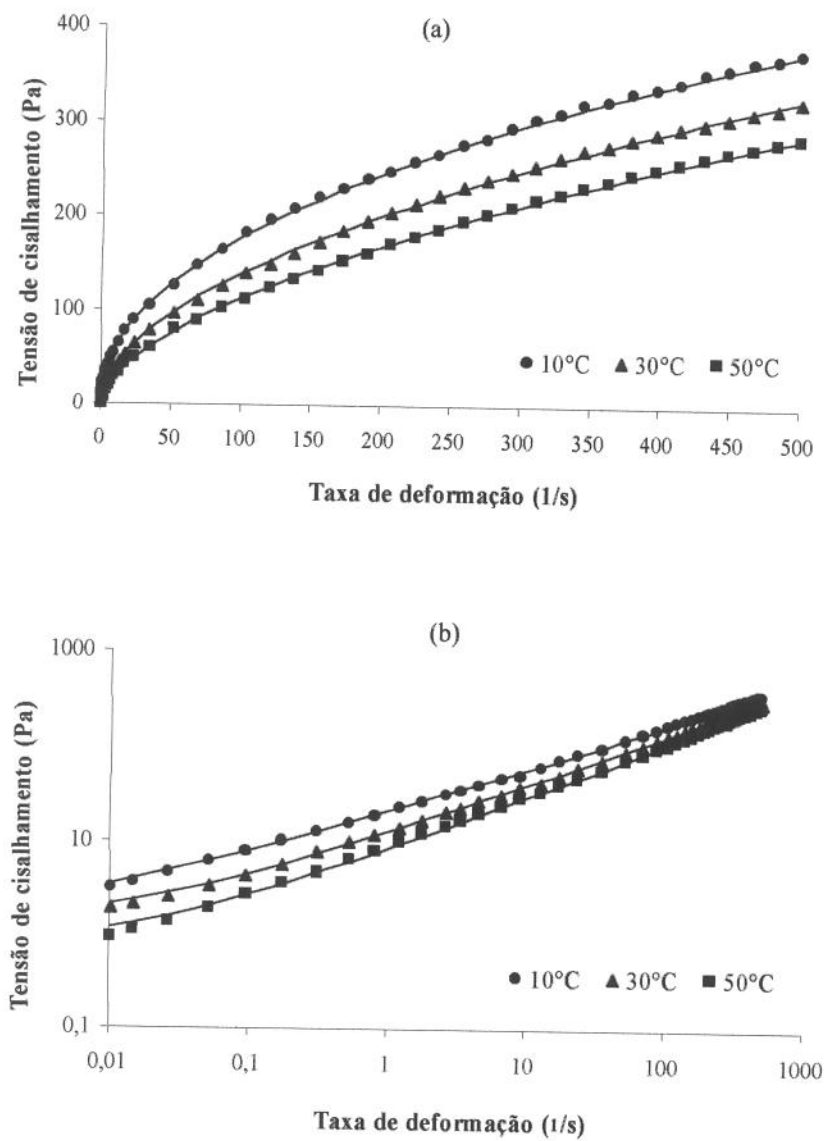


Figura 4.6 (a,b): Curvas de escoamento para amido de amaranto a concentração de 10% pelo modelo de Herschel-Bulkley

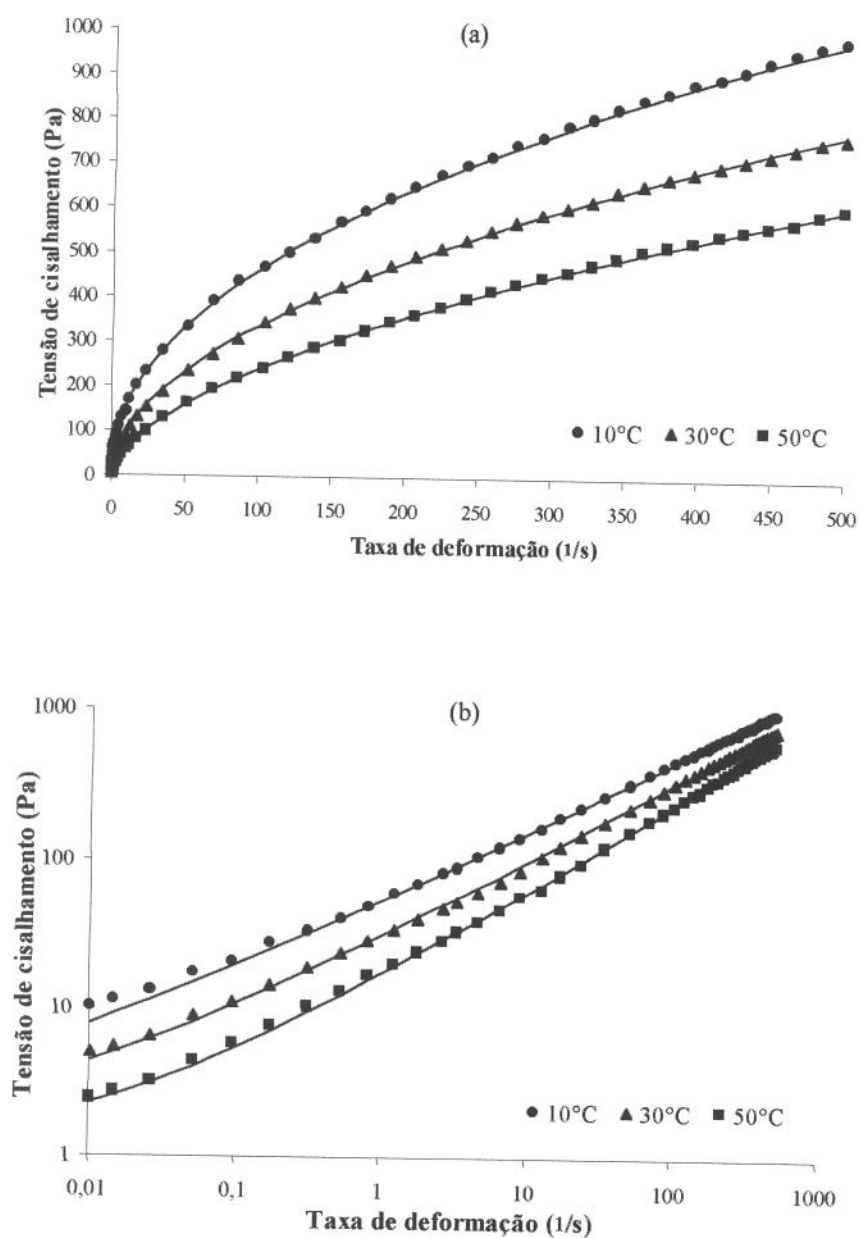


Figura 4.7(a,b): Curvas de escoamento para amido de amaranto a concentração de 15% descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley

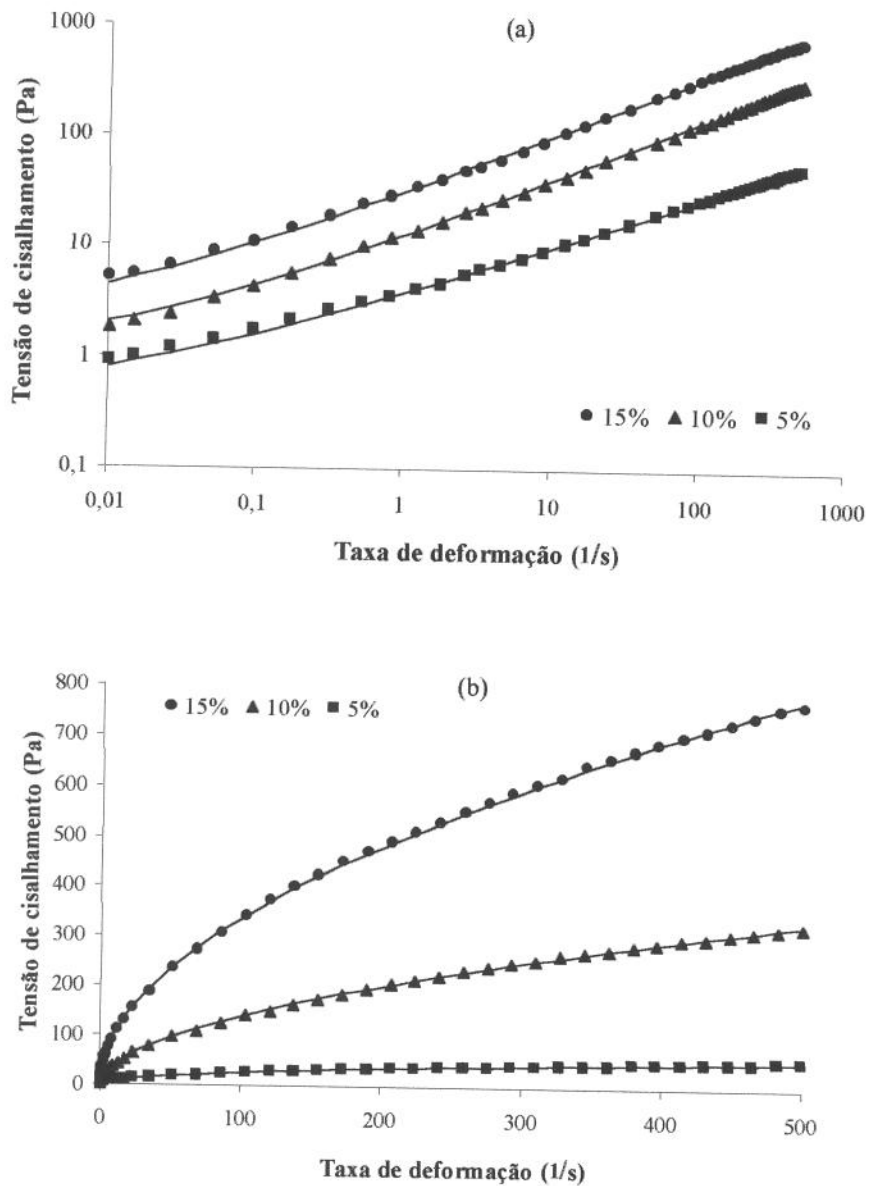


Figura 4.8(a,b): Curvas de escoamento para amido de amaranto a temperatura 30°C descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley

Os dados de viscosidade aparente e taxa de deformação foram graficadas em escala logarítmica e foi observado o comportamento típico de soluções de hidrocolóides.

Nas Figuras 4.9 a 4.11 observa-se que para uma taxa de deformação fixa, a viscosidade aparente diminui a medida que aumenta a temperatura. Observa-se também que a viscosidade aparente aumenta com a concentração, a taxa de deformação e temperatura constantes.

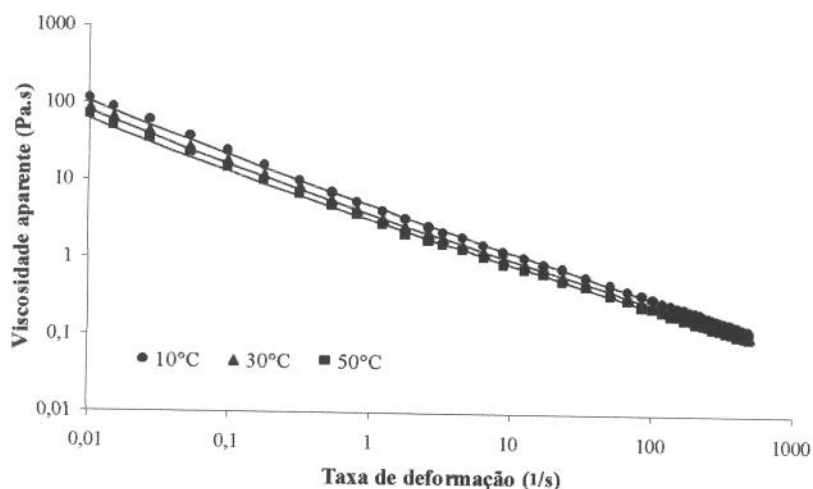


Figura 4.9: Viscosidade aparente para amido de amaranto a concentração de 5% pelo modelo de Herschel-Bulkley (□)

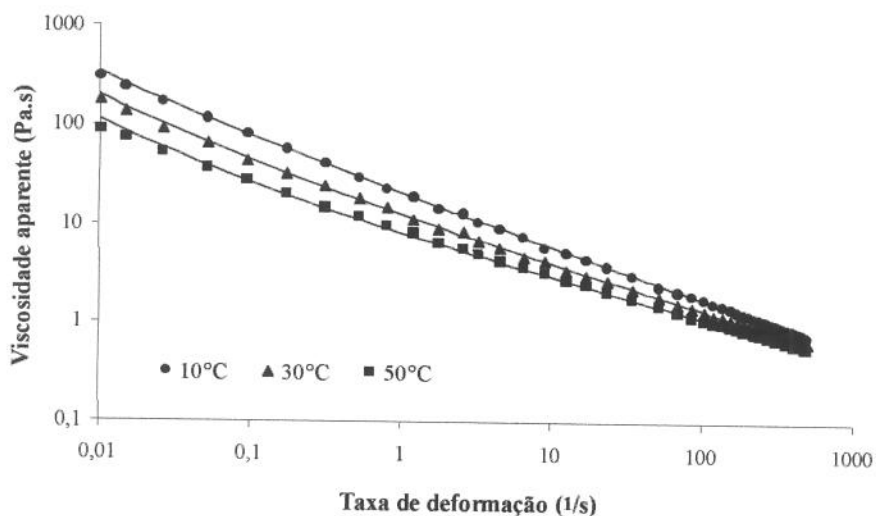


Figura 4.10: Viscosidade aparente para amido de amaranto a concentração de 10% pelo modelo de Herschel-Bulkley

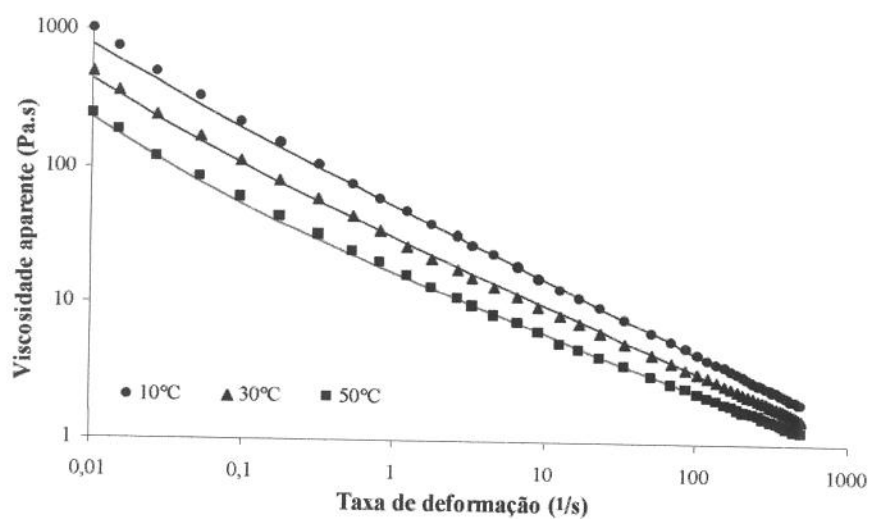


Figura 4.11 : Viscosidade aparente para amido de amaranto a concentração de 15% pelo modelo de Herschel-Bulkley

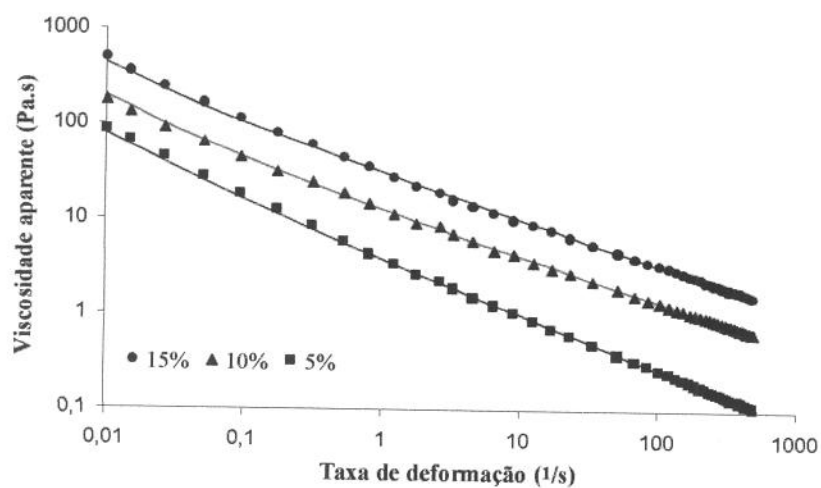


Figura 4.12 : Viscosidade aparente para amido de amaranto a temperatura de 30°C pelo modelo de Herschel-Bulkley

4.5.2 Modelagem e Obtenção dos Parâmetros Reológicos

Foram avaliados para o ajuste dos pontos experimentais das curvas de escoamento, o modelo de lei da potência de dois parâmetros (modelo de Ostwald-De-Waele) e lei da potência com três parâmetros (Modelo de Herschel-Bulkley). Os parâmetros reológicos e os parâmetros de controle dos ajustes foram determinados utilizando-se o software ORIGIN 5,0 através de regressão não linear.

Tabela 4.5: Parâmetros dos modelos de Ostwald-De-Waele e Herschel-Bulkley calculados para a suspensão de amido de amaranto a concentração de 5%

Parâmetros O.W.	10 °C	30°C	50°C
$k \text{ (Pa.s}^n\text{)}$	5,2647	4,1241	3,3140
n	0,3927	0,4170	0,4301
R^2	0,996	0,992	0,996
$\chi^2(10^2)$	0,1573	0,1376	0,0894
Parâmetros H.B.			
$\sigma_0 \text{ (Pa)}$	0,3578	0,3470	0,2521
$k \text{ (Pa. s}^n\text{)}$	4,6031	3,4521	2,9425
n	0,4146	0,4461	0,4511
R^2	0,997	0,994	0,998
$\chi^2(10^2)$	0,1341	0,0606	0,01935

Tabela 4.6: Parâmetros dos modelos de Ostwald-De-Waele e Herschel-Bulkley calculados para a suspensão de amido de amaranto á concentração de 10%

Parâmetros O.W.	10 °C	30°C	50°C
$k \text{ (Pa.s}^n\text{)}$	21,035	12,511	8,705
n	0,465	0,5251	0,5605
R^2	0,996	0,995	0,994
$\chi^2(10^2)$	2,7740	2,5960	2,5570
Parâmetros H.B.			
$\sigma_0 \text{ (Pa)}$	1,123	1,0210	0,6115
$k \text{ (Pa.s}^n\text{)}$	20,075	11,705	7,7125
n	0,4711	0,5351	0,5810
R^2	0,997	0,996	0,9970
$\chi^2(10^2)$	1,7140	1,5790	0,7343

Tabela 4.7: Parâmetros dos modelos de Ostwald-De-Waele e Herschel-Bulkley calculados para a suspensão de amido de amaranto á concentração de 15%

Parâmetros O.W.	10 °C	30°C	50°C
k (Pa.sⁿ)	56,0351	31,115	17,571
n	0,4610	0,5184	0,5710
R²	0,969	0,979	0,982
$\chi^2(10^2)$	14,28	9,4260	6,970
Parâmetros H.B.			
σ_0 (Pa)	1,902	1,746	1,198
k (Pa.sⁿ)	52,175	29,771	16,070
n	0,4721	0,5245	0,5843
R²	0,998	0,995	0,991
$\chi^2(10^2)$	7,3650	6,7410	3,6412

Na Tabela 4.5 a 4.7 são apresentados os ajustes dos parâmetros de controle para os modelos de Ostwald-De-Waele (O.W.) e Herschel-Bulkley (H.B.). Observando-se os valores de R^2 e χ^2 pode-se concluir que o melhor modelo de ajuste foi o de Herschel-Bulkley, verifica-se que, a uma dada concentração, o aumento da temperatura provoca uma diminuição dos valores de tensão inicial (σ_0)

Para o índice de consistência (k), verifica-se também a diminuição dos valores com o aumento da temperatura para as concentrações de 5, 10 e 15%. O índice de consistência (k) aumenta com a concentração e diminui com a temperatura, e o índice de comportamento (n) tem comportamento contrario, aumentado com a temperatura. Entretanto verifica-se um aumento com a concentração.

De uma forma geral, para todas as formulações, o modelo que apresentou os melhores valores para o coeficiente de correlação (R^2) e para o qui-quadrado (χ^2) foi o de Herschel-Bulkley. Apesar do modelo de Ostwald-De-Waele apresentar bons ajustes, do ponto de vista físico o modelo de três parâmetros (Herschel-Bulkley) apresentou altos valores de R^2 e baixos valores de χ^2 . O ajuste das curvas de escoamento pelo modelo de Ostwald-De-Waele são apresentados no Anexo B.

4.5.3 Correlação dos parâmetros em função da temperatura e concentração

Foram usadas equações para verificar o efeito da temperatura e da concentração nos parâmetros σ_0 , **k** e **n**, sendo que para a temperatura (283 a 323K) testou-se uma relação exponencial e para a concentração 5 a 15%, a lei de potência, que estão relacionadas abaixo.

$$\sigma_o = a_1 \exp^{a_2/T} C^{a_3} \quad (4.3)$$

$$k = a_1 \exp^{a_2/T} C^{a_3} \quad (4.4)$$

$$n = a_1 \exp^{a_2/T} C^{a_3} \quad (4.5)$$

$$\sigma_o = a_1 \exp^{a_2/T} C^{a_3} \quad (4.6)$$

$$k = a_1 \exp^{a_2/T} C^{a_3} \quad (4.7)$$

$$n = a_1 \exp^{a_2/T} C^{a_3} \quad (4.8)$$

onde a_1 , a_2 e a_3 são constantes a serem determinadas

A faixa de temperatura e concentração que foram consideradas na avaliação das correlações foram de 10 a 50°C e 5 a 15% respectivamente, e os valores das constantes são apresentadas na Tabela 4.8. As constantes das equações foram obtidas através de regressão não linear usando-se o software STATISTICA versão 5,0 baseado no método Hooke-Jeeves e quase Newton (Tabela 4.9)

Tabela 4.8: Valores de σ_o , k e n em função da temperatura e concentração

C (%)	T (K)	σ_o (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n
5	283	0,3578	4,6031	0,4146
	303	0,3470	3,4521	0,4461
	323	0,2521	2,9425	0,4511
10	283	1,123	20,075	0,4711
	303	1,0210	11,705	0,5351
	323	0,6115	7,7125	0,5810
15	283	1,902	52,175	0,4721
	303	1,746	29,771	0,5245
	323	1,198	16,070	0,5843

Tabela 4.9 : Resultados dos parâmetros obtidos para σ_o , k e n em função da temperatura (Kelvin) e concentração (%)

Equação	a_1	a_2	a_3	R^2	χ^2
<i>Parâmetros obtidos para equações de σ_o</i>					
4.3	0,93778	-0,01107	1,4351	0,98987	0,0678
4.6	0,92836	-90,6683	1,4323	0,9779	0,0723
<i>Parâmetros Obtidos para equações de k</i>					
4.4	76,743	-0,02502	2,467	0,9913	18,501
4.7	65,632	-40,9641	2,456	0,9894	21,503
<i>Parâmetros obtidos para equações de n</i>					
4.5	0,09119	0,00429	0,1762	0,86723	0,00423
4.8	0,33723	-717273	0,1723	0,54321	0,01533

Analisando-se os resultados obtidos para σ_0 , k e n , verificou-se que, foram obtidos a partir das equações 4.3, 4.4 e 4.5 apresentaram os melhores valores de R^2 : 0,989; 0,991 e 0,867, respectivamente, e os mais baixos valores de χ^2 .

As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam os valores de σ_0 , k e n , respectivamente obtidos do modelo de Herschel-Bulkley e as superfícies geradas pelo modelo da equação, 4.3 e 4.4 e 4.5 que apresentaram melhor correlação destes parâmetros com a temperatura e concentração. Os gráficos tridimensionais possibilitam uma melhor visualização do efeito combinado destas variáveis nos parâmetros de σ_0 , k e n .

$$\sigma_0 = 0,937785 \exp^{[-0,011075(T)]} C^{1,43515}$$

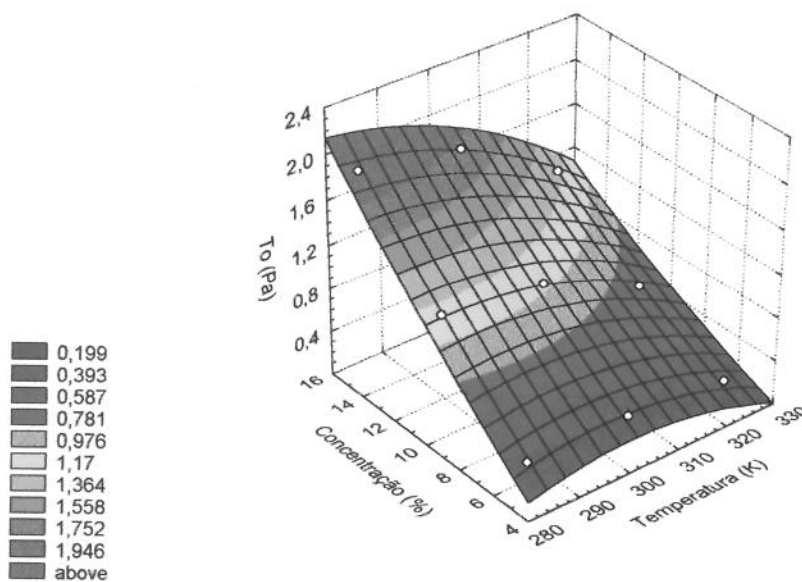


Figura 4.13 : Efeito da temperatura e concentração na tensão de cisalhamento inicial.

$$k = 76,7431 \exp^{[-0,025023(T)]} C^{2,4676}$$

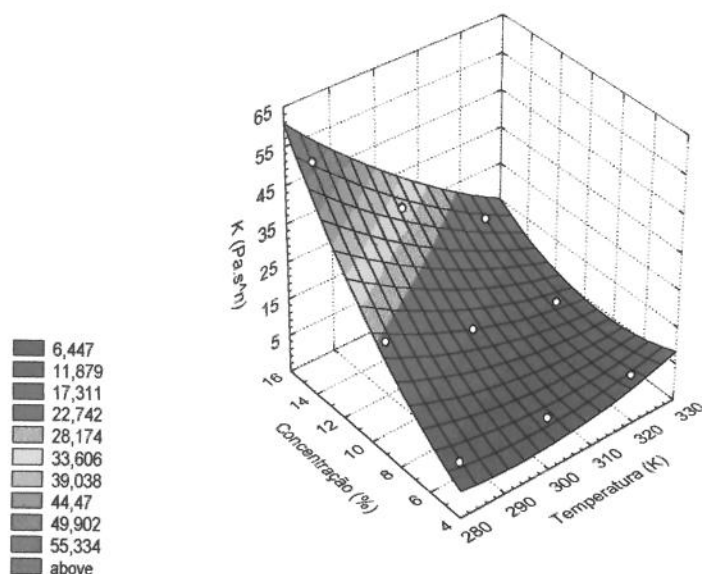


Figura 4.14 : Efeito da temperatura e concentração no índice de consistência.

$$n = 0,091192 \exp^{[0,04293(T)]} C^{0,17623}$$

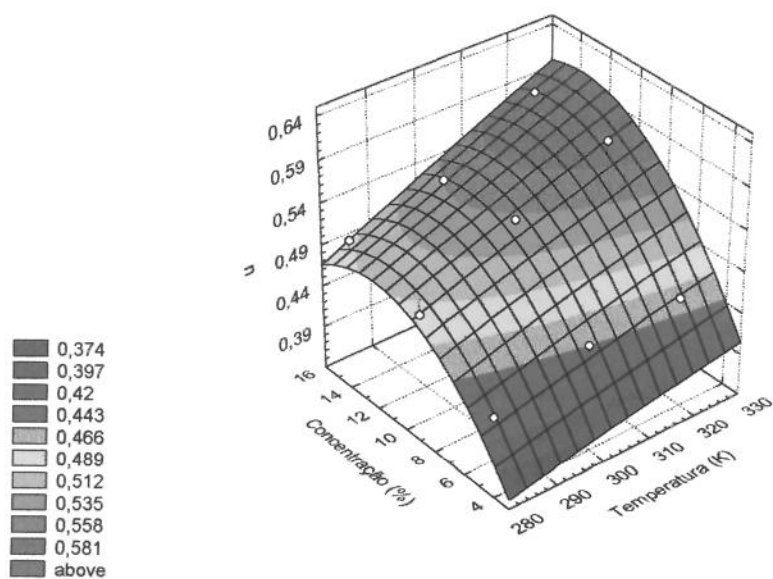


Figura 4.15 : Efeito da temperatura e concentração no índice de comportamento

Os valores de σ_0 e k apresentam as tendências usuais com a temperatura e a concentração. σ_0 e k decrescem com o decréscimo de concentração. Este efeito é maior a baixas temperaturas. Entretanto o efeito da concentração sobre n é diverso ao esperado. O valor de n aumenta com a concentração.

4.6 ENSAIOS OSCILATÓRIOS EM ESTADO DINÂMICO

4.6.1 Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear

Para verificar a faixa de tensão de oscilação na qual a viscoelasticidade é linear, foram feitas varreduras de tensão de oscilação à frequência de 1,0Hz. Para cada material, a uma dada temperatura e concentração, eram necessários cerca de três testes de varredura de tensão de oscilação para a verificação da faixa de viscoelasticidade linear.

Na Tabela 4.10 são mostrados os valores de tensão de oscilação máxima, que limitam a zona de viscoelasticidade linear. Estes valores são função da temperatura e concentração.

Tabela 4.10: Valores de tensão de oscilação (Pa) máxima para obtenção do intervalo de viscoelasticidade linear para G' e G'' (Pa)

Concentração	Temperatura		
	10°C	30°C	50°C
5 %	0,90 (Pa)	0,75 (Pa)	0,60 (Pa)
10 %	1,45 (Pa)	1,15 (Pa)	1,00 (Pa)
15 %	1,75 (Pa)	1,50 (Pa)	1,20 (Pa)

As Figuras 4.16 a 4.18 apresentam que para todas as concentrações e temperaturas G' é maior que G'' , o que já permite assegurar um comportamento viscoelástico. A tensão máxima, também é uma medida da estruturação do material. Neste caso a estrutura viscoelástica aumenta com o decréscimo de temperatura e com o aumento de concentração.

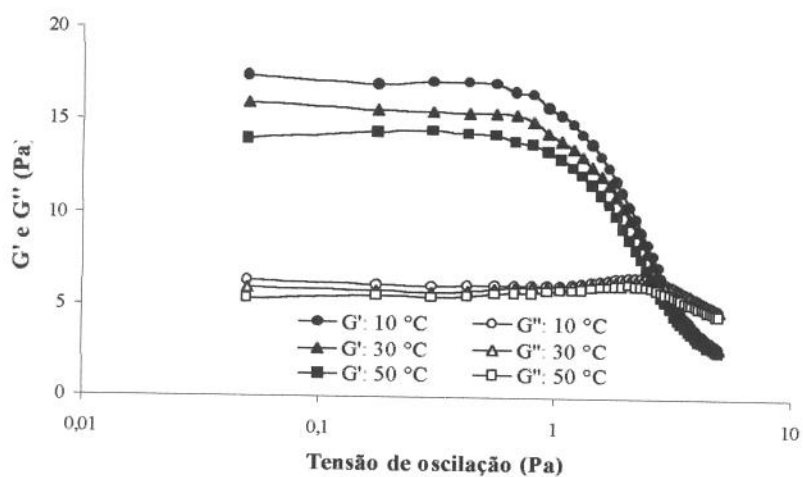


Figura 4.16: Intervalo de viscoelasticidade linear a concentração de 5%

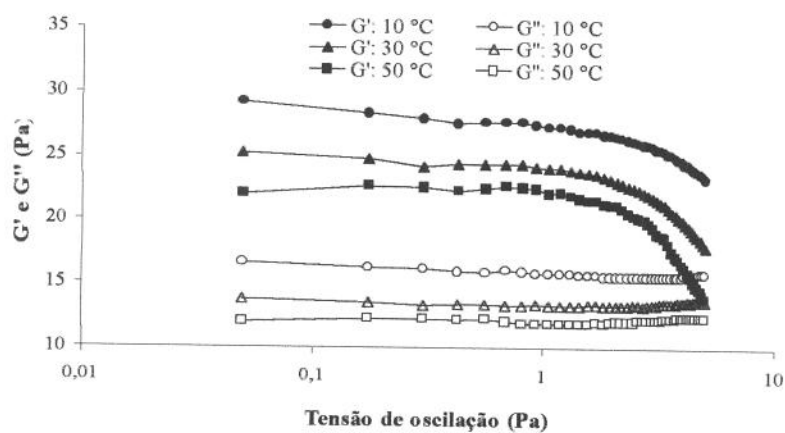


Figura 4.17: Intervalo de viscoelasticidade linear a concentração de 10%

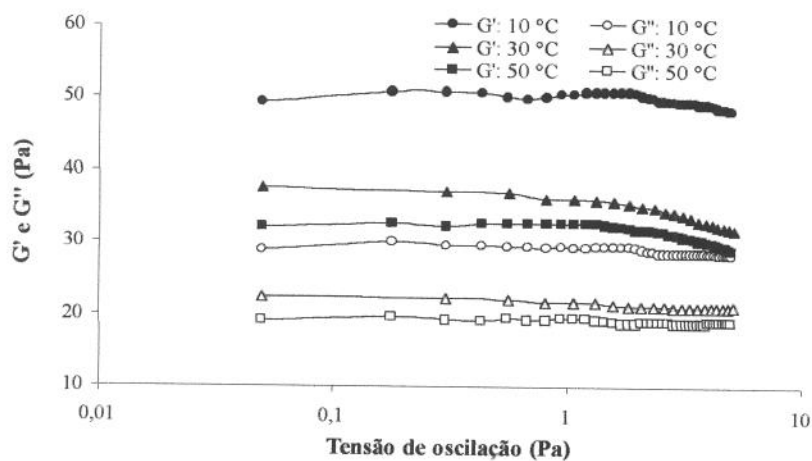


Figura 4.18: Intervalo de viscoelasticidade linear a concentração de 15%

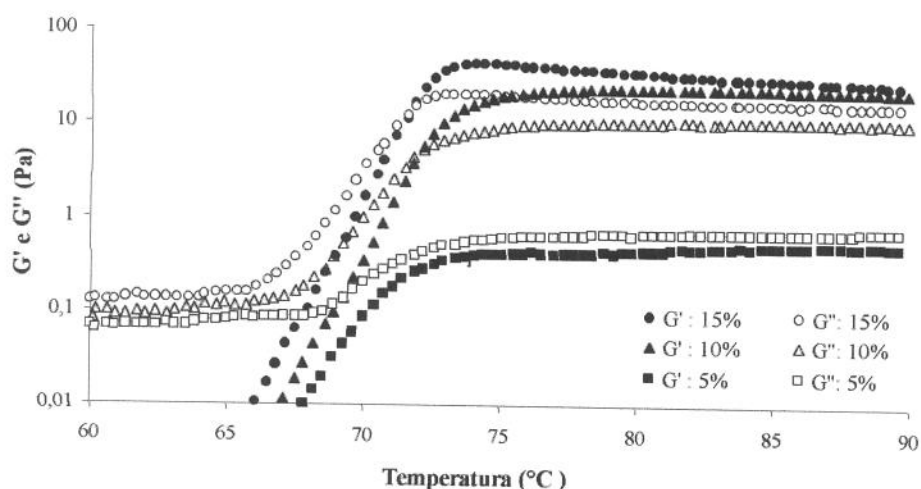
4.6.2 Determinação de temperatura de gelatinização

Suspensões de amido de 5 a 15% de concentração, foram aquecidas no reômetro, a uma taxa de $0,0333^{\circ}\text{C/s}$. Os valores de G' e G'' foram determinados em função da temperatura.

A Figura 4.19 se apresenta os valores de G' e G'' em função da temperatura para as diversas concentrações. Os valores de G' e G'' para as três concentrações de amido de amaranto aumentaram progressivamente a um máximo para caírem levemente durante o ciclo de aquecimento, após a total gelatinização.

A diferença entre G' e G'' durante o aquecimento pode ser atribuída à diferença na estrutura granular do amido que depende por sua vez de sua origem biológica e conteúdo de amilose e amilopectina (TAKO & HIZUKURI, 2002).

Nas concentrações de 10 e 15%, inicialmente G'' é maior que G' , após uma determinada temperatura, ocorre inversão de valores $G'' < G'$. Esse ponto pode ser considerado como o ponto gel. Entretanto para a concentração de 5%, o valor de G'' é sempre maior que G' . Estes resultados diferem com que serão apresentados no item 4.6.3 e 4.6.4, nos quais para 5% os valores de $G' > G''$, para $\omega = 1 \text{ Hz}$.



4.19: Determinação de temperatura de gelatinização para G' e G'' a concentrações de (5, 10, 15)% e tensão de oscilação de (0,6; 0,9; 1,1)Pa, respectivamente.

Durante o processo de gelatinização, uma dispersão de amido é aquecida em excesso de água, a partir de uma certa temperatura, os pontes de Hidrogênio são quebradas, o grânulo

absorve água, a viscosidade aumenta até chegar a um valor máximo. Logo começa a ruptura dos grânulos e consequentemente um decréscimo da consistência. A temperatura de gelatinização tem-se determinado convencionalmente do “perfil viscoamilografico” ou por análise diferencial de varredura (DSC). Informação equivalente pode ser obtida acompanhando o desenvolvimento da estrutura viscoelástica da dispersão com o aumento da temperatura (Figura 4.19).

Esses mesmos dados podem ser apresentados em termos da viscosidade complexa (η^*) (Figura 4.20). Nessa Figura, 4.20 η^* diminui ligeiramente após a temperatura de pico ou gelatinização.

Para simular o desenvolvimento de η^* ao longo da simulação foram testados diversos modelos tais como o proposto por MORGAN *et al.* (1989) entretanto, pelo valor adotado pelas constantes não se conseguiu convergência na regressão não-linear, dado que os valores das constantes eram superiores ao aceito pelo software.

Um resultado melhor foi obtido utilizando a equação (2.5) proposta por (TATTIYAKUL & RAO, 2000) que foi utilizada para descrever melhor a mudança da viscosidade complexa durante a gelatinização.

$$\eta^* = \eta^*_{pico} \left\{ 1 - \frac{1}{1 + [m_1 e^{m_2(T-T_o)}]} \right\} \left\{ \frac{1}{[1 + (T - T_{pico})^2]^{\frac{m_3}{T}}} \right\} \quad (2.5)$$

As constantes foram determinadas utilizando-se o software STATISTICA versão 5,0 através de regressão não linear, sendo que todas as formulações apresentaram bom valores de coeficiente de correlação R^2 e qui-quadrado χ^2 (Tabela 4.11).

Na Figura 4.20 são apresentados os dados ajustados pela equação 2.5. É aconselhado o uso desta equação empírica, no projeto de extrusores, na estimativa da viscosidade aparente, por meio do uso do critério Cox-Hetzner modificado. Na figura 4.20 é mostrado o comportamento da viscosidade complexa a diferentes temperaturas (K), para todas as concentrações. A 10 e 15% de concentração, a viscosidade complexa diminui ligeiramente depois da temperatura de pico ou gelatinização, sendo a temperatura de pico para a concentração de 15% de 361,2 K, para 10% é 357,2 K e para 5% é 343,7 K. TATTIYACUL &

RAO (2000) trabalharam com milho ceroso a concentração de 3% e a temperatura de pico foi de 338 K.

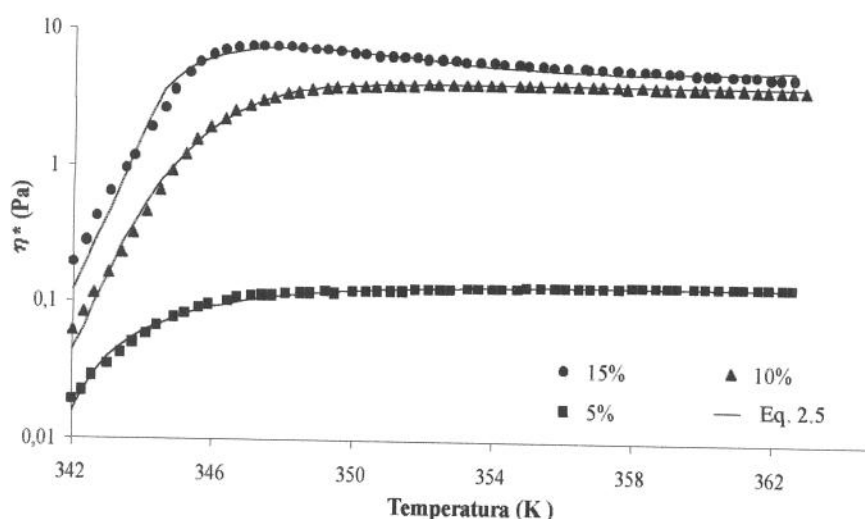


Figura 4.20: Determinação de temperatura de gelatinização para módulo complexo a diferentes concentrações.

Tabela 4.11: Valores estimados para a temperatura de gelatinização

m_1	m_2	M_3	$T(K)_{pico}$	$\eta^*_{pico}(Pa.s)$	R^2	X^2
Concentração 5%						
2,262677	0,28712	-62,22	361,2	0,1373	0,9902	0,000623
Concentração 10%						
0,03584	0,8166	-2,448	357,2	4,1464	0,9975	0,3023
Concentração 15%						
20,2201	0,175623	-341,9	343,7	7,6125	0,9694	5,955

4.6.3 Cinética de gelatinização

Para estudo da cinética de gelatinização foram feitas varreduras de tempo e G' e G'' foram avaliados em função do tempo entre 0 e 600 segundos. A frequência e a temperatura foram mantidas constantes.

A temperatura de 65°C não foi verificada a gelatinização. Na temperatura de 80°, o processo era tão rápido que acontecia a gelatinização prévio ao começo das medidas.

Nas Figura 4.21 a 4.24 são mostradas as cinéticas de gelatinização para as temperaturas de 68, 70, 72 e 75 °C, a velocidade de gelatinização aumenta com a concentração de amido e temperatura.

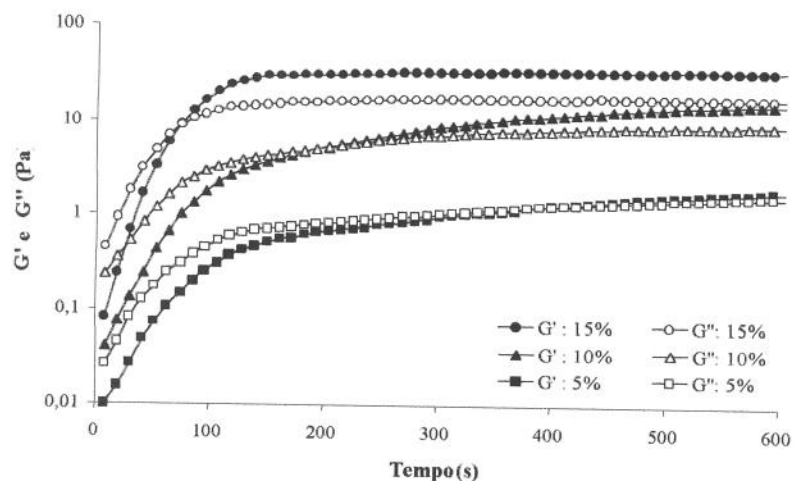


Figura 4.21: Cinética de gelatinização a 68°C, concentrações de 5, 10 e 15% a tensão de oscilação de 0,62; 0,95; 1,15 Pa, respectivamente

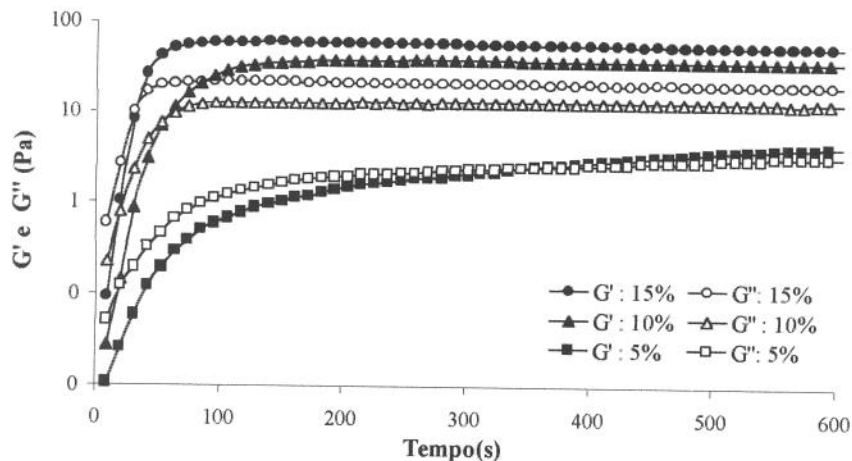


Figura 4.22: Cinética de gelatinização a 70°C, concentração de 5, 10 e 15% a tensão de oscilação de 0,61; 0,93; 1,13 Pa, respectivamente

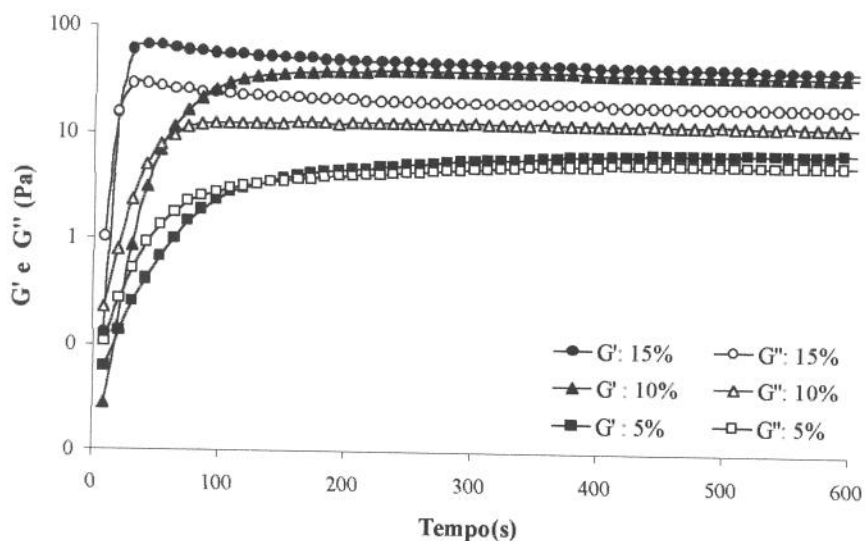


Figura 4.23: Cinética de gelatinização a 72°C, concentração de 5, 10 e 15% e tensão de oscilação de 0,4-; 0,90; 1,10 Pa, respectivamente.

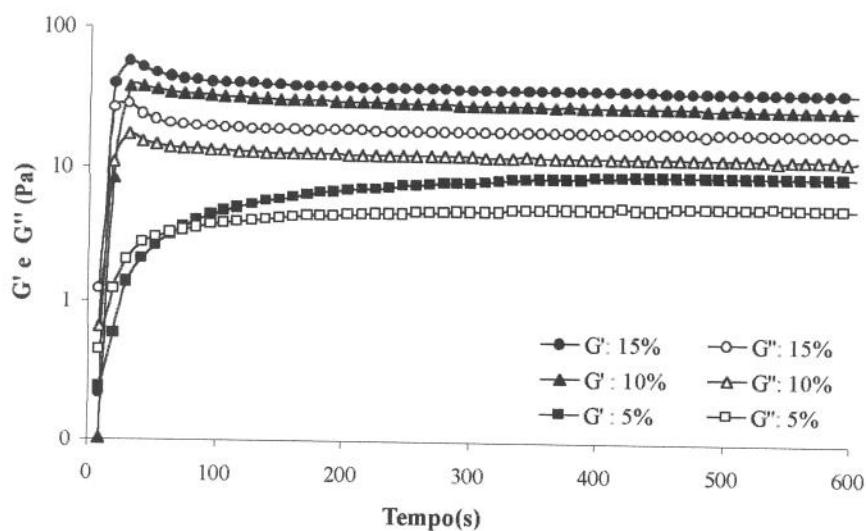


Figura 4.24: Cinética de gelatinização a 75°C, concentração 5, 10, 15% a tensão de oscilação de 0,55; 0,85; 1,05 Pa, respectivamente.

Considerando a equação 2.6 proposta por DOLAN & STEFFE (1988) para temperatura constante, resulta a equação 2.8.

$$\frac{\eta^* - \eta_o}{\eta_\infty - \eta_o} = \left\{ 1 - e^{-\left(ke \left(\frac{-\Delta E_g}{RT} (t) \right) \right)^\alpha} \right\} \quad (2.8)$$

As curvas de viscosidades normalizadas foram correlacionadas utilizando a equação 2.8. As constantes foram determinadas utilizando-se o software STATISTICA versão 5.0 através de regressão não linear. Todas as formulações apresentaram bons valores de coeficiente de correlação R^2 e qui-quadrado X^2 (Tabela, 4.12)

Nas Figuras 4.25 a 4.28 se mostra o comportamento do adimensional variando com o tempo.

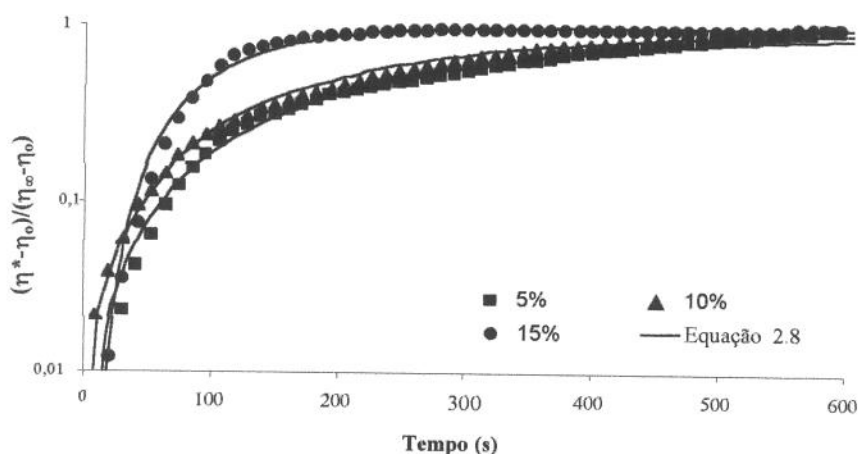


Figura 4.25: Cinética de gelatinização a 68°C, concentração 5, 10 e 15%

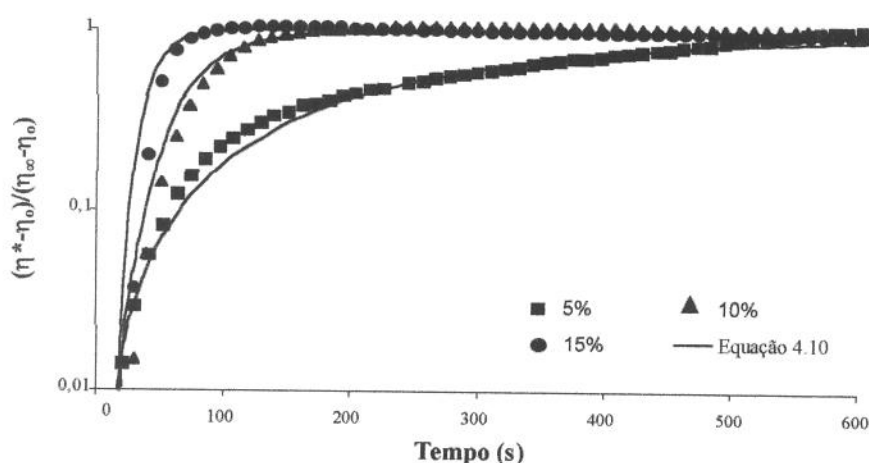


Figura 4.26: Cinética de gelatinização a 70°C, concentração 5, 10 e 15%

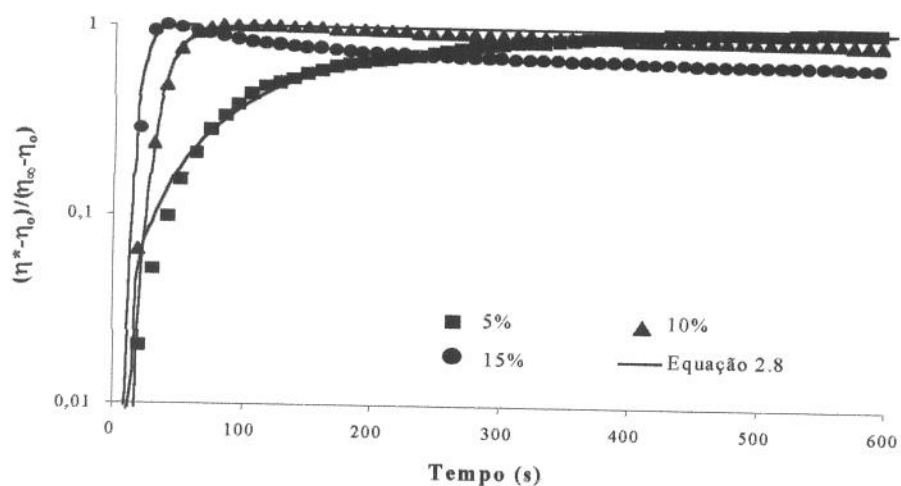


Figura 4.27: Cinética de gelatinização a 72°C, concentração 5, 10, e 15%

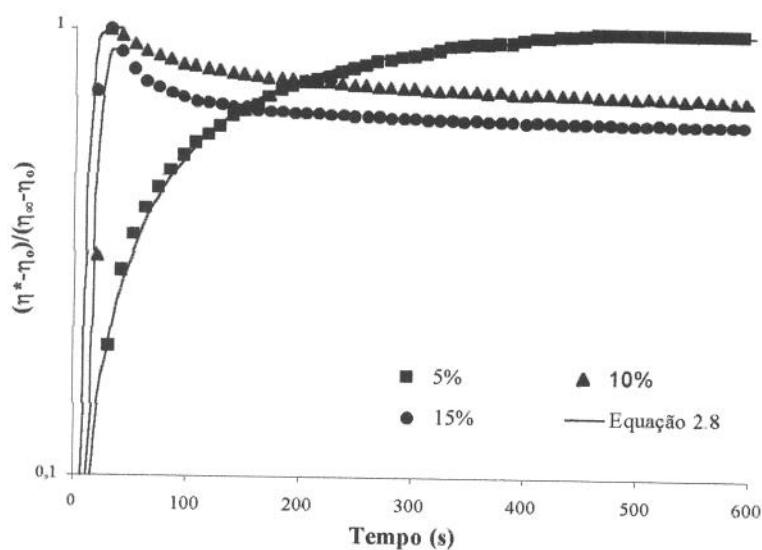


Figura 4.28: Cinética de gelatinização a 75°C, concentração 5, 10, e 15%

A equação 2.8, supõe que a cinética de gelificação é de primeira ordem, em que a constante cinética segue a lei de Arrhenius. A equação correlaciona bem os dados experimentais, entretanto a energia de ativação depende da temperatura e da concentração de amido; por tanto a suposição da cinética de primeira ordem não é válida. A Tabela 4.12 se mostra que a energia de ativação (ΔE_g) diminuiu a temperaturas mais altas.

Tabela 4.12. Parâmetros do cinética de gelificação a diferentes concentrações e temperaturas

	5%			10%			15%				
K	k ₀	α	R ²	k ₀	α	R ²	k ₀	α	R ²		
341	0,00465	1,515	0,990	0,00602	1,692	0,994	0,01558	2,864	0,988		
343	0,00470	1,726	0,982	0,02988	5,978	0,998	0,07170	13,12	0,971		
345	0,00743	1,497	0,997	0,07601	14,31	0,916	0,15281	16,31	0,989		
348	0,00782	1,034	0,998	0,16293	16,41	0,997	0,29444	16,91	0,995		
ΔE _g (kJ/mol)											
5%				10%				15%			
341K	343K	345K	348K	341K	343K	345K	348K	341K	343K	345K	348K
192,04	190,53	173,2	169,9	182,8	124,8	91,08	63,58	148,8	93,69	66,40	42,84

4.6.4 Caracterização de Viscoelasticidade dos Géis

Uma vez verificada a faixa de linearidade, foram feitas as varreduras de frequência para todas as concentrações e temperaturas. Esses testes prévios de varreduras de frequência devem ser feitos para saber qual a faixa de tensão de oscilação na qual o material apresenta uma resposta linear.

Os resultados de G' e G'' a temperaturas de 10°C, 30°C, 50°C e a concentrações de 5%, 10% e 15% em função da frequência são mostradas nas figuras 4.29 a 4.31.

Nos espectros mecânicos (Figura 4.29 a 4.31) pode-se observar que para a concentração de 5% a 10 e 30°C, em baixas frequências ($< 0,01$ Hz) e para a concentração de 10% a 30°C em baixa frequência ($< 0,008$ Hz) o escoamento viscoso predomina sobre o caráter elástico. Com o aumento da frequência a resposta elástica predomina sobre a viscosa ($G' > G''$). Na concentração de 15% para as diversas temperaturas pode-se observar que apresenta um caráter elástico.

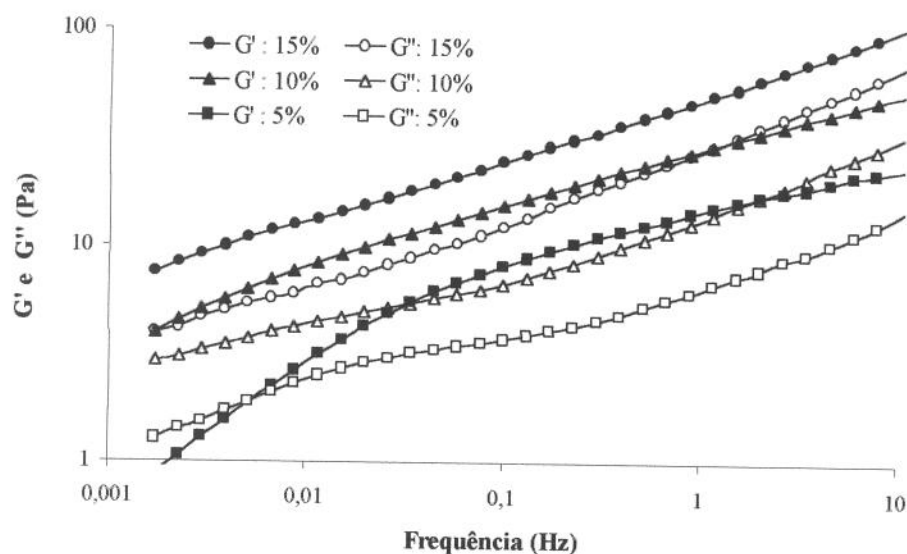


Figura 4.29: Módulos de armazenamento e de dissipação a 10°C e concentração de 5, 10, 15 % a tensão de oscilação de 0,58; 0,88; 1,05 Pa, respectivamente .

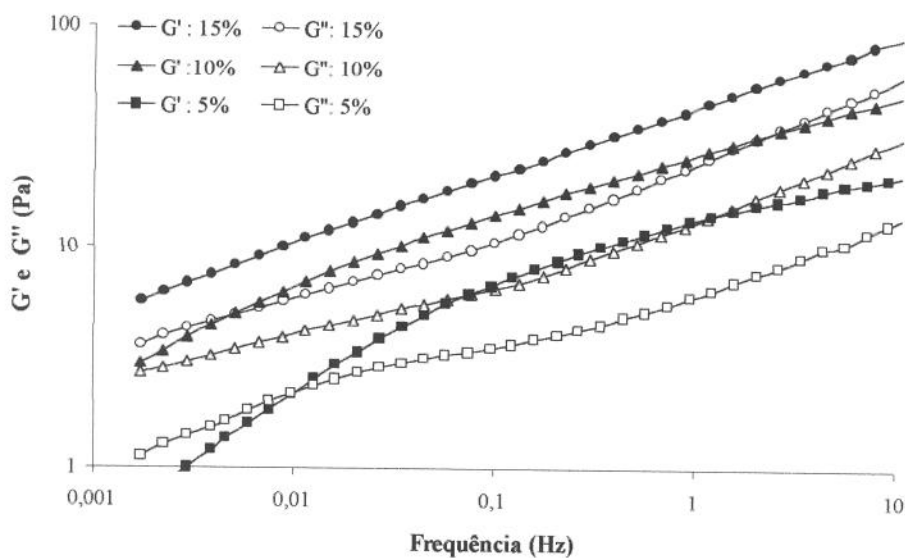


Figura 4.30: Módulos de armazenamento e de dissipação a 30°C e concentração de 5, 10, 15% a tensão de oscilação de 0,58; 0,88; 1,05 Pa, respectivamente

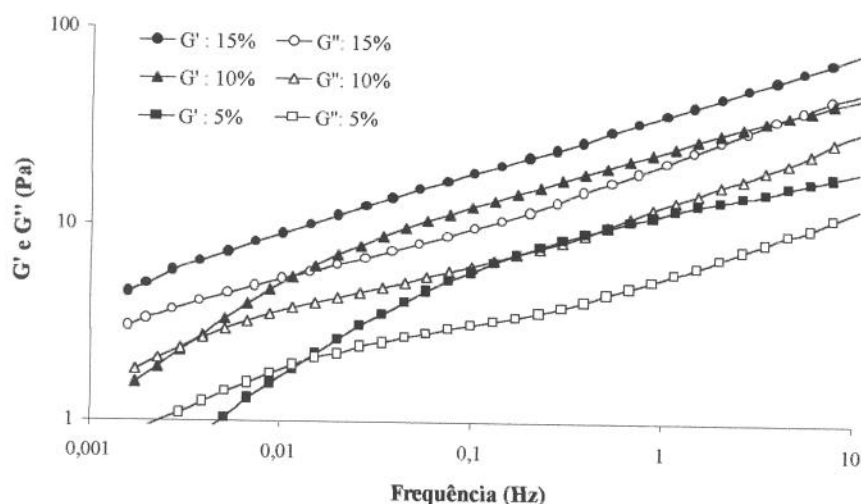


Figura 4.31: Módulos de armazenamento e de dissipação a 50°C a concentração de 5, 10, 15% a tensão de oscilação de 0,58; 0,88; 1,05 Pa, respectivamente

Nas condições testadas para as concentrações de 5 e 10 % observa-se que as curvas passam pela chamada região inicial de baixas frequências, ou estado diluído, onde G'' é maior que G' , indicando que a amostra é mais viscosa que elástica. Nessa região G' e G'' são diretamente proporcionais à frequência, o que faz com que os valores de G' e G'' se igualem no chamado “ponto de gel”. Acima dessa frequência, G' torna-se maior que G'' , dependendo da diferença de valores de G' e G'' , pode-se dizer se o gel formado é forte (covalente) ou fraco (físico) (GRAESSLEY, 1984).

O aumento na concentração de amido resulta em um aumento nos módulos dinâmicos, ao mesmo tempo que existe uma mudança do cruzamento entre as curvas G' e G'' , a frequências menores. A Tabela 4.13 apresenta a frequência correspondente ao ponto de intersecção das curvas G' e G'' para diversas concentrações e temperaturas. Pode-se observar que para a concentração de 5 e 10% apresentam caráter elástico a baixas frequências com o decréscimo da temperatura e com o aumento da concentração.

Tabela 4.13: Valores de frequência de cruzamento entre G' e G'' para suspensões de amido de amaranto

Concentrações	$\omega_{\text{cruze}} \text{ (Hz)}$		
	10°C	30°C	50°C
5%	0,006	0,010	0,015
10%	0,0009	0,0012	0,003
15%	-	-	-

O comportamento viscoelástico para as concentrações de 5 a 15% e temperaturas de 10 a 50°C obtidos nos espectros mecânicos pode ser confirmado pela tangente do ângulo de fase entre a tensão e taxa de deformação ($\text{Tag}(\delta) = G''/G'$). As figuras 4.32 a 4.34 mostram a relação entre os módulos de armazenamento e de dissipação a diferentes temperaturas e concentrações.

Um aspecto a sublinhar, entretanto é que o caráter viscoelástico, não é uma função muito forte da temperatura.

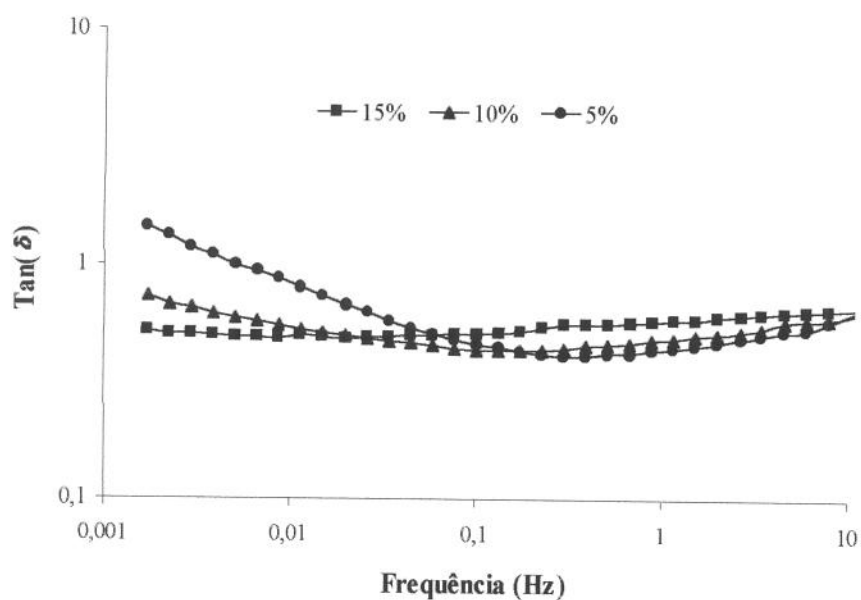


Figura 4.32: Tangente do ângulo de fase em função da frequência para temperatura de 10°C

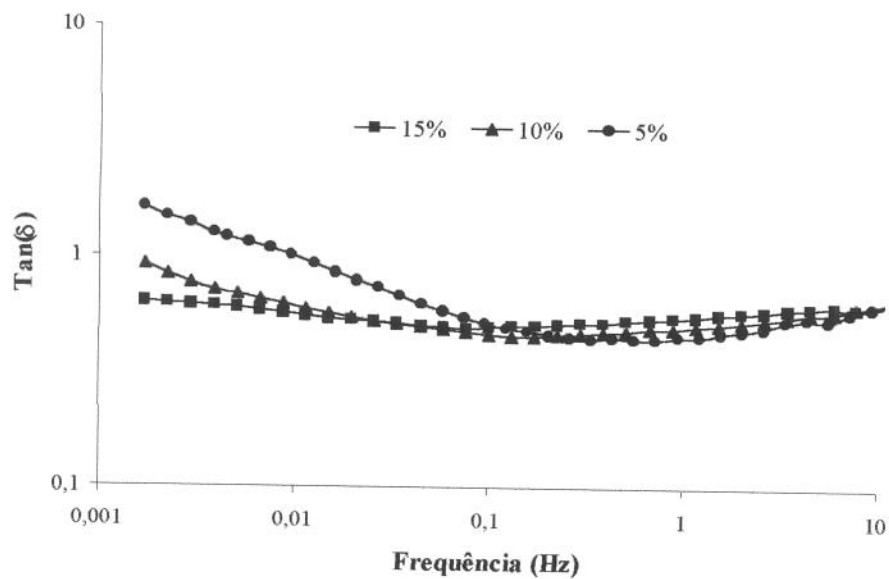


Figura 4.33: Tangente do ângulo de fase em função da frequência para temperatura de 30°C

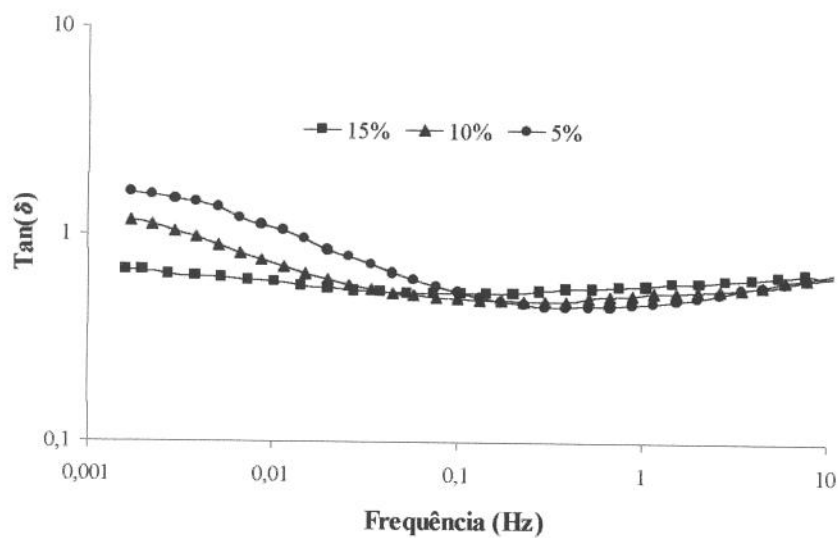


Figura 4.34: Tangente do ângulo de fase em função da frequência para temperatura de 50°C

5. CONCLUSÕES

- 1) A obtenção do amido a partir do grão de amaranto mediante a técnica de moagem úmida em escala de laboratório, permitiu obter um material apto e de qualidade satisfatória para possíveis usos tecnológicos
- 2) O índice de inchamento foi superior ao do milho, e aumentou por efeito da temperatura, Isso foi consequência do baixo conteúdo de amilose no grânulo, o qual verificou-se experimentalmente.
- 3) O índice de solubilidade resultou ser menor que do milho, por se tratar de um amido tipo ceroso (conformado principalmente de amilopectina)
- 4) A equação de GAB permitiu um ajuste razoável dos valores de equilíbrio sorcional. A dependência das constantes de GAB com a temperatura seguiram uma tendência similar à encontrada em outros amidos e biopolímeros em geral.
- 5) Do ponto de vista termodinâmico, o do amido de amaranto manifestou ter uma menor capacidade sorcional a medida que aumenta a temperatura, ou seja que a estabilidade e qualidade são afetadas pelas variações de temperaturas durante o processo de armazenamento.
- 6) A maior variação do calor isostérico com a umidade se observou para valores de umidade próximos ao valor da monocamada.
- 7) Na caracterização reológica em estado estacionário mostrou que todas as suspensões de amido estudadas se comportaram como um fluido pseudoplástico na faixa de taxa de deformação entre 0,01 a 600 s⁻¹.
- 8) A equação de Herschel – Bulkley apresentou ajuste dos parâmetros estatísticos, a baixas e altas taxas de deformações. Pode verificar-se que o modelo de Ostwald é razoável em taxas de deformações maiores que 10 s⁻¹
- 9) Em todos os produtos, o ajuste dos parâmetros reológicos tensão de cisalhamento inicial e K em função da temperatura e concentração foram adequadamente expressos pelas equações propostas.

- 10) Em estado dinâmico, as varreduras de tensão de oscilação mostraram que as amostras permanecem no domínio de viscoelasticidade linear entre 0,60 a 1,75 Pa.
- 11) Nos espectros mecânicos verificou-se o caráter viscoelástico da suspensão de amido de amaranto gelatinizado, especialmente para 10 e 15%. As suspensões se comportam como géis fracos, que podem ser vertidos. Devido a que este caráter viscoelástico não é função da temperatura. O amido poderia ser empregado especialmente como ingrediente de alimentos envasados com partículas de suspensão, como sopas e comidas preparadas e molhos para saladas.
- 12) As temperaturas de gelatinização pela determinação da viscosidade complexa foram de 5% : 361,2 K, para 10%: 357,2 K e para 15%: 343,7 K
- 13) O processo de gelatinização em função da temperatura foi modelado utilizando a equação (4.9) proposta por TATTIYAKUL & RAO, 2000) que descreveu bem a mudança da viscosidade complexa na gelatinização
- 14) A cinética de gelatinização foi modelada utilizando a equação proposta por DOLAN & STEFFE (1988) que analisa a gelatinização como um processo de primeira ordem.
- 15) Na cinética de gelatinização a energia de ativação (ΔE_g) para todas as concentrações a diferentes temperaturas estão na faixa de 192,4 a 42,84 kJ/mol, onde a energia de ativação (ΔE_g) diminuiu a temperaturas mais altas.

Sugestões:

- Estudar as propriedades térmicas e físicas do amido de amaranto
- Comparar o comportamento reológico com amidos tipo “ceroso”
- Avaliar o efeito do tempo de armazenamento sobre as características reológicas de amido de amaranto.
- Determinar a viscosidade intrínseca de suspensões de amido de amaranto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, R.A.; CONWAY, H.F.; PFEIFER, V. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Sci. Today**, v.14, n. 4, p.11-12, 1969.
- ANDERSON, R.B. Modification of the brunauer, Emmett and teller equation. **Journal of the American Chemistry Society**, v.68, p.686-691, 1956.
- AOAC Official Methods of Analysis, 1995 e Supplement March, 1996. Official Methods of Analysis, Washington DC: Association of official Analytical Chemists.
- AOAC Official Methods of Analysis, Washington DC: Association of official Analytical Chemists, 1998.
- AWUAH, G.B. ; RAMASWAMY, H.S.; SIMPSON, B.K. Surface heat transfer coefficients associated with heating of food particles in CMC solutions. **Journal of Food Process Engineering**, Trumbull, v.16, p.39-57, 1993.
- BAKER, L.A. & RAYES-DUARTE, P. Retrogradation of amaranth starch at different storage temperatures and the effects of salt and sugars, **Cereal Chemistry**, 75: (3) 308-314, May-Jun 1998
- BARBOSA-CANOVAS, G.V.; M.A.; KOKINI, J. L.; IBARZ, A. The rheology of semi-liquid foods; Apostila do curso TP 931. **Tópicos Especiais em Engenharia de Alimentos**, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 77p.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. New York: Elsevier Science Publishers, v.3, 1989.
- BELLO-PEREZ & PAREDES -LÓPEZ, O. Starch and amylopectine rheological behavior of gel, **Starch/Stärke** , 46(11)411-413,1994
- BELLO-PEREZ, L.A.; PANO DE LEÓN, Y.; AGAMA-ACEVEDO, E.; PAREDES -LÓPEZ, O. Isolation and partial characterization of amaranth and banana Starch, **Starch/Stärke**; v.50; n.10, p.409-413, 1998.
- BETSCHART, A.A.; IRVING, D.W.; SHEPHER, A.D.; SAUNDERS, R.M. *Amaranthus cruentus*: milling characteristic, distribution of nutrients within seed component and the effect of temperature on nutritional quality. **Journal of Food Science** 46: 1181-1187, 1981.
- BHATTACHARYA S. PRAKASH M. Extrusion of blend as of rice and chick read flours: A response Surface Analysis. **Journal of Food Engineering**. Vol.21, p.315-330, 1994.
- BIRD R.B. STEWART W.E.; LIGHTFOOT E.N. **Transport phenomena**. Singapore. Wiley International Edition. 1960. 780p.
- BIRD, R.B; CURTISS, C.F.; ARMSTRONG, R.C.; HASSAGER, O. **Dynamics of polymeric liquids**, 2. ed. v1, New York: John Wiley & Sons, 1987.
- BLIGH, E.G. & DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v.37, p.911-917, 1959.
- BOBBIO, F.O. ; BOBBIO, P.A. **Química de processamento de alimentos**. São Paulo : Valera, 2001.

- BOBBIO, O., F.; BOBBIO, A., P. **Introdução à química de alimentos**. Fundação Cargill, xv, p.306, 1985.
- BOER, J.H. **The dynamic character of adsorption**, 2^a edição. Oxford Clarendon Press. 1968.
- BRENNER, E.M., D.D. BALTENSBERG E R, P. A . KULAKOW, J.W. LEHMANN, R.L. MYERS, M.M.; SLABERT, B.B. Sleugh. Genetic resources and breeding of *Amaranthus*. **Plant Breeding Reviews**, 1991.
- BRETAS, R.E.S. Reologia básica aplicada ao processamento de polímeros. In: Bretas, R.E.S. Apostila do curso; **Viscoelasticidade em soluções de poliméricas**. Universidade Federal de São Carlos. 1996.
- CALZETTA, R. A. & SUAREZ, C. Almidon de amaranto: obtención y evaluación de sus características fisicoquímicas, MSc Thesis. Faculdade de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 1999.
- CALZETTA, R.A. & SUAREZ, C. Gelatinization kinetics of amaranth starch. **International Journal of Food Science and Technology**, 36, 441-448, 2001.
- CALZETTA R.A.; TOLOBA, M.N.; SUAREZ, C. Algunas propiedades físicas e térmicas del almidón de amaranto. **Food Science and Technology International**, 6 (5):371-378, 2000.
- CALZETTA, R.A.; AGUERRE, R.J; SUAREZ, C. Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch **Journal of Food Engineering**, Volume: 42, Issue: 1, October, pp. 51-57. 1999.
- CARNALI, J. & ZHOU, Y. An examination of the composite model for starch gels. **Journal of Rheology**; 40 (2) 221-234, 1996.
- CHARM, S. E. The direct determination of shear stress- shear rate behavior of foods in the presence of a yield stress. **Journal of Food Science, Massachusetts**, v.28, n.1, p.107-117, 1963.
- CHAVES-JÁREGUI, R.N.; SILVA, M.E.M.P.; AREAS, J.A.G., Extrusion Cooking process for amaranth, **Journal of Food Science**, 65(6)1009-1014, 2000.
- CHEREMISINOFF, N.P. **Polymer mixing and extrusion technology**. New York. Marcel Decker INC. 1987. 453p.
- CIACCO, C. & CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**.: Secretaria de Estado da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, São Paulo, 1982.
- DELLA-VALLE, G.; BULEON, A.; CARREAU, P.J.; LAVOIE, P.A.; VERGNES, B. Relationship between structure and viscoelasticity of plasticized starch, **Journal of Rheology**, 42(3),507-525. 1998.
- DOLAN, K.D.; STEFFE, J.F. Back extrusion and simulation of viscosity development during starch gelatinization. **Journal of Food Process Engineering**. Connecticut, n.11, p. 79-101.1989.
- DOUBLIER, J.C. ; COLONNA, P.; MERCIER, C. **Cereal Chemistry**, p.63 – 240, 1966.
- DROST, N. & HANSEN, W. Water sorption in biopolymers. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p.10-19, 1969.
- FERRY, J.D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3. Ed. New York: John Wiley & Sons, 641p. 1980.

- GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Comparison of amylose enrichment procedures for food applications. **Cereal Chemistry**, 72 (6), p.552 – 558, 1995.
- GIBOREAU, A.; CUVELIER, G.; LAUNAY, B. Rheological behavior of three-biopolymer/water system, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. **Journal of Texture Studies**, v.25, p.119-137, 1994.
- GUIEM, D. Los amarantos, alimentos del futuro. **Rev. Mundo Orgánico**, 10(1): 297-354, Buenos Aires, 1997.
- GRAESSLEY, W. W. Viscoelasticity and flow in polymer melt and concentrated solutions. In: MARK, J.E., ed.; EISENBERG, G.; GRAESSLEY, W.W.; MADELKERN, L. KOENIG, J.L. **Physical properties of polymers**. Washington, D.C.: American Chemical Society, p.97-153, 1984.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solution. **Journal Research of the National Bureau of Standard – Physics and Chemistry**, 81 (1):89-96, 1977.
- GUGGENHEIM, E.A. Application of statistical mechanics. Oxford: Clarendon Press, cap.11, 1996.
- HARPER, J.C. & EL SAHRIGI, A.F. Viscometric behavior of tomato concentrates. **Journal of Food Science**, v.30, n.3, p.470-476, 1965.
- HOLDSWORTH, S. D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v71, part C, p.139-179, 1993
- HOOVER, R.; SINNOTT, A.W.; PERERA, C. Physicochemical characterization of starches from *Amaranthus cruentus* grains. **Starch/ Stärke**, 50: (11-12) 456-463, 1998.
- JAIN, S.K. & HAUPTLI, H. Grain amaranth: A new crop for California. **Agronomy Prog. Rept.** 107p. Agric. Exp. Station, Univ. of California, Davis, 1980.
- JANKOWSKI, T. & RHA, C.K. Retrogradation of starch in cooked wheat. **Starch/Staerke**, v.387, P.6-9, 1986.
- KOKINI, J.L.; WANG, C.F.; HUANG, H.; SHRIMAKER, S. Constitutive models of food. **Journal of Textures Studies**, Trumbull, v.26, p.441 – 445, 1995.
- KNUTSON, C.A. A simplified colorimetric procedure for determination of amylose in maize starches, **Cereal Chemistry**, 63, 2:89-92, 1986.
- LAMAURO, C.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations, part II: milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spice and starchy foods. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, 18: 118 – 124, 1985.
- LEACH, H.B. Determination of intrinsic viscosity of starches. **Cereal Chemistry** v.71, n.6, p.593-600, 1963.
- LEWIS M.J. **Propiedades físicas de los los alimentos y de los sistemas de procesado**. Trad. de Terneros, J.Z.; Barrio, J.P. Zaragoza. Editorial Acribia. S. A. 494p. 1993.
- LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A. S.; LABUSA, T.P. Evaluation of food moisture sorp isotherm equation. Part II: milk, coffe, tea, nuts, oilseeds, scpice and starch foods. **Lebensmittel – Wisswnschaft und Tecnhologie**, v.18, p.118-124, 1985.

- LOPES, L.M.A. Influência de agregados sobre a propriedade em solução da goma welana. Rio de Janeiro, 1996. 184p. Tese (Doutor em Ciência) – Instituto de Macromoléculas, Universidade federal de Rio de Janeiro.
- LORENZ, K. Quinoa (*Chenopodium quinoa*) starch – physicochemical and functional characteristic, **Starch**, v.42, p.81-86, 1990.]
- LOZANO, E. Perspectivas del mercado cerealera, Editorial America, 2001.
- MA, L.; & BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. , Review: rheological properties of food gums and food gum mixtures. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, 33(2), 133-163,1993.
- MARCILIO, R. Uso do grão de amaranto no desenvolvimento de produto tipo "cookie" isento de glúten. Características nutricionais e sensoriais. Tese de mestrado, 130p. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- MCCREADY, R.M. & HASSID, W.Z. The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectin in potato starch. **Journal of the American Chemistry Society** 65(6); p154-1159, 1943.
- MESTRES, C. Los estados físicos del almidón. Conferencia Internacional del almidón. CIRAD-CA, **Laboratoire de Technologie des Céréales**, France-Monspellies,1996.
- MILES M.J., & MORRIS, P.D, Gelation of amylose, **Carbohydrate Research**, 135, 257-269, 1985.
- MIZRAHI, S. & BERK, Z. Flow behavior of concentrated orange juice: mathematical treatment. **Journal of Food Textures Studies**, v.3, p.69-79, 1972.
- MORESI, M. & SPINOSE, M. Engineering factors in the production of concentrates fruit juices. **Journal of Food Technology**, v.15, p.265 – 276, 1980.
- MORGAN, R.G. Modeling the effects of temperature –time history, temperature, shears rate and moisture on viscosity of defatted soy flour dough. Texas, 150p. Ph. D. Dissertation. **Agricultural Engineering**, Texas A. M. University, 1979
- MORGAN, R.G.; STEFFE, J.F., OFOLI, R. Y.A. Gelatinized viscosity model for extrusion of protein dough. **Journal of Food Process Engineering**, 11, 55 – 78, 1989
- MYERS, D.J. & FOX, S.R. Alkali wet-milling characteristic of pearled and unparsed amaranth seed. **Cereal Chemistry**, v.71, p.96-99, 1994.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL, Amaranth, modern prospects for an ancient crop, Apostila, 1984.
- OLDSWORTH, S.D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v.71, part C, p.139- 179, sept., 1993.
- PAREDES-LOPEZ, O., SCHEVENIN, M. L., HERNANDEZ LOPEZ, D. & TREJO C. A., Amaranth starch – isolation and partial characterization. **Starch/Stärke**, 41, p.205 – 207, 1989.
- PAREDES-LOPEZ O.; BELLO PEREZ, L.A.; LOPEZ, M.G. Amylopectin - structural, gelatinization and retrogradation studies, **Food Chemistry**, 50: (4) 411-417, 1994.

- PAREDES-LOPEZ O.; CARARABEZ-TREJO, S.; PEREZ-HERRERA; GONZALEZ-CASTAÑEDA J. Influence of germination on physico-chemical properties of amaranth flour and starch microscopic structure. **Starch/Stärke**, 40(8) 290-294, 1988.
- PAZOS, C.G. Propiedades funcionales del almidón y su uso en alimentos. **Conferencia Internacional del almidón**. Quito, p. 17-23, 1996.
- PEREZ, E. B. & BREENE, W. A. A simple laboratory scale method for isolation of amaranth starch. **Starch / Stärke**, 45, p.211-214, 1993.
- PÉREZ, E.; BAHNASSEY, Y. A; BREENE, W.M. Some chemical, physical and functional characteristic of native and modified starches of *Amaranthus hypochondriacus* and *Amaranthus cruentus*. **Starch /Stärke**, v.45, n.6, p.215-220, 1993.
- RAO, M.A. Measurement of flow properties of food suspensions with a mixer. **Journal of Texture Studies**, v.6, n.4, p.533-539, 1975.
- RAO, M.A. & COOLEY, H.J. Applicability of flow models with yield for tomato concentrates. **Journal of food Process Engineering**, New York, v.6, n.3, p.159-173, 1983.
- RAO, M.A. & TATTYYACUL, J. Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions, **Department of Food Science and Technology**, p.123-132, 1998.
- RAO, M.A. Rheological properties of fluid foods. In: RAO, M.A.; RIZVI, S.S.H. **Engineering Properties of Foods**. New York, Marcel Dekker, 1986. Cap.1: p.1-47.
- RAO, M.A. Rheology of liquid food review. **Journal of Texture Studies**, v.8, n.2, p.257-282, 1977.
- RAO, M.A. & RIZVI, S.S. **Engineering Properties of Foods**, New York, Marcel Dekker, 1986.
- RAO, M.A. Measurements of viscoelastic properties. In: RAO, M. A.; STEFFE, J.F., eds. **Viscoelastic Properties of Foods**. London: Elsevier Applied Science, p.207 – 321., 1992.
- REMSEN C.H.; CLARK J.P. Viscosity model for cooking dough. **Journal of Food Process Engineering**. Connecticut, n.2, p.39-64, 1978.
- RESIO A.N.C.; TOLABA M.P.; SUAREZ, C. Algunas propiedades físicas y térmicas del almidón de amaranto. **Food Science Technology Internacional**, p.371-378, 2000.
- RIVERO, J.L. Genética y mejoramiento de cultivos alto andinos. 450p., Peru, 1994.
- SAUNDERS, R.M. & BECKER, R. Amaranthus: A potential food and feed resource. **Advances in cereal science technology**., Vol.5, p.357-368, 1984.
- SCHOCH, T.J. Methods in carbohydrate Chemistry, Whistler, R.L.; Smith, R.J., Be Miller, J.; Wolfrom, M.L. Academic Press, New York, v.5, **Starch**, p.106-109, 1964.
- SILVA, J.A. & RAO, M.A. Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. In **Viscoelastic Properties of Food**, london / New York: eds. Rao, M.A. & Stefel, J.F. **Elsevier Applied Science**, 1992, p.207-231.
- SPEHAR, C.R.; TEIXEIRA, D.L. Seleção de amaranto para o plantio direto nos cerrados, **Apostila**, Planaltina, DF. Embrapar-CPAC, 1998.
- STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. Michigan: 2º ed. Freeman Press. 1996, 418p.

- STONE, L.A. & LORENZ, K. The starch of *Amaranthus* physico-chemical properties and functional characteristic. **Starch**, v.37, n.7, p.232 – 237, 1984.
- TAKO, M. & HIZUKURI, S. Gelatinization mechanism of potato starch. **Carbohydrate Polymers**, 48, p.397-401, 2002.
- TATTIYACUL, J.M. & RAO, M.A. Rheological behavior of cross – linked waxy maize starch dispersions during at after heating. **Corbohydrate Polymers**, 43: 215 – 222, 2000.
- TEIXEIRA N.R. & QUAST, D.G. Isotermas de adsorção de umidade em alimentos. **Coletânea do ITAL**, Campinas, 8:141-97, 1977.
- TELIS, V.R.N. **Estudo das alterações estruturais na gema de ovo durante o congelamento**. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 148p, 1996.
- TESTER, R.F.E & MORRISON, W.R. Swelling and Gelatinization of Cereal Starches. Effects of amylopectins, Amylose and Lipids. **Cereal Chemistry**. 67 p.551 – 557, 1990.
- TOLABA, M.P. & SUAREZ, C. Desorption isotherm of shelled maize: whole, dehulled and hulls. **International Journal of Food Science and Technology**, v.25, p.435-441. 1990.
- URIYAPONGSON J. & DUARTE P.R. Comparison of Yield and Properties of Amaranth starches Using Wet and Dry – Wet Milling Processes. **Cereal Chemistry**, n.6, p.571 – 577, 1994.
- UZO, J.O. & OKORIE, A.U. *Amaranthus hybridus*: A potential grain crop for west Africa. **Nutr. Rep. Intl.** 27: 519, 1983.
- VAN DEN BERG, C. & BRUIN, S. Water activity and its estimation in food system: Theoretical aspect. **Water Activity: Influences on Food Quality**, L.B. Rockland and G.E. Stewart, eds, Acasemic press, New York, 1981.
- VELE, O. Amarantho, Símbolo de inmortalidad. Apostila, Venezuela, 1990.
- VITALI, A.A. & RAO, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice; serum viscosity and effect of pulp content. **Journal of Food Science**, v.49, n.3, p.876-881, 1984.
- VITALI, A.A.; ROIG, S.M.; RAO, M.A. Viscosity behavior of concentrate passion fruit juice. **Confructa**, v.19, n.5, p.201-206, 1974.
- WANISKA, R.D. & GOMES, M.H. Dispersion behavior of starch. **Food technology**, p.112-123, June, 1992.
- WILLIAMS, J. T. & E BRENNER, D. Grain amaranth. **Cereals and Pseudocereais**, p.129-186, 1995.
- WU, H.; CORKE, H.; Genetic diversity in physical properties of starch from a world collection of *Amaranthus*. **Cereal Chemistry**, v.76, n.6, 1999.
- YÁÑEZ, E.; ZACARÍAS, I.; GRANGER, D.; VÁSQUEZ, M.; ESTÉVEZ, A.M. Caracterización química y nutricional del amaranto (*Amaranthus cruentus*). **Archivos Latinoamericano de Nutrición**, vol.44(1):57-62, 1994.
- ZHAO, J. & WHISTLER, R.L. Isolation and characterization of starch from amaranth flour. **Cereal Chemistry**, v.71, p.392-393, 1994.

ANEXO A: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE AMIDO DE AMARANTO

A1. MOAGEM ÚMIDA DO GRÃO DE AMARANTO

Macera-se 200g de grão em dois volumes de uma solução de NaOH a 0,25% durante 24 horas. Após este período se agregou ao material original um pequeno volume de solução de NaOH a 0,25%, se moí numa processadora durante 2 minutos a máxima potência. O homogenato foi filtrado através de uma peneira de aço inoxidável de 80 mesh (177 microns de diâmetro). O resíduo não filtrado foi processado quatro vezes agregando com a solução de NaOH a 0,25% em quantidades suficientes para assegurar a moagem sem que se manifeste elevação de temperatura no material. O homogenato é filtrado sucessivamente através de um peneira de 200 e 270 mesh (74 e 53 microns respectivamente). O filtrado é centrifugado a 1500 rpm durante 20 minutos. Finalizada esta etapa, se verifica um sobrenadante de consistência mucilaginosa de cor ocre e de alto conteúdo de proteínas e pigmentos. Este sólido é separado do amido sedimentado por raspagem com uma espátula, até que não se observe restos de cor amarronzado. Suspende-se o amido precipitado com água deionizada, repetindo a centrifugação e raspando a quantidade de vezes necessárias a obtenção de um sobrenadante claro. Finalizada esta etapa de centrifugação neutraliza-se com uma solução de ácido clorídrico (HCl: 0,2N) até pH=7,00. Coloca-se num prato de alumínio e seco-se num estufa a temperatura ambiente durante 48 horas. Após a secagem o amido se moí e se peneira numa peneira de 80 mesh e conserva-se em frascos de plástico escuro hermeticamente fechados até seu uso.

A2. DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

Procedimento:

Ama quantidade de amostra utilizada aproximadamente de 5,0 g é pesada e colocada em pesafiltros secos e tarados.

Os pesafiltros destampados com as amostras foram colocadas numa estufa a 100°C durante 24 horas. Após o qual foram resfriados e pesados numa balança analítica (+- 0,1 mg). O conteúdo de umidade se calcula com a equação seguinte:

$$\text{Porcentagem de umidade} = \frac{\text{Perdida de peso (g)}}{\text{Peso da amostra (g)}} (100)$$

A3. DETERMINAÇÃO DE CINZAS

Procedimento:

Pesa-se 2 g de amostra em cadinhos previamente tarados, colocar numa mufla a 600 °C durante de 24 horas, resfriar e pesar.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{\text{g. de cinza}}{\text{g de amostra}} \times 100$$

A4. DETERMINAÇÃO DE PROTEÍNAS

Procedimento:

Pesa-se em um tubo de digestão: Semi-micro Kjeldahl aproximadamente 0,2 g de amostra; Macro Kjeldahl aproximadamente 1g de amostra. Acrescenta-se a mistura catalizadora mais ácido sulfúrico: Semi-micro Kjeldahl 2g de catalisador + 5ml de H₂SO₄; Macro Kjeldahl: 10g de catalisador + 20 ml de H₂SO₄. Passa-se os tubos para o bloco digestor, aquecer inicialmente a 50 – 100°C e aumentado a temperatura de 50°C a cada 15 min. até atingir 350°C,

observando sempre o comportamento da amostra em função da sua composição. Digere-se até que o conteúdo dos tubos esteja transparente, de cor verde-azulado, e a partir daí aquecer mais 30 minutos. Deixe-se esfriar os tubos e adicionar com cuidado: Semi-micro Kjeldal - aproximadamente 10 ml de água destilada por tubos; Macro Kjeldahl - aproximadamente 50 ml de água destilada por tubos. Colocar o tubo já diluído no destilador, neutralizar com NaOH 50% (aparecimento de cor escura de óxido). Recolhe-se o destilado em erlenmeyer com H₃BO₃ 2% com indicador misto. Semi-micro Kjeldahl: 10 ml de ácido bórico com indicador misto. 15 ml de NaOH 50%; Macro Kjeldahl: 20 ml de ácido bórico com indicador misto aproximadamente 60 ml de NaOH 50%. Recolhe-se 100 ml do destilado depende-se do teor de nitrogênio na amostra.

Titula-se o destilado usando HCl 0,1N até que o indicador vire da cor verde para lilás o que dá em um pH ao redor de 4,5.

$$g \text{ nitrogênio}/100 \text{ ml} = \frac{ml(HCl) \times N(HCl) \times 0,014 \times 100}{\text{peso da amostra}}$$

$$g \text{ proteína bruta}/100 \text{ ml} = g \text{ nitrogênio}/100 \text{ ml} \times 6,25$$

A5. DETERMINAÇÃO DE LIPÍDEOS TOTAIS

Procedimento:

Pesa-se 3 g de amostra bem moídas. Transferi-se as quantidades pesadas para os tubos de 70 ml e adiciona-se exatamente 10 ml de cloroformo, 20 ml de metanol e 8 ml de água destilada. Tampar hermeticamente. Os volumes de solventes que foram adicionadas (10, 20 e 8 ml) correspondem a uma relação em volume de 1:2:0,8; cloroformo: metanol:água. Nessa proporção os três solventes são miscíveis.

Coloca-se os tubos no agitador por 30 minutos. Em seguida, adiciona-se 10 ml de cloroformo e 10 ml de solução de sulfato de sódio 1,5%, tampa-se e agitar vigorosamente por 2 minutos. A adição de mais cloroformo e mais água muda a proporção para 2:2:1,8; causando a separação total do cloroformo que carrega os lipídeos (camada inferior), por tanto, todos os lipídeos da amostra ficam dissolvidos em 20 ml de cloroformo.

Deixa-se separar as camadas de forma natural ou centrifugar a 1000rpm por 2 minutos para acelerar a separação. Descartar a camada superior e filtrar rapidamente a inferior (para evitar a evaporação do cloroformo) num tubo de 30 ml.

Quando o filtrado estiver opaco ou com gotículas de água, se adicionar aproximadamente 1 g de sulfato de sódio anidro, tampar e agitar para remover os traços de água.

Filtra-se novamente até a solução ficar límpida. Mede-se exatamente 5 ml do filtrado e transferir para um béquer de 50 ml previamente pesado. Coloca-se o béquer numa estufa a 100 °C até evaporar o solvente. Resfria-se e pesar-se

$$\% \text{lipídios totais} = \frac{\text{Peso dos lipídios } g \times 4 \times 100}{\text{Peso da amostra}}$$

A6. DETERMINAÇÃO DE FIBRA

Procedimento:

Pesa-se aproximadamente 3g de amostra e transferi-se para béquer graduado de 500 ml, juntando 200 ml de ácido sulfúrico a 1,25% p/v. Deixar em ebulição por 30 minutos, completando com água o volume do béquer sempre a 200 ml, na medida em que a solução vai.

Após de 30 minutos, retira-se do fogo e filtra-se em papel de filtro qualitativo (Whatman n° 42) de 18,5 cm de diâmetro, filtra-se (lavagem do material) mais 500 ml de água quente. Transferi-se o material, que ficou retido no papel para o mesmo bequer de 500 ml, com ajuda de 200 ml de NaOH 1,25% p/v e deixa-se em ebulição por 30 minutos, completando o volume do bequer, sempre a 200 ml, com água na medida em que o volume da solução do NaOH for evaporando. Após de 30 minutos, filtra-se o material em papel de filtro qualitativo previamente seco a 100°C e com tara conhecida. Filtra-se (lavagem do material) mais 500 ml de água quente. Coloca-se o papel mais a amostra em estufa a 100°C até a secagem. Pesa-se o papel com o resíduo e anotar o peso.

$$\% \text{ fibra bruta.} = \frac{p. \text{ papel(resíduo s.)} - p. \text{ papel}}{\text{amostra}} \times 100$$

A7. DETERMINAÇÃO DE AMIOLOSE

Procedimento:

A determinação do conteúdo de amilose no amido pode-se se realizar mediante a técnica colorimétrica de Knutson (1986). Esta técnica, é rápida e não requer o desengordurado da amostra, podendo-se incorporar a correção pelo conteúdo de amilopectina.

Para construir a curva de calibração emprega-se amilose de batata, essencialmente livre de amilopectina. Prepara-se uma solução de dimetilsulfóxio (DMSO) e água em proporção 9:1, agrega-se iodo para obter na mesma uma concentração de $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Pesar-se quantidades de 0,5 até 4 mg de amido em balões de 100 ml. Solubiliza-se a amilosa com 10 ml da solução de DMSO água-iodo e completa-se a 100 ml de água deionizada.

As amostras de amido se processam por duplicado. Para 5 mg de amostra de amido agrega-se 10ml da solução DMSO água-iodo, deixando repousar a temperatura ambiente durante uma noite para permitir a dissolução completa. Após este período a 1ml da mencionada solução agrega-se 8 ml de água destilada, deixa-se repousar 30 minutos e efetua-se a leitura espectrofotométrica da observância de alvo, dos padrões de calibração e da amostra (esta ultima por oituplicato) a 620 nm. A amilose aparente, cujo valor não há corrigido pelo valor de amilopectina, calcula-se a partir da curva de calibração obtida com amilose pura. Este valor corrige-se pelo valor de amilopectina, com a equação:

$$\% \text{ amilose} = \frac{\% \text{ amilose aparente} - 6,2}{93,8}$$

A8. ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE AGUA

Procedimento:

Pesa-se 500 mg de amido previamente peneirado por peneira num tubo de centrifuga e se suspendem em 15 ml de água destilada a temperatura ambiente. Agitam-se a 100 rpm durante 30 minutos e posteriormente se centrifugam a 2500 rpm durante 15 minutos, descartando-se o sobrenadante. Determina-se umidade do gel sólido. O ensaio é realizado em forma paralela com amido de milho, com o propósito de avaliar comparativamente o grau de absorção de ambos materiais.

A9. ÍNDICE DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE

Procedimento

Para o ensaio pesa-se uma massa de amido de 5 gr para que a pasta sedimentada nos passos posterior do ensaio não exceda um volume de 100 ml. Lava-se a massa do amido com água destilada, transvasando-a quantitativamente a um tubo de centrífuga seco e tarado. Agregar água destilada até completar uma massa de 18 gr. Colocar o dispositivo agitador de maneira que a pá misturadora se ubica dentro do tubo.

Uma vez que se introduz a pá misturadora no líquido, se põe o motor em funcionamento controlando visualmente que o amido permaneça constantemente em suspensão uniforme. Submerge-se o frasco num banho termostático com agitação continua. O frasco se deixa submergido no banho por 30 minutos, evitando aumentar a velocidade de agitação por cima do valor prefixado para evitar assim o risco de fragmentar os grânulos inchados. Após os 30 minutos o frasco retira-se do banho se seca o tubo exteriormente e coloca-se numa balança. Seguidamente agrega-se água destilada para completar uma massa de 200 g de água. Fechar-se o tubo com uma tampa de goma, inverte-se 20 vezes e centrifuga-se a 2200 rpm durante 15 minutos. Nesse ponto controla-se que a pasta não exceda a metade do volume de tubo e se separe uma camada de sobrenadante bem visível.

Por meio de um tubo de vidro ligado a um Kitasato, aspira-se o sobrenadante com pipeta até 0,5 acima da camada de sedimento. Transvasar uma alíquota de 50 ml desta solução numa cápsula de 100 ml secada e tarada. Coloca-se sobre um banho de vapor, até a evaporação a sequidade. Seca-se numa estufa a 120 °C até peso constante.

Finalmente, para o calculo de índice de inchamento extraem-se quantitativamente por sucção os últimos 0,5 cm do sobrenadante e se descartam. O tubo com o sedimento pesa-se numa balança registrado a massa dos grânulos inchados.

As seguintes equações usam-se para calcular :

$$\% \text{ solúvel (b.s.)} = \frac{\text{Peso de amido solúvel (g)}}{\text{Peso da amostra (b.s.)}}$$

$$\text{Poder de Inchamento} = \frac{\text{Pasta sedimentada (g)}}{\text{Peso da amostra (b.s.)}} \times (100 - \% \text{ solúveis em b.s.})$$

ANEXO B: CURVAS DE ESCOAMENTO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

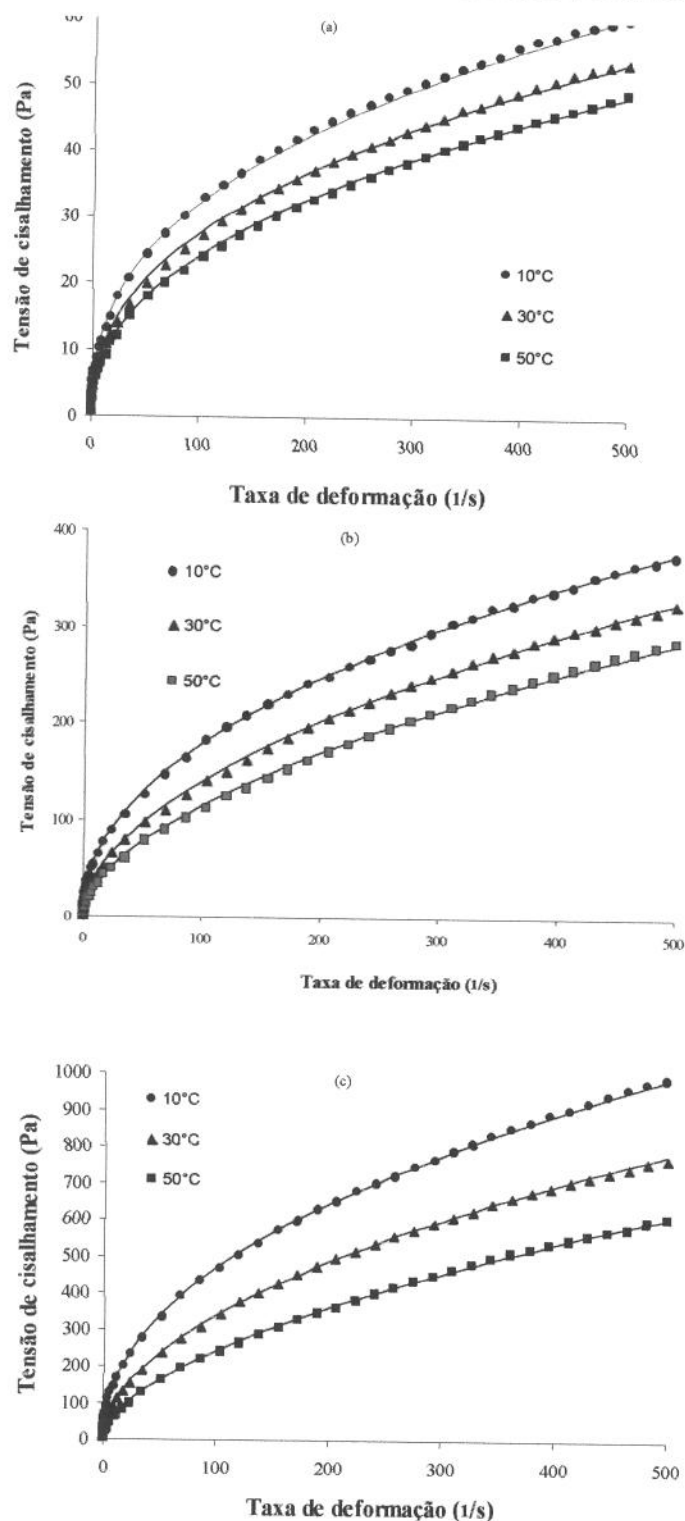


Figura B1: Curvas de escoamento para amido de amaranto a concentração de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% pelo modelo de Ostwald-De-Waele

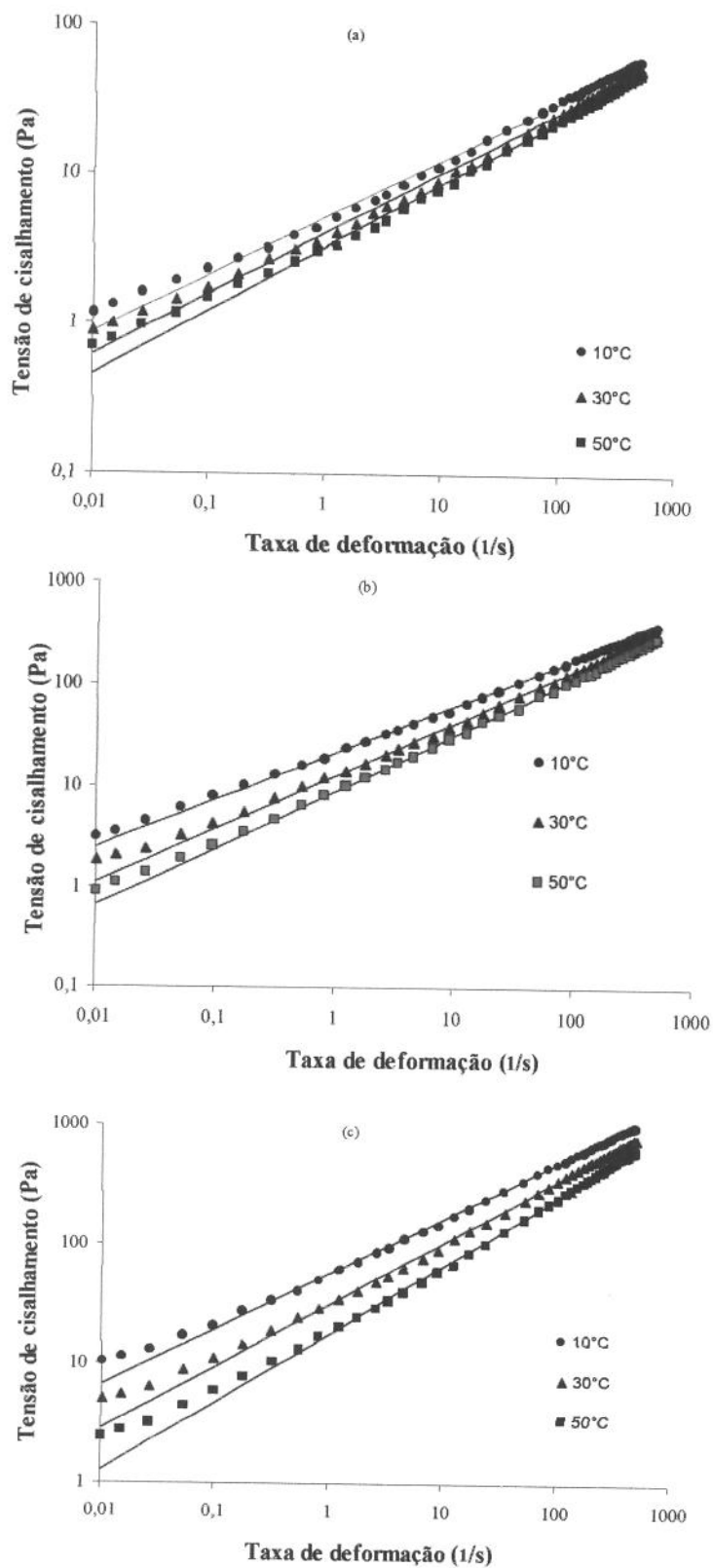


Figura B2: Curvas logarítmicas de escoamento para amido de amaranto a concentração de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% pelo modelo de Ostwald-De-Waele.

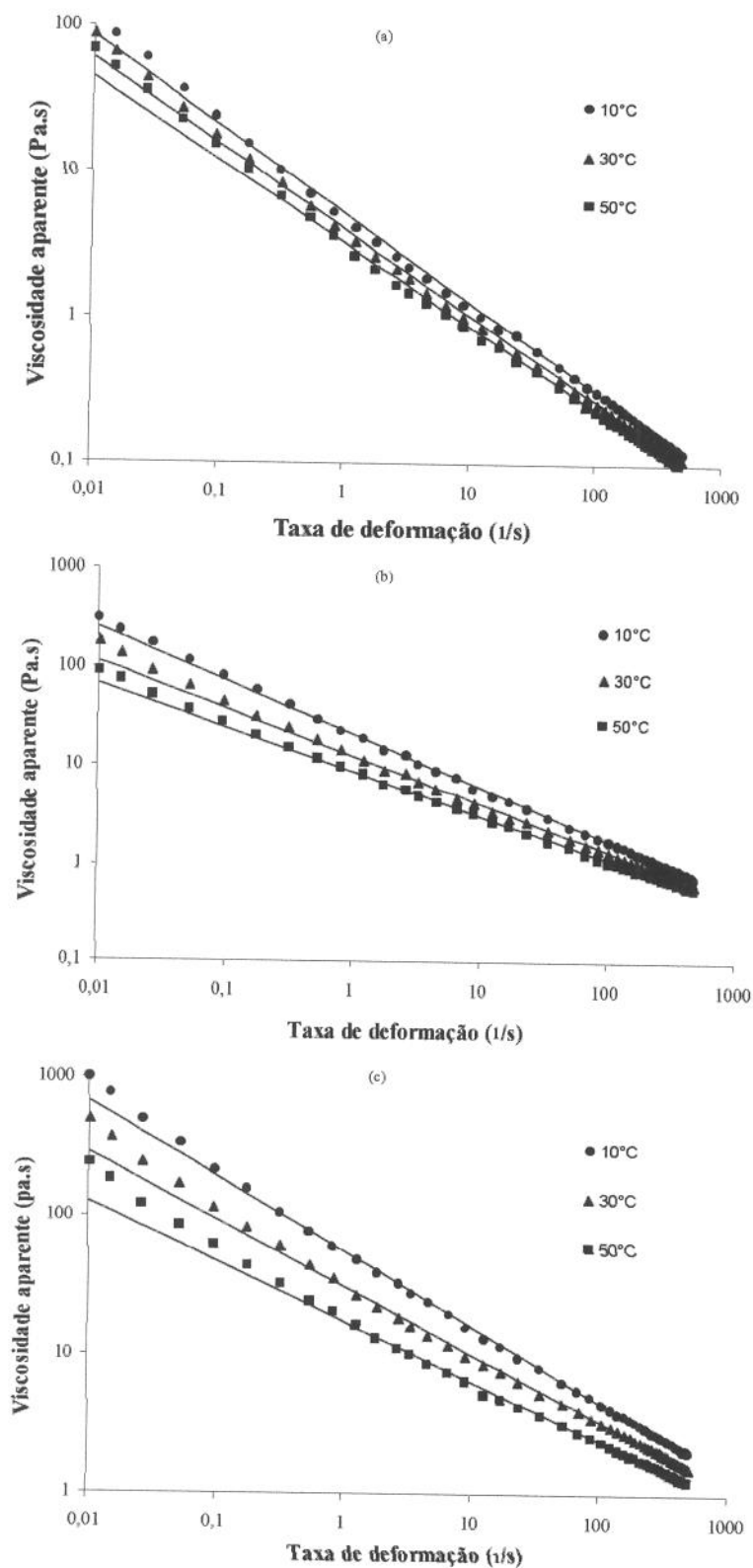


Figura B3: Viscosidade aparente para amido de amaranto a concentração de: (a) 5%, (b) 5%, (b) 10%, (c) 15% pelo modelo de Ostwald-De-Waele.

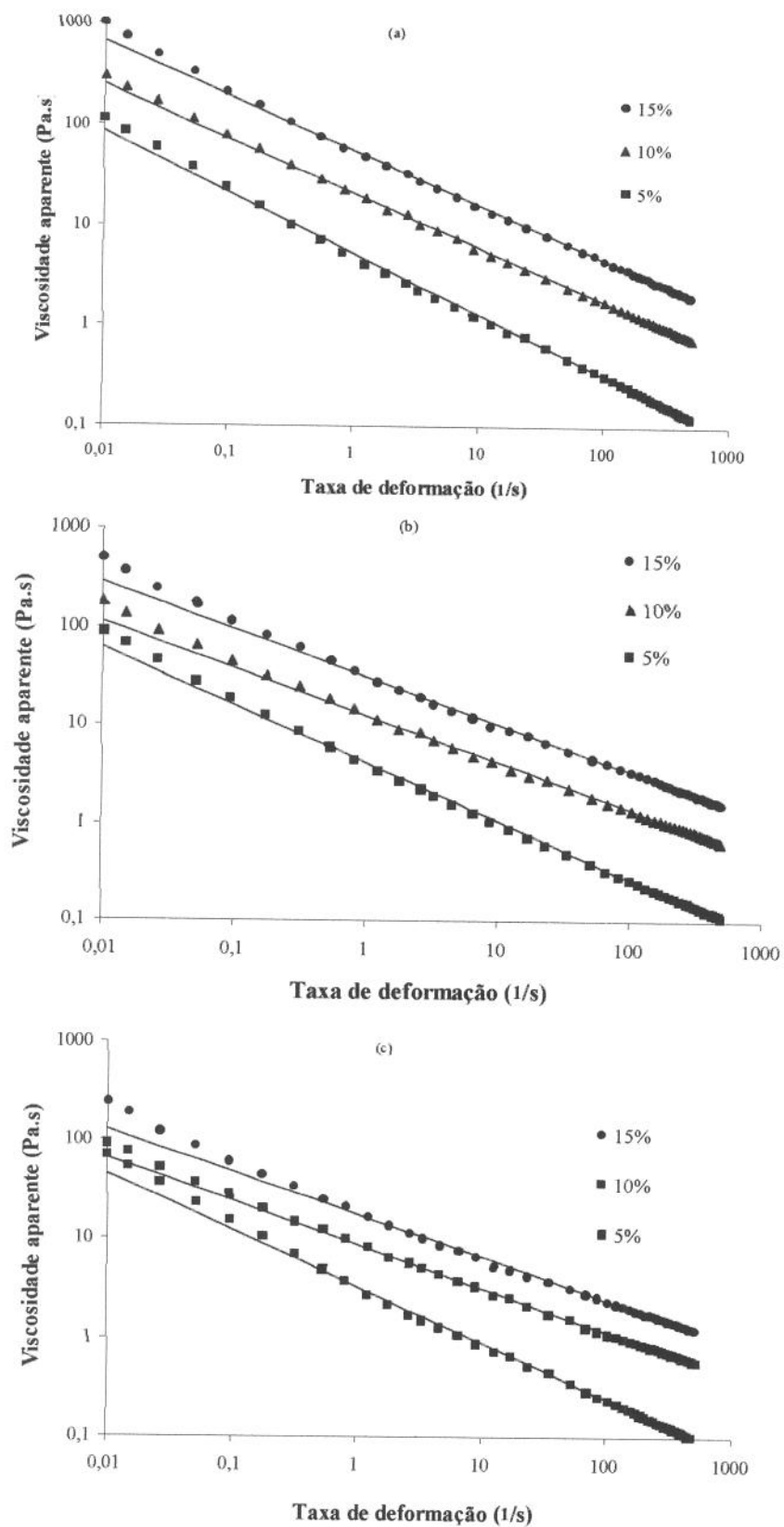


Figura B4: Viscosidade aparente para amido de amaranto a temperaturas de: (a) 10°C, (b) 30°C, (c) 50°C pelo modelo de Ostwald-De-Waele.

ANEXO C: ENSAIOS OSCILATORIOS EM ESTADO DINÂMICO

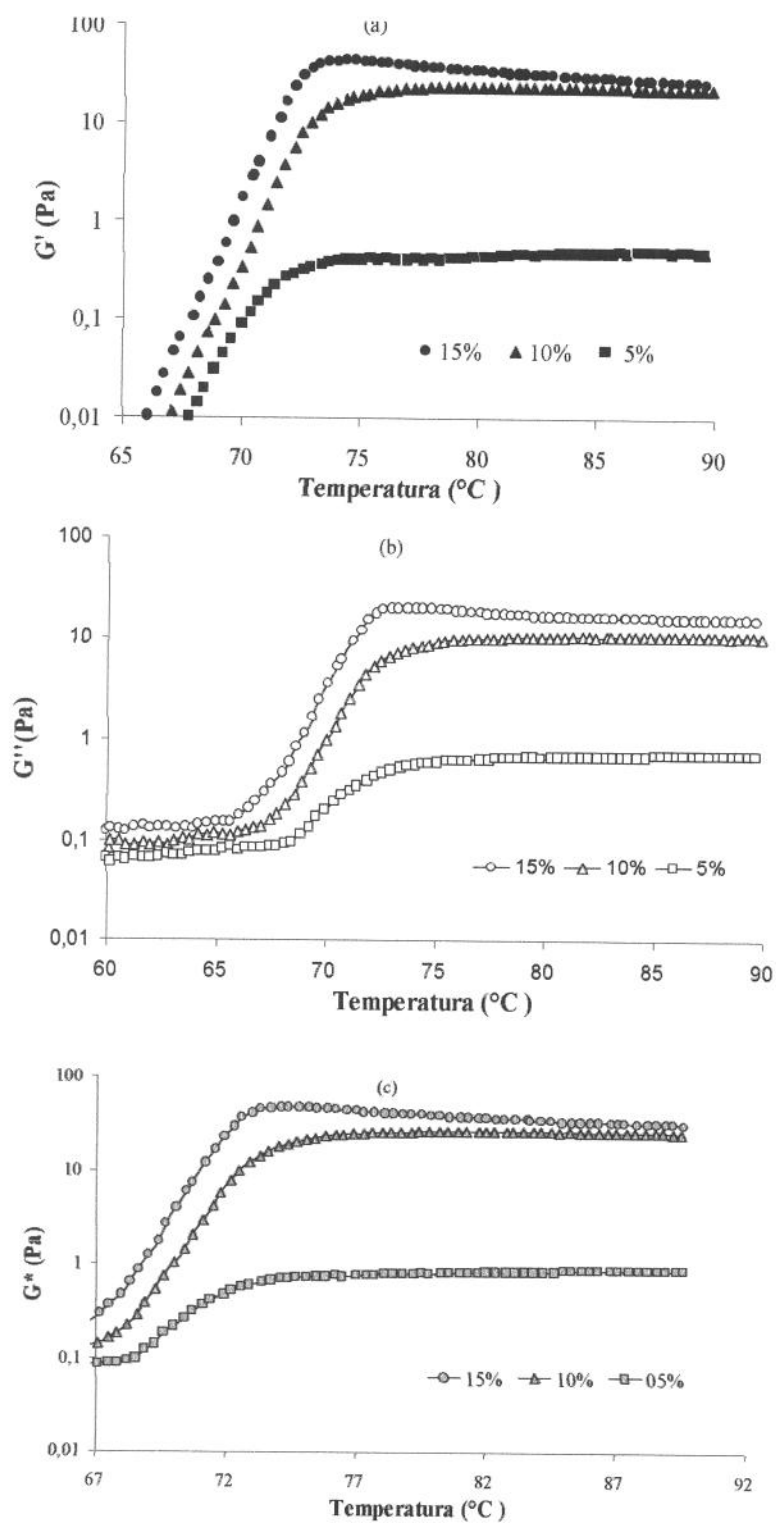


Figura C1: Módulos dinâmicos em função da temperatura para amido de amaranto: (a) G' , (b) G'' , (c) G^*

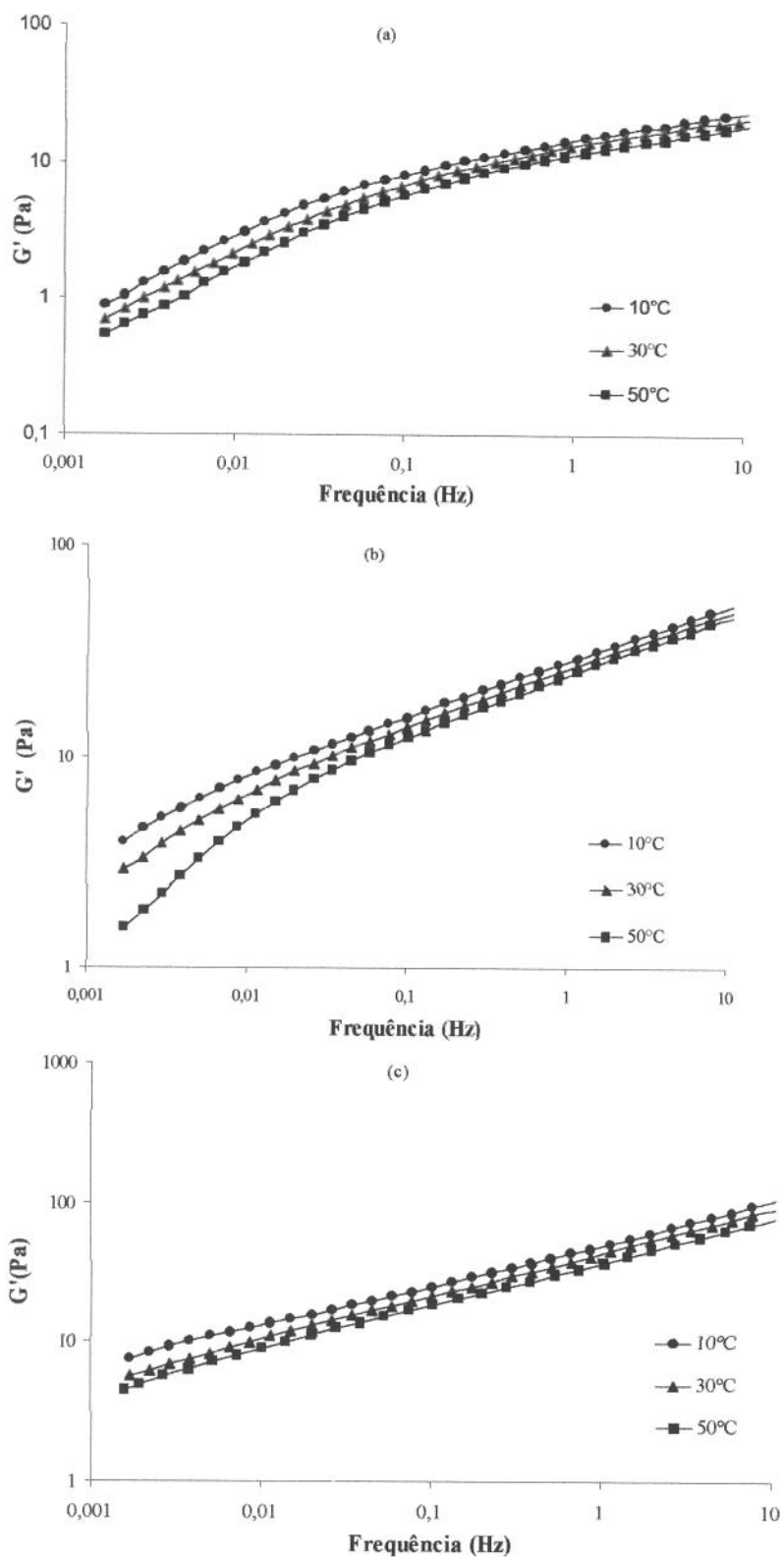


Figura C2: Módulo de armazenamento (G') de amido de amaranto a concentração de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%

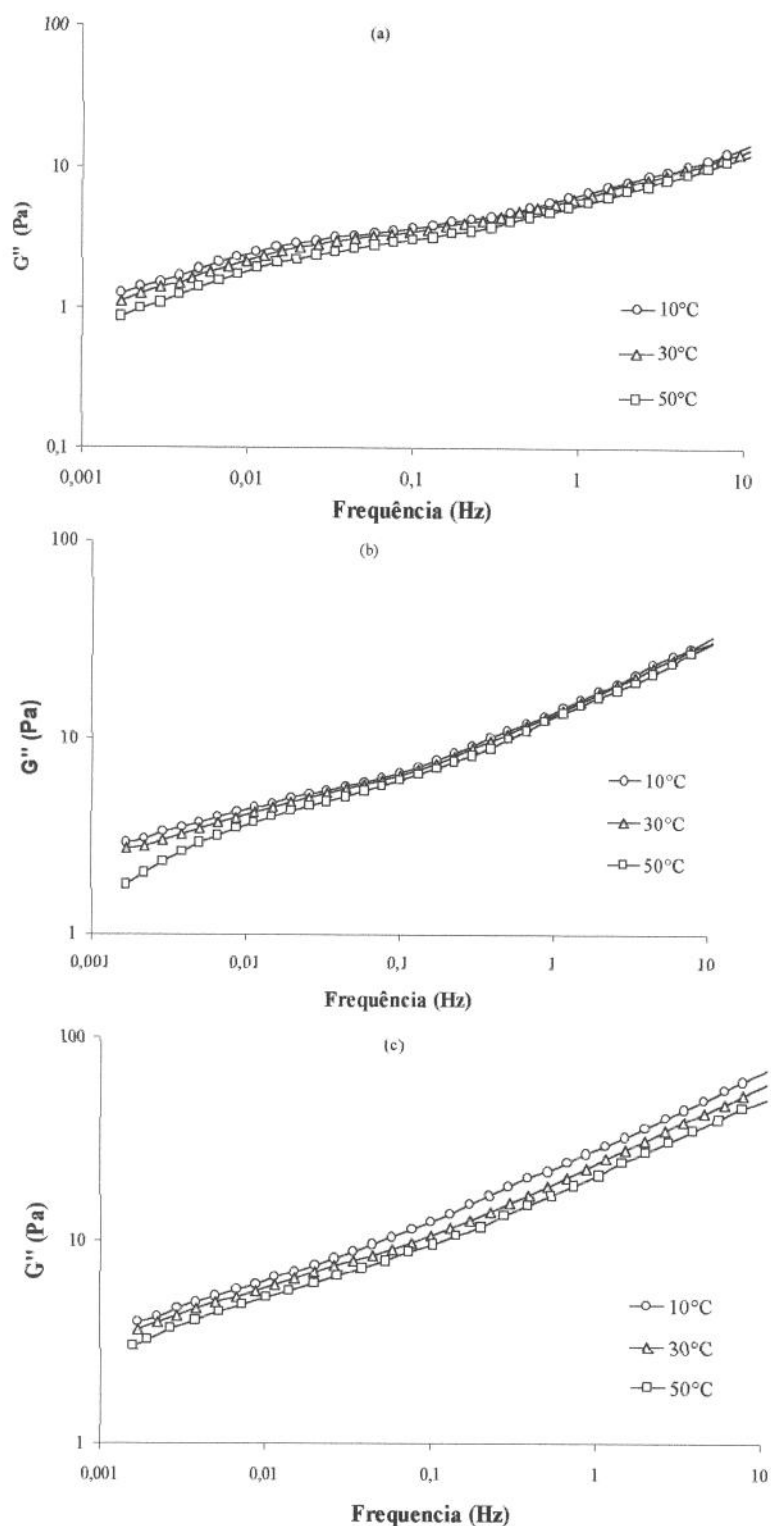


Figura C3: Módulo de dissipação (G'') de amido de amaranto a concentração de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%