

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

USO DA TECNOLOGIA DE BARREIRAS NA OBTENÇÃO DA POLPA DE AÇAÍ E SUA CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas, para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PARECER

AUTORA: Fernanda Ribeiro Bürgel Dias Carneiro (DEA/FEA)

ORIENTADORA: Prof^ª Dr^ª Miriam Dupas Hubinger (DEA/FEA)

CO-ORIENTADORA: Prof^ª Dr^ª Rosiane Lopes Cunha (DEA/FEA)

Este exemplar corresponde à redação
final da tese defendida por Fernanda
Ribeiro Bürgel Dias Carneiro,
aprovada pela Comissão Julgadora
em 21 de novembro de 2000.

Campinas, 21 de novembro de 2.000

CAMPINAS, NOVEMBRO DE 2000


Prof. Dr. Miriam Dupas Hubinger
Presidente da Banca

URICAB
BIBLIOTECA CENTRAL

2001 000 86

UNIDADE	Be
N.º CHAMADA:	F. UNICAMP
	C 215u
V.	Ex.
TOMBO BC/	43409
PROC.	96-392/01
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	09/10/10
N.º CPD	



CM-00154296-4

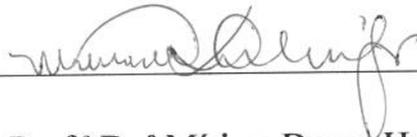
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

C215u Carneiro, Fernanda Ribeiro Bürgel Dias
 Uso da tecnologia de barreiras na obtenção da polpa de açaí e sua caracterização reológica / Fernanda Ribeiro Bürgel Dias Carneiro. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

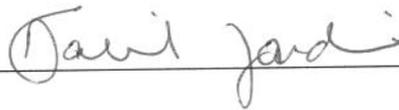
Orientador: Míriam Dupas Hubinger
 Co-Orientador: Rosiane Lopes Cunha
 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Açaí. 2.Reologia. I.Hubinger, Míriam Dupas. II.Cunha, Rosiane Lopes. III.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Míriam Dupas Hubinger
(Orientadora)



Prof.^a Dr.^a Denise Calil Pereira Jardim
(Membro)



Prof.^a Dr.^a Florência Cecília Menegalli
(Membro)

Prof. Dr. Kil Jin Park
(Membro)

A Deus acima de tudo;

Aos meus pais Ana Mariza e Gerhard, e à
minha avó Marina pelo apoio, amor e
confiança;

Ao meu marido, Carlos Henrique, pela
ajuda, incentivo, compreensão, amor e
carinho;

A toda minha família pela presença e
estímulo constantes.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Míriam Dupas Hubinger e Prof^a Dr^a Rosiane Lopes Cunha pela orientação, oportunidade, paciência e amizade, sem os quais não seria possível a realização desse trabalho.

Aos professores Dr^a Denise Jardim, Dr^a Florência Menegalli e Dr. Kil Jin Park pelo interesse e valiosas correções que ajudaram no aprimoramento do trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. José Luiz Pereira pela contribuição e pela permissão do uso do Laboratório de Microbiologia do Departamento de Ciência de Alimentos - DCA/FEA.

Ao pessoal do Laboratório de Instrumentação e da Planta de Processos do Departamento de Tecnologia de Alimentos - DTA/FEA.

Ao Prof. Dr. Renato A. Jorge pelo uso do Laboratório de Cromatografia Líquida de Alta resolução do Departamento de Engenharia Química - DQ/FEQ.

Aos amigos, Lú, Meméia, Eli, Alline, Bel, Alessandra, André, Mari, Alfredo, Ana, Lyssa por compartilharem todos os dias e mais dias no laboratório. E a Ana (secretária da limpeza) pela disponibilidade e paciência.

À turma de mestrado, Suzi, Dani, Paty, Eder, Bel, Daniel, Guiga, Dê, Carioca pelas palavras de incentivo, pelos momentos vividos juntos, pelas risadas, pelo carinho. A Angel Mix pela boa vontade de sempre e pela paciência.

A Carmen e ao Leon pela paciência, apoio e incentivo em todas as etapas dessa fase da minha vida sempre demonstrando muito amor. A Kika, ao Marcelo e ao meu sobrinho pelo carinho.

A mãe da Suzi, Dona Maria de Nazaré, pela ajuda na compra da polpa em Belém do Pará.

Gostaria ainda de expressar o meu amor a todos os meus familiares. Com certeza cada um de vocês teve uma participação especial nesse trabalho.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIX
RESUMO.....	XXIII
SUMMARY	XXV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. AÇAÍ.....	3
2.2. CONSERVAÇÃO POR MÉTODOS COMBINADOS.....	12
2.2.1. O EFEITO DOS OBSTÁCULOS	13
2.2.2. USO DA TECNOLOGIA DE BARREIRAS.....	16
2.3. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE POLPAS	24
2.3.1. CONCEITOS BÁSICOS DA REOLOGIA	24
2.3.2. CURVAS DE ESCOAMENTO.....	27
2.3.3. PROPRIEDADES REOLÓGICAS: DEPENDÊNCIA DE TEMPERATURA	33
2.3.4. EFEITO DO PROCESSAMENTO E ARMAZENAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO ALIMENTO.....	34
2.4. CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE PRODUTOS PRESERVADOS POR MÉTODOS COMBINADOS.....	36
3. MATERIAL E MÉTODOS	38
3.1. MATÉRIA PRIMA	38
3.2. ENSAIOS COM A POLPA DE AÇAÍ.....	39
3.2.1. ENSAIO PRELIMINAR.....	39
3.2.2. PREPARO DA POLPA DE AÇAÍ TRATADA	39
3.2.3. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA PEROXIDASE.....	40
3.3. VARIÁVEIS DE CONTROLE.....	41
3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS	42
3.5. PREDIÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA	46
3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA	46
3.7. COMPORTAMENTO REOLÓGICO	47
3.7.1. CÁLCULO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS ATRAVÉS DO MODELO DE MICHAELS & BOLGER 49	
3.7.2. RELAÇÃO ENTRE O CONTEÚDO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS E O ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA ...	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: TECNOLOGIA DE BARREIRAS.....	50

4.1. POLPA DE AÇAÍ – CARACTERIZAÇÃO	50
4.1.1. CONTAGEM MICROBIOLÓGICA	50
4.2. ENSAIOS PRELIMINARES	52
4.2.1. EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO NA a_w E pH DA POLPA DE AÇAÍ	52
4.2.2. EFEITO DA ADIÇÃO DE SORBATO DE POTÁSSIO NA a_w E pH DA POLPA DE AÇAÍ	53
4.3. ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA PEROXIDASE	54
4.4. COMPARAÇÃO ENTRE A ATIVIDADE DE ÁGUA TEÓRICA E EXPERIMENTAL	54
4.5. ESTABILIDADE DA a_w, pH, °BRIX, ACIDEZ TOTAL E AÇÚCAR TOTAL.....	56
4.6. ESTABILIDADE MICROBIOLÓGICA	62
4.7. AVALIAÇÃO DE COR.....	65
<u>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO: REOLOGIA.....</u>	<u>73</u>
5.1. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA SOLUÇÃO DE SACAROSE A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	73
5.2. CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO.....	73
5.3. CARACTERIZAÇÃO DO ESCOAMENTO EXPRESSO ATRAVÉS DE UM MODELO MATEMÁTICO.	77
5.4. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY	83
5.5. CARACTERIZAÇÃO DO ESCOAMENTO EXPRESSO ATRAVÉS DE UM MODELO ESTRUTURAL	85
5.6. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A POLPA DE AÇAÍ NÃO TRATADA	87
5.6.1. ANÁLISE GERAL DOS REOGRAMAS.....	87
5.6.2. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VISCOSIDADE APARENTE	96
<u>6. CONCLUSÕES.....</u>	<u>97</u>
<u>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</u>	<u>99</u>
<u>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>100</u>
APÊNDICE I: CÁLCULO DA ATIVIDADE DE ÁGUA TEÓRICA PARA SOLUÇÕES BINÁRIAS DE NÃO ELETRÓLITOS	110
APÊNDICE II.....	113
APÊNDICE III	116
ANEXO – MÉTODOS DE ANÁLISES.....	119

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1: A PALMEIRA <i>EUTERPE OLERACEA</i> MART, O AÇAIZEIRO.	3
FIGURA 2.2: O FRUTO DO AÇAÍ.	7
FIGURA 2.3: ILUSTRAÇÃO DO EFEITO DOS OBSTÁCULOS USANDO CINCO EXEMPLOS. SENDO: F = TRATAMENTO TÉRMICO; T = BAIXA TEMPERATURA DURANTE O ARMAZENAMENTO; a_w = ATIVIDADE DE ÁGUA; EH = POTENCIAL REDOX; PRES.= CONSERVADORES; N = NUTRIENTES; V = VITAMINAS	15
FIGURA 2.4: CURVAS DE ESCOAMENTO.	28
FIGURA 3.1: REAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO DO GUAIACOL CATALISADA PELA PEROXIDASE.....	41
FIGURA 3.2: REÔMETRO DE TENSÃO CONTROLADA DA MARCA CARRIMED CSL ² 500	48
FIGURA 4.1: ATIVIDADE DE ÁGUA (a_w) DA POLPA DE AÇAÍ PRESERVADA POR MÉTODOS COMBINADOS DURANTE O PERÍODO DE ESTOCAGEM.....	58
FIGURA 4.2: TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES NA POLPA DE AÇAÍ PRESERVADA MÉTODOS COMBINADOS DURANTE O PERÍODO DE ESTOCAGEM	58
FIGURA 4.3: VALORES DE LUMINOSIDADE L^* À 25°C.....	66
FIGURA 4.4: VALORES DO PARÂMETRO A^* À 25°C	66
FIGURA 4.5: VALORES DO PARÂMETRO B^* À 25°C	67
FIGURA 4.6: VALORES DE ΔC^* PARA AS QUATRO DIFERENTES FORMULAÇÕES (B, C, D E E), À 25°C, DURANTE O TEMPO DE ESTOCAGEM TENDO COMO PADRÃO A POLPA DE AÇAÍ NÃO TRATADA.....	71
FIGURA 4.7: VALORES DE ΔH^* PARA AS QUATRO DIFERENTES FORMULAÇÕES (B, C, D E E), À 25°C, DURANTE O TEMPO DE ESTOCAGEM TENDO COMO PADRÃO A POLPA DE AÇAÍ NÃO TRATADA.....	71
FIGURA 4.8: VALORES DE ΔE^* PARA AS QUATRO DIFERENTES FORMULAÇÕES (B, C, D E E), À 25°C, DURANTE O TEMPO DE ESTOCAGEM TENDO COMO PADRÃO A POLPA DE AÇAÍ NÃO TRATADA.....	72
FIGURA 5.1: EFEITO DA ESTOCAGEM NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA FORMULAÇÃO B (25% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICO; 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO). DADOS EXPERIMENTAIS: •, 1º MÊS; •, 2º MÊS; •, 3º MÊS; •, 4º MÊS; •, 5º MÊS	75
FIGURA 5.2: EFEITO DA ESTOCAGEM NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA FORMULAÇÃO C (35% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICO; 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO). DADOS EXPERIMENTAIS: •, 1º MÊS; •, 2º MÊS; •, 3º MÊS; •, 4º MÊS; •, 5º MÊS	75
FIGURA 5.3: EFEITO DA ESTOCAGEM NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA FORMULAÇÃO D (45% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICO; 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO). DADOS EXPERIMENTAIS: •, 1º MÊS; •, 2º MÊS; •, 3º MÊS; •, 4º MÊS; •, 5º MÊS	76
FIGURA 5.4: EFEITO DA ESTOCAGEM NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA FORMULAÇÃO E (55% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICO; 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO). DADOS EXPERIMENTAIS: •, 1º MÊS; •, 2º MÊS; •, 3º MÊS; •, 4º MÊS; •, 5º MÊS	76
FIGURA 5.5: EFEITO DA ADIÇÃO DE SACAROSE NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA POLPA DE AÇAÍ NO 1º MÊS. DADOS EXPERIMENTAIS: •, POLPA DE AÇAÍ NÃO TRATADA; •, FORMULAÇÃO B; •, FORMULAÇÃO C; •, FORMULAÇÃO D; •, FORMULAÇÃO E.....	77
FIGURA 5.6: REOGRAMA DA POLPA DE AÇAÍ À 10°C. DADOS EXPERIMENTAIS: •, SUBIDA 1; •, DESCIDA; •, SUBIDA 2.....	88
FIGURA 5.7: REOGRAMA DA POLPA DE AÇAÍ À 25°C. DADOS EXPERIMENTAIS: •, SUBIDA 1; •, DESCIDA; •, SUBIDA 2.....	89
FIGURA 5.8: REOGRAMA DA POLPA DE AÇAÍ À 40°C. DADOS EXPERIMENTAIS: •, SUBIDA 1; •, DESCIDA; •, SUBIDA 2.....	89
FIGURA 5.9: REOGRAMA DA POLPA DE AÇAÍ À 55°C. DADOS EXPERIMENTAIS: •, SUBIDA 1; •, DESCIDA; •, SUBIDA 2.....	90
FIGURA 5.10: REOGRAMA DA POLPA DE AÇAÍ À 70°C. DADOS EXPERIMENTAIS: •, SUBIDA 1; •, DESCIDA; •, SUBIDA 2.....	90
FIGURA 5.11: GRÁFICOS (SUBIDA 2) DE TENSÃO DE CISLHAMENTO (σ) × TAXA DE DEFORMAÇÃO ($\dot{\gamma}$) PARA A POLPA DE AÇAÍ A 5 DIFERENTES TEMPERATURAS. DADOS: •, 10°C; •, 25°C; •, 40°C; •, 55°C; •, 70°C	92
FIGURA 5.12: GRÁFICOS (SUBIDA 1) LOG-LOG DE VISCOSIDADE (η) × TENSÃO DE CISLHAMENTO (σ) PARA A POLPA DE AÇAÍ A 5 DIFERENTES TEMPERATURAS. DADOS: •, 10°C; •, 25°C; •, 40°C; •, 55°C; •, 70°C	94

FIGURA 5.13: GRÁFICOS (SUBIDA 1) LOG-LOG DE TENSÃO DE CISLHAMENTO (σ) \times TAXA DE DEFORMAÇÃO ($\dot{\gamma}$) PARA A POLPA DE AÇAÍ A 5 DIFERENTES TEMPERATURAS. DADOS: ●, 10°C; ●, 25°C; ●, 40°C; ●, 55°C; ●, 70°C.....	95
FIGURA AIII. 1: REOGRAMA DA POLPA DE AÇAÍ NÃO TRATADA POR MÉTODOS COMBINADOS. DADOS EXPERIMENTAIS: ●, SUBIDA 1; ●, DESCIDA; ●SUBIDA 2.....	116
FIGURA AIII. 2: REOGRAMA DA FORMULAÇÃO B (25% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICOE	116
FIGURA AIII. 4: REOGRAMA DA FORMULAÇÃO D (45% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICOE	117
FIGURA AIII. 5: REOGRAMA DA FORMULAÇÃO E (55% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICOE 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO) NO 1º MÊS DE ESTOCAGEM. DADOS EXPERIMENTAIS: ●, SUBIDA 1; ●, DESCIDA; ●SUBIDA 2.....	118

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA MÉDIA DE AÇAÍ (GMS = GRAMA DE MATÉRIA SECA/100G DE PRODUTO).....	9
TABELA 2.2: NORMAS DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO RELATIVAS À PADRONIZAÇÃO DA POLPA DE AÇAÍ E DE OUTRAS POLPAS DE FRUTAS TROPICAIS.....	11
TABELA 2.3: ALGUMAS LIMITAÇÕES DOS MÉTODOS TRADICIONAIS DE PRESERVAÇÃO DOS ALIMENTOS BASEADOS EM UM TIPO DE OBSTÁCULO.....	17
TABELA 2.4: PRINCIPAIS FATORES USADOS NA AMÉRICA LATINA PARA A PRESERVAÇÃO DE ALIMENTOS TRADICIONAIS POR MÉTODOS COMBINADOS.....	19
•	
TABELA 2.5: TAXAS DE DEFORMAÇÕES (γ) TÍPICAS PARA MATERIAIS E PROCESSOS.....	26
TABELA 3.1: FORMULAÇÕES FINAIS UTILIZADAS PARA O ESTUDO DA CONSERVAÇÃO DE POLPA DE AÇAÍ POR MÉTODOS COMBINADOS.....	40
TABELA 4.1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA POLPA DE AÇAÍ UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS.....	51
TABELA 4.2: VARIAÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA (a_w) E pH DA POLPA DE AÇAÍ EM RELAÇÃO À ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO À 25 °C.....	53
TABELA 4.3: VARIAÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA E pH DA POLPA DE AÇAÍ EM RELAÇÃO À ADIÇÃO DE SORBATO DE POTÁSSIO À 25°C.....	54
TABELA 4.4: VALORES DAS ATIVIDADES DE ÁGUA, EXPERIMENTAL E TEÓRICA (EQUAÇÃO DE NORRISH), PARA A POLPA DE AÇAÍ À 25°C.....	55
TABELA 4.5: pH, °BRIX E ACIDEZ TOTAL PARA AS POLPAS DE AÇAÍ TRATADAS.....	60
TABELA 4.6: ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS DIFERENÇAS OCORRIDAS NA ACIDEZ TOTAL DA POLPA AO LONGO DO PERÍODO DE ARMAZENAGEM PARA OS DIFERENTES TRATAMENTOS.....	61
TABELA 4.7: CONTAGEM MICROBIOLÓGICA PARA A FORMULAÇÃO B (70°C/3MIN; 25% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICO E 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO).....	64
TABELA 4.8: CONTAGEM MICROBIOLÓGICA PARA A FORMULAÇÃO C (70°C/3MIN; 35% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICO E 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO).....	64
TABELA 4.9: CONTAGEM MICROBIOLÓGICA PARA A FORMULAÇÃO D (70°C/3MIN; 45% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICO E 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO).....	65
TABELA 4.10: CONTAGEM MICROBIOLÓGICA PARA A FORMULAÇÃO E (70°C / 3MIN; 55% DE SACAROSE; 0,5% DE ÁCIDO CÍTRICO E 0,2% DE SORBATO DE POTÁSSIO).....	65
TABELA 4.11: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR DA POLPA NÃO TRATADA (PIN) EM RELAÇÃO AOS TRATAMENTOS B, C, D E E NO PRIMEIRO MÊS DE ESTOCAGEM AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5%.....	67
TABELA 4.12: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR DA FORMULAÇÃO B EM RELAÇÃO AO PERÍODO DE ESTOCAGEM AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5%.....	68
TABELA 4.13: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR DA FORMULAÇÃO C EM RELAÇÃO AO PERÍODO DE ESTOCAGEM AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5%.....	68
TABELA 4.14: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR DA FORMULAÇÃO D EM RELAÇÃO AO PERÍODO DE ESTOCAGEM AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5%.....	68
TABELA 4.15: ANÁLISE ESTATÍSTICA DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR DA FORMULAÇÃO E EM RELAÇÃO AO PERÍODO DE ESTOCAGEM AO NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5%.....	68
TABELA 5.1: VALORES DA VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES DE SACAROSE A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES À 25°C	73
TABELA 5.2: VALORES DOS PARÂMETROS DE ACORDO COM OS MODELOS LEI DA POTÊNCIA, CASSON, BINGHAM E HERSCHEL-BULKLEY CALCULADOS PARA A POLPA DE AÇAÍ NÃO TRATADA À 25°C.....	78
TABELA 5.3: VALORES DOS PARÂMETROS DE ACORDO COM OS MODELOS LEI DA POTÊNCIA, CASSON, BINGHAM E HERSCHEL-BULKLEY CALCULADOS PARA A FORMULAÇÃO B DURANTE OS 5 MESES DE ESTOCAGEM.....	80
TABELA 5.4: VALORES DOS PARÂMETROS DE ACORDO COM OS MODELOS LEI DA POTÊNCIA, CASSON, BINGHAM E HERSCHEL-BULKLEY CALCULADOS PARA A FORMULAÇÃO C DURANTE OS 5 MESES DE ESTOCAGEM.....	81
TABELA 5.5: VALORES DOS PARÂMETROS DE ACORDO COM OS MODELOS LEI DA POTÊNCIA, CASSON, BINGHAM E HERSCHEL-BULKLEY CALCULADOS PARA A FORMULAÇÃO D DURANTE OS 5 MESES DE ESTOCAGEM.....	82

TABELA 5.6: VALORES DOS PARÂMETROS DE ACORDO COM OS MODELOS LEI DA POTÊNCIA, CASSON, BINGHAM E HERSHEY-BULKLEY CALCULADOS PARA A FORMULAÇÃO E DURANTE OS 5 MESES DE ESTOCAGEM.....	83
TABELA 5.7: VALORES DOS PARÂMETROS DO MODELO DE MICHAELS & BOLGER OBTIDOS PARA AS POLPAS DE AÇAÍ NÃO TRATADA E TRATADAS.....	86
TABELA 5.8: PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS RELACIONADOS À VISCOSIDADE APARENTE CALCULADA EM DIFERENTES TAXAS DE DEFORMAÇÃO	96

RESUMO

O presente estudo teve por finalidade desenvolver um processo de conservação da polpa de açaí através da utilização de Métodos Combinados como alternativa ao processo de congelamento da polpa. Além disso foram analisadas as suas características reológicas através de curvas de escoamento obtidas em estado estacionário.

Foram formuladas cinco diferentes produtos, a partir da polpa de açaí 3,5° Brix, utilizando os seguintes fatores de preservação: tratamento térmico brando (70°C por 3 min); redução da atividade de água (a_w) (adição de sacarose à 25, 35, 45 e 55% p/p); redução do pH (ácido cítrico a 0,5% p/p) e agente preservante (sorbato de potássio a 0,2% p/p). As condições de estocagem foram a 25°C por 5 meses, em recipientes de vidro não hermeticamente fechados. Todos os tratamentos atingiram o tempo de vida-de-prateleira de 5 meses, exceto a polpa não tratada que atingiu apenas dois dias de armazenamento. Contudo, os resultados indicaram que há um grande potencial do uso dessa tecnologia de preservação para a polpa de açaí.

Para o estudo do comportamento reológico da polpa de açaí usou-se um reômetro de tensão controlada da marca Carri-Med CSL² 500, com geometria de cilindro concêntrico. A polpa de açaí não tratada foi estudada no intervalo de temperatura de 10 a 70°C, sendo a polpa de açaí tratada por métodos combinados apenas avaliada à 25°C. Dos modelos ajustados aos dados experimentais (Lei da Potência, Casson, plástico de Bingham e Herschel-Bulkley) o de Herschel-Bulkley foi o que melhor descreveu o comportamento do produto ($R^2 \geq 0,9952$). Todas as amostras tratadas apresentaram comportamento pseudoplástico à 25°C com uma pequena tensão residual ($1,02 \leq \sigma_0 \leq 4,89\text{Pa}$). A polpa de açaí não tratada apresentou comportamento reopéctico à 10°C e tixotrópico a partir de 55°C. Além disso verificou-se a presença de escorregamento para tensões de cisalhamento abaixo de 7,0Pa e taxas de deformação inferiores a 20s^{-1} .

SUMMARY

The objective of this study was to develop a conservation process to the assai pulp through the utilization of combined methods as an alternative to freezing. Besides, its rheological characteristics were analyzed through the obtained stationary state flow curves.

Five different products were generated using the following preservation factors: low temperature thermal treatment (70°C for 3 min), reduction of the water activity (a_w) (addition of sucrose by 25, 35, 45 and 55% w/w), reduction of pH (citric acid at 0.5% w/w) and preservative agent (potassium sorbate at 0.2% w/w). The storage conditions were at 25°C for 5 months, in glass flasks not closed hermetically. All products reached a shelf life time of 5 months, while the untreated assai pulp, stored at the same conditions, showed deterioration signs by the second day of storage. Though, the results showed the great potential of this technology when applied to preserve the assai pulp.

To study the rheological behavior of the assai pulp a controlled stress rheometer from Carri-Med, model CSL² 500, with cylindrical geometry was used. The untreated assai pulp was studied in the temperature interval between 10 and 70°C, while the pulp treated by combined methods was studied only at 25°C. Of all mathematical models adjusted to the experimental data (Power Law, Bingham's plastic, Casson and Herschel-Bulkley's) the Herschel-Bulkley best described the pulp's behavior ($R^2 \geq 0.9952$). At 25°C, all treated samples showed a pseudoplastic behavior with a small residual stress ($1.02 \leq \sigma_0 \leq 4.89\text{Pa}$). The untreated assai pulp showed a rheopectic at 10°C and thixotropic from 55°C. Besides, the presence of slipness for shear stresses under 7.0Pa and deformation rates under 20s^{-1} was verified.

1. INTRODUÇÃO

O açaí, fruto de uma palmeira do mesmo nome, proveniente da região Norte do país vem conquistando rapidamente outros mercados no Brasil, como os estados do Rio de Janeiro e São Paulo. Atualmente, a disseminação desse fruto vem se caracterizando por um crescimento exponencial em vendas, ocupando um lugar significativo na economia do Brasil.

No mercado brasileiro a polpa de açaí, como é denominado comercialmente, passa somente por um processo de despulpamento mecânico e posterior congelamento, o que encarece o produto vendido fora do seu principal estado produtor, o Pará. Um dos principais fatores responsáveis pela perecibilidade do açaí é a grande carga microbiana presente no fruto. Além disso, outras variáveis a serem levadas em consideração são a manipulação, o transporte e a água utilizada no processo de extração. Como muitas vezes não se sabe exatamente a procedência, nem como é realizado o processo de despulpamento do fruto, torna-se ainda mais difícil garantir a qualidade do produto.

Levando em consideração as grandes mudanças nos padrões de consumo de frutas ocorridas na última década, onde as frutas frescas e as denominadas “minimamente processadas” estão se destacando em relação aos produtos industrializados, estudos vem sendo desenvolvidos com o intuito de se obter novos métodos físicos e químicos que preservem os alimentos conferindo a eles estabilidade, segurança e qualidades desejadas.

O uso da tecnologia de métodos combinados torna-se uma maneira atrativa na preservação de frutas, uma vez que esta consiste na simples combinação de fatores antimicrobianos (efeito de barreiras). Um exemplo do desenvolvimento dessa tecnologia são as formulações de *frutas de umidade intermediária*. Estas baseiam sua estabilidade na redução da atividade de água ($a_w = 0,60-0,90$) para prevenir a deterioração por bactérias, mas sua formulação inclui geralmente algum agente preservante ou outro fator adicional para evitar a deterioração por fungos e leveduras, assim como a deterioração química.

Comparada aos produtos totalmente desidratados ($a_w = 0,20-0,40$), as *frutas de umidade intermediária* apresentam uma melhor retenção do “flavor” original e de suas características texturais, além de menores requerimentos energéticos para o seu processamento, sendo também estáveis à temperatura ambiente. Mesmo assim, a aplicação da tecnologia de umidade intermediária a frutas está limitada por considerações sensoriais.

Uma alternativa às *frutas de umidade intermediária*, baseada na utilização de mais fatores para interferir nos mecanismos homeostáticos dos microorganismos, são as *frutas de alta umidade*, estabilizadas a $a_w > 0,92$. Em geral, os fatores ou “barreiras” utilizados por estas tecnologias são selecionados de forma a: a) se obter produtos de alta qualidade com características próximas às das frutas frescas, b) não requerer um equipamento específico, c) requerer o mínimo de energia possível para seu processamento e não necessitar de energia para o seu armazenamento, pois são estáveis à temperatura ambiente) e, d) preservar as frutas “in situ” no seu local de produção. Assim, esses processos combinam os seguintes fatores: tratamento térmico suave, ligeira redução da a_w ($a_w > 0,92$), leve diminuição do pH a valores próximos aos da fruta fresca e adição de agentes preservantes em quantidades mínimas e permitidas pela legislação.

O estudo da caracterização reológica de polpas também mostra-se de extrema importância para a indústria de alimentos, tanto no projeto de equipamentos e processos como no desenvolvimento de produtos. Não se tem conhecimento quanto a esse tipo de estudo realizado em polpa de açaí.

Os objetivos principais desse estudo foram: a aplicação da tecnologia de métodos combinados na preservação da polpa de açaí, controlada por análises de atividade de água, açúcares, cor, flora microbológica, pH e acidez; e o estudo do comportamento reológico da polpa de açaí “in natura” e da polpa tratada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇAÍ

A palmeira *Euterpe oleracea* Mart., conhecida popularmente como açazeiro (Figura 2.1) é uma palmeira tropical nativa da Amazônia Oriental e predomina ao longo dos igarapés, terrenos de baixada e áreas com umidade permanente (JARDIM, 1995), porém não suporta locais alagados, podendo prejudicar o próprio desenvolvimento da palmeira (COSTA *et al.*, 1973).

A ocorrência dessa palmeira se dá desde a região Amazônica até o estado da Bahia, sendo que no estado do Pará encontra-se a maior concentração de açazais nativos, localizados no delta do Estuário do Rio Amazonas. Lá se situa um grupo de ilhas de origem aluvionária que dão origem a solos bem drenados próximos à margem do rio, que junto com o clima da região, proporcionam condições ideais para o desenvolvimento dessa palmeira (COSTA *et al.*, 1973).

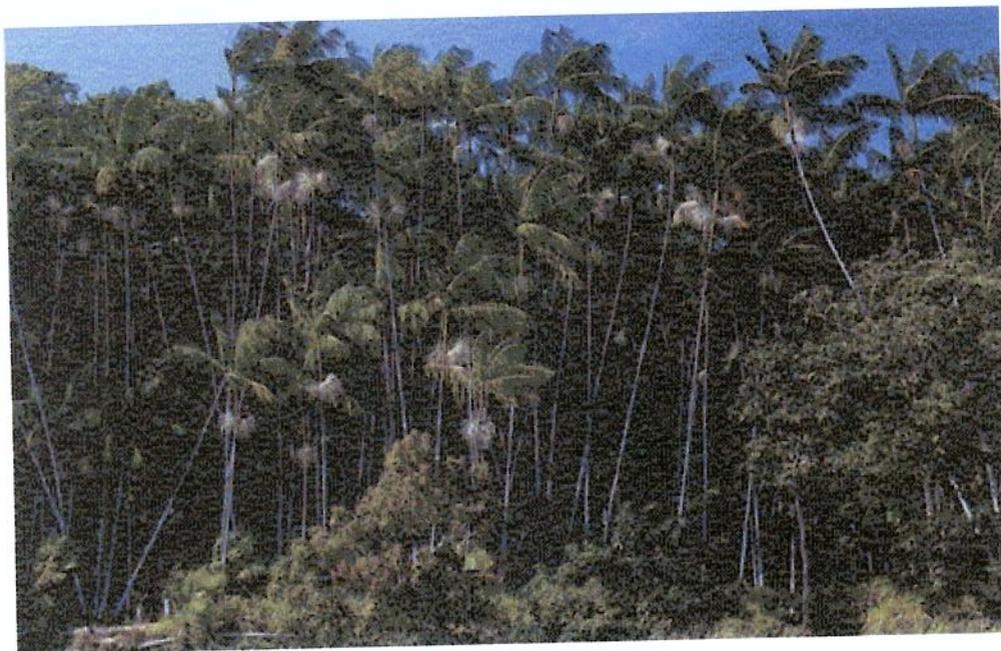


Figura 2.1: A palmeira *Euterpe oleracea* Mart, o açazeiro.

O fruto do açaí (Figura 2.2), conhecido popularmente somente como açaí, possui o peso médio de 1,5 g, e a umidade fica em torno de 25% (LOPES *et al.*, 1982). Sua forma é arredondada, e o seu tamanho é de 1-1,5 cm. ROGEZ *et al.* (1998) constataram que o maior volume dessas frutas é constituído pelo caroço e que a polpa corresponde a apenas 10 a 20% do fruto.

Vários outros nomes populares são dados ao fruto, como: açaí da várzea, açaí do Pará açazeiro, açaí do baixo amazonas (Brasil); uassi, morroke (Venezuela); manicole, pina, pinau (Guiana Francesa); palisade pina, prasada, manaka, wasei (Suriname); e manac (Trinidad) (JARDIM, 1995).

Duas são as variedades deste fruto: o Açaí Roxo (ou Preto) e o Açaí Branco. O primeiro é predominante; o seu fruto quando maduro possui uma polpa escura e brilhante e ao se extrair o suco ele tem uma cor semelhante ao do vinho tinto. Este suco é popularmente chamado de “vinho do açaí”, podendo também ser encontrado como simplesmente “suco de açaí”. A polpa do Açaí Branco é de cor verde, originando um suco claro, que não possui valor comercial significativo (ROGEZ *et al.*, 1998).



Figura 2.2: O fruto do açai.

O despulpamento mecânico do fruto consiste no esmagamento e conseqüente filtração através de uma peneira fina. Esse processo envolve a adição de água em quantidades variadas, dependendo do produto que se quer obter, o que faz com que o açai saia da despulpadeira sob forma de suco concentrado. Esse produto é comercialmente denominado de polpa de açai ou simplesmente açai. Tendo em vista essas denominações, e como o presente estudo envolve o produto encontrado no mercado, passaremos a tratar de polpa de açai todo e qualquer suco extraído através do processo de despulpamento, sendo especificado sempre que necessário o tipo de polpa a ser tratado.

A quantidade de água adicionada ao processo de despulpamento irá qualificar a polpa de açai como fina (>8 e $<11\%$ p/v), média (>11 e $<14\%$ p/v) e grossa ($> 14\%$ p/v), de acordo com o teor de sólidos totais contido (ARAÚJO *et al.*, 1998).

ROGEZ *et al.* (1998) fizeram um resumo da literatura sobre a composição química da polpa média de açai. Alguns dos resultados se encontram na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição química da polpa média de açaí (gms = grama de matéria seca/100g de produto)

Constituintes	Motta (1946) suco	Chaves (1948) suco	Rogez (1996) suco
pH	-	-	5,8
Umidade (%p/p)	87	85	85
Matéria seca (%p/p)	13	15	15
Proteínas (gms)	18,23	8,33	13
Lipídeos totais (gms)	45,85	50,67	48
Açúcares totais (gms)	-	6,67	1,5
Açúcares redutores (gms)	-	-	1,5
Sacarose (gms)	-	-	0
Fibra (celulose) (gms)	32,30*	32,33*	34,0*
Cinzas (gms)	3,62	2	3,5

* Valores calculados por diferença.

FONTE: ROGEZ *et al.* (1998)

Em um trabalho recente, SILVA & PONTES (1998) determinaram as características químicas da bebida de Açaí a 5 °Brix e os resultados obtidos foram os seguintes: umidade (88%), proteínas (1,8%), extrato etéreo (3,97%), cinzas (0,33%), carboidratos (5,88%), e valor calórico (664,5 cal/g).

Em 1998, ROGEZ *et al.*, concluíram também que a polpa de açaí consiste numa bebida muito calórica, devido ao seu alto teor de lipídeos (na faixa de 50% da matéria seca), com

alto teor de fibras (entre 32-34% da matéria seca), antocianinas e vários outros micronutrientes.

A polpa de açaí é normalmente consumida junto a açúcares e amiláceos, sendo que nas regiões Norte e Nordeste seu consumo ocorre nas seguintes formas: com farinha de tapioca ou de mandioca e açúcar; com farinha de mandioca e peixe assado ou camarão; na forma de mingau, sorvete ou picolé (CAVALCANTE, 1991). Já na região Sudeste é comum misturar a polpa de açaí com guaraná, granola, acerola e outras frutas (LESSA, 1998).

No período de alta da safra do açaí nos meses de setembro a dezembro, existe uma grande oferta do produto nos arredores da cidade de Belém, e por isso os preços se encontram baixos. No entanto, volumes significativos dessa produção não chegam ao centro urbano, pelo fato do preço não compensar a atividade de colheita e o transporte. Já no período de entre-safra, onde a demanda se torna bem maior que a procura, o preço da polpa de açaí chega a aumentar dez vezes (ARAÚJO *et al.*, 1998).

No estado do Pará, a polpa de açaí faz parte da alimentação básica da população, sendo que na safra, o seu consumo chega a atingir 120.000 litros só na cidade de Belém. Em outras regiões, o consumo do açaí vem se tornando notório com o passar dos anos (ARAÚJO *et al.*, 1998). Em 1998 e 1999, foram publicados artigos em jornais como a Folha de São Paulo e Gazeta Mercantil evidenciando o potencial previsto para o consumo desse fruto em estados como Rio de Janeiro, São Paulo e no Distrito Federal. ARAÚJO *et al.* (1998) por sua vez levantaram alguns problemas quanto à ampliação desse mercado a nível industrial. Algumas amostras foram coletadas e analisadas e apresentaram problemas quanto à embalagem e sua qualidade microbiológica. Visando controlar melhor a qualidade do produto, em março de 1998 foram publicadas no Diário Oficial normas do Ministério da Agricultura e Abastecimento relativas à padronização do açaí e de outras polpas de frutas tropicais (Tabela 2.2) (portaria nº 78, de 17 de março de 1998).

Dentro da perspectiva do potencial de vendas do açaí encontra-se a possibilidade de sua exportação para mercados como os Estados Unidos e a Europa. Uma organização mundial

chamada Fundo Terra Capital, que destina verba do Banco Mundial, do Japão e da Suíça a projetos industriais que contribuam para a preservação do meio ambiente, pretende investir na exportação de polpa de açaí concentrada a partir do ano 2001 (OLIVEIRA, 2000).

Tabela 2.2: Normas do Ministério da Agricultura e Abastecimento relativas à padronização da polpa de açaí e de outras polpas de frutas tropicais

	Mínimo	Máximo
Sólidos Totais (g/100g)	40	60
Proteína (g/100gms)*	5	-
Lipídeos Totais (g/100gms)*	20	-
Carboidratos Totais (g/100gms)*	51	-
pH	4,8	6,2
Açúcares Totais (g/100gms)*	-	3,0

* gms = gramas de matéria seca.

Outro interesse industrial que também vem se desenvolvendo é com relação à extração do pigmento antocianina (ARAÚJO *et al.*, 1998). Este pigmento também pode ser encontrado em outros alimentos, como por exemplo cerejas, uvas, vinho, morangos, berinjelas dentre outros (BOBBIO & BOBBIO, 1992).

Apesar de acreditarem que o estado do Pará tem capacidade de suprir a demanda, ARAÚJO *et al.* (1998), se deparam com dois problemas junto à produção: o primeiro deles diz respeito à qualidade do alimento, que deve ser mantida ao longo de todo o ano e estar de acordo com as normas do Ministério da Agricultura; o segundo é a busca de subprodutos do açaí capazes de agregar um maior valor ao produto.

2.2. CONSERVAÇÃO POR MÉTODOS COMBINADOS

A preservação de alimentos através de métodos combinados consiste na combinação de diferentes fatores (ou obstáculos) capazes de agir aditiva ou sinergisticamente para inibir (ou retardar) o crescimento microbiano, resultando em produtos estáveis à temperatura ambiente (CHIRIFE & FAVETO, 1992).

O objetivo do uso de métodos combinados na conservação de alimentos engloba a melhoria dos produtos tradicionais e o desenvolvimento de novos produtos. Apesar do tratamento brando, os métodos combinados são capazes de assegurar estabilidade e segurança, resultando em produtos com boas propriedades sensoriais e nutricionais (LEISTNER, 1994).

Os alimentos minimamente processados compreendem uma ampla gama de produtos, e portanto os riscos microbiológicos associados à eles variam de acordo com o produto e seu processamento. O tipo de microorganismo existente e o seu respectivo nível de contaminação pode ser afetado pela flora já presente no produto, pela contaminação antes e depois do processamento como efeito do processamento e envase, pelas propriedades intrínsecas do alimento (como a_w , pH, tipo de ácido presente, etc.) e por fatores extrínsecos nele aplicado (por ex. temperatura durante a estocagem, umidade relativa, luminosidade, prévio tratamento térmico, etc.) (ALZAMORA *et al.*, 1998).

Um fenômeno crucial na tecnologia de obstáculos é a homeostase dos microrganismos. Homeostase é a constante tendência dos microrganismos a manterem a estabilidade e o balanço uniforme do seu ambiente interno. Os preservantes funcionam como um obstáculo que pode causar distúrbios em um ou mais mecanismos homeostáticos, prevenindo a multiplicação dos microrganismos, tornando-os inativos e em alguns casos provocando a sua morte. De fato, a preservação de alimentos é alcançada pelo distúrbio da homeostase dos microrganismos e a melhor maneira para fazer isto é alterando, deliberadamente, vários mecanismos homeostáticos simultaneamente. Esta maneira multidirecionada de causar distúrbios é a essência dos métodos combinados. Utilizar vários fatores menos

intensamente e em conjunto pode ser mais efetivo do que a utilização de um só obstáculo, pois estes obstáculos poderão agir não apenas aditivamente, mas também sinergisticamente, resultando na estabilidade do produto, com menos efeitos negativos à sua qualidade (GRIJSPAWRDT-VINK, 1994).

2.2.1. O EFEITO DOS OBSTÁCULOS

Em 1995, LEISTNER & GORRIS identificaram e classificaram os diferentes tipos de obstáculos em físicos, físico-químicos e microbiológicos, como mostrado a seguir:

Obstáculos Físicos: Alta temperatura (esterilização, pasteurização e branqueamento), baixa temperatura (resfriamento e congelamento), radiação ultravioleta, radiação ionizante, energia eletromagnética (energia de microondas, energia de radiofrequência, pulsos de campos oscilatórios magnéticos e elétricos), inativação fotodinâmica, altas pressões, ultra-som, aplicação de embalagens (plásticos, multilaminados e biofilmes), acondicionamento em atmosfera modificada (gás inerte, vácuo, vácuo moderado) e acondicionamento asséptico.

Obstáculos Físico-químicos: Atividade de água, baixo pH, potencial redox, sais, nitritos, nitratos, dióxido de carbono, oxigênio, ozônio, ácidos orgânicos, lactato, acetato, ácido ascórbico, sulfitos, defumação, glucano- δ - lactona, fosfatos, fenóis, agentes de tratamentos de superfície, etanol, propilenoglicol, produtos da reação de Maillard, condimentos, especiarias e algumas enzimas.

Obstáculos Microbiológicos: Flora competitiva, culturas protetoras, bacteriocinas e antibióticos.

Cada tipo de alimento requer uma combinação adequada e diferenciada dos obstáculos expostos acima. Esses obstáculos podem variar tanto em intensidade quanto em quantidade garantindo com isso estabilidade e segurança ao alimento. O sinergismo entre os obstáculos

age de forma a impedir que os microorganismos encontrem condições favoráveis ao seu desenvolvimento e/ou produção de toxinas.

LEISTNER & GORRIS (1995) explicam através de cinco exemplos, mostrados na Figura 2.3, os efeitos das barreiras.

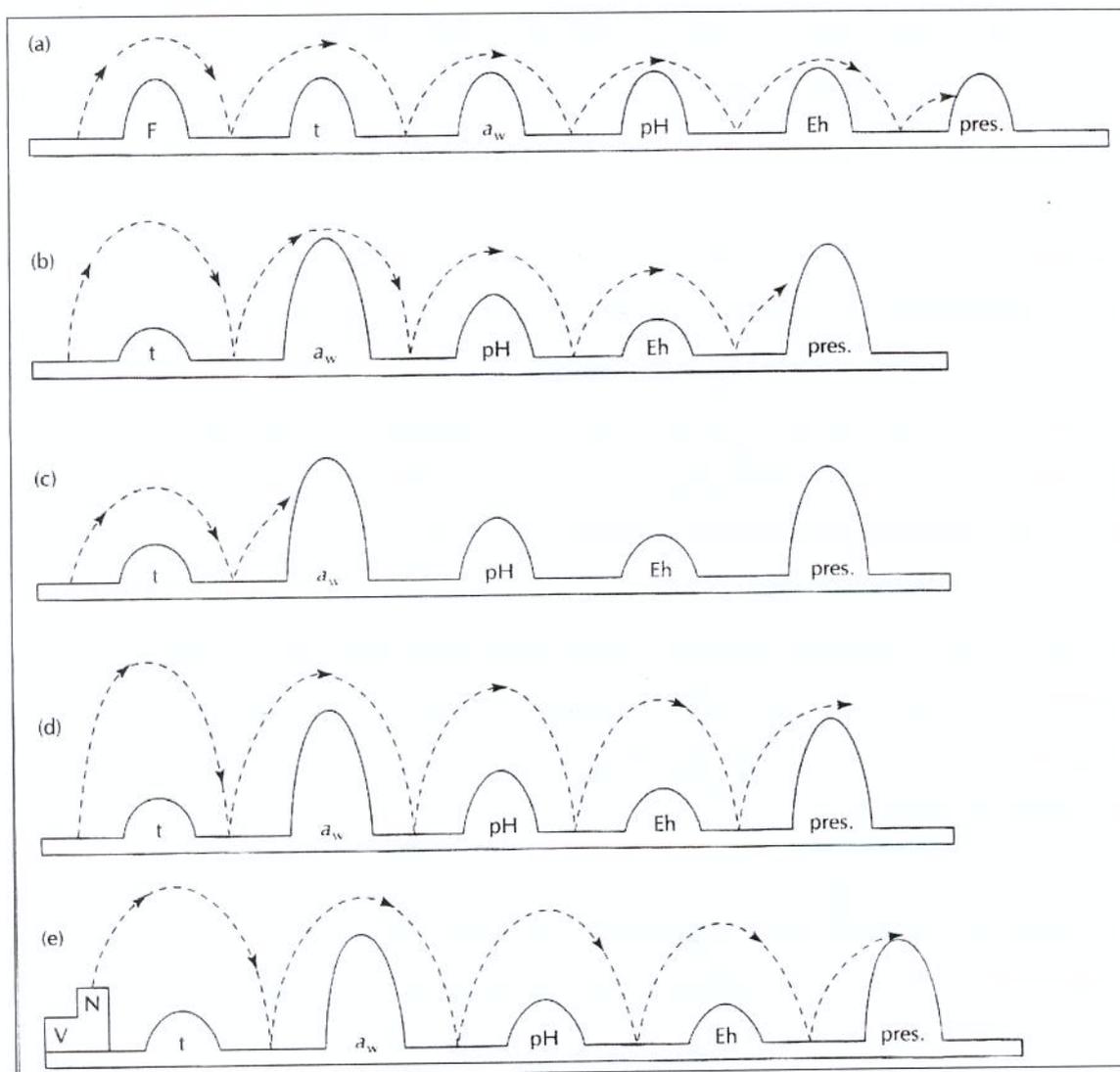


Figura 2.3: Ilustração do efeito dos obstáculos usando cinco exemplos. Sendo: F = tratamento térmico; t = baixa temperatura durante o armazenamento; a_w = atividade de água; Eh = potencial redox; pres.= conservadores; N = nutrientes; V = vitaminas

FONTE: LEISTNER & GORRIS (1995)

No exemplo (a) está exposto um caso teórico, que dificilmente se encontra na prática, onde todos os obstáculos possuem a mesma intensidade. Os obstáculos utilizados são alta temperatura durante o processamento (F), baixa temperatura durante o armazenamento (t), abaixamento da atividade de água (a_w), da acidez (pH), baixo potencial redox (Eh) e

agentes preservantes (pres.). Como os microorganismos existentes no produto não são capazes de saltar todos os obstáculos obtêm-se um alimento microbiologicamente estável e seguro.

O exemplo (b) mostra um exemplo mais realista onde as principais barreiras são a a_w e os agentes preservantes, e os demais obstáculos atuam com menos intensidade. Quando a carga microbiana inicial encontrada no alimento for baixa (ver exemplo (c)), é possível diminuir a quantidade utilizada de obstáculos e/ou diminuir a intensidade dos mesmos e, ainda assim, obter um produto estável microbiologicamente. Baseada nesses princípios encontra-se a embalagem asséptica de alimentos perecíveis.

Por outro lado, é possível encontrar casos onde exista uma má condição de higiene (exemplo (d)) que acarrete numa contagem inicial elevada de microorganismos indesejáveis. Com isso as barreiras utilizadas podem não ser suficientes para prevenir a deterioração do alimento.

O exemplo (e) mostra o “efeito trampolim”, no qual o alimento é rico em nutrientes e vitaminas propiciando o desenvolvimento de microorganismos, e com isso, exigindo uma maior intensidade dos obstáculos para evitar esse crescimento.

2.2.2. USO DA TECNOLOGIA DE BARREIRAS

Boa parte dos alimentos tradicionais que são preservados apenas pelo abaixamento da atividade de água, são processados sob condições austeras (como alto teor de açúcar, sal, alta acidez e secagem exagerada), e por isso se encontram, muitas vezes, em faixas de atividade de água (a_w) relativamente baixas. Em alguns casos, a utilização dessas condições causa mudanças drásticas e irreversíveis nos constituintes e na estrutura do material, resultando então em um alimento cujas características físicas e sensoriais não são muito aceitáveis após o preparo pelo consumidor (CHIRIFE, 1993).

A Tabela 2.3, mostra algumas limitações dos métodos convencionais de preservação dos alimentos.

Tabela 2.3: Algumas limitações dos métodos tradicionais de preservação dos alimentos baseados em um tipo de obstáculo

Método	Obstáculo	Limitações
Secagem	a_w	- Perda de sabor, formato e cor - Textura indesejável - Vagarosa/incompleta Reidratação
Liofilização	a_w	- Custos
Enlatamento	Inativação térmica	- Perda de qualidade - Custo da embalagem e Consumo de energia
Salga	a_w	- Alto conteúdo de sal - Textura indesejável (carnes)
Acidificação (natural/artificial)	pH	- Mudanças de sabor devido a alta acidez
Conservantes	Ação anti-microbiana	- Problemas de origem legal e de saúde pública
Refrigeração/Congelamento	Baixa temperatura	- Custo de energia, cadeia do frio deficiente

FONTE: CHIRIFE (1993); AGUILERA & CHIRIFE (1994)

Com o intuito de minimizar as alterações de qualidade do produto, processos de tratamento mais brandos vem sendo desenvolvidos, produzindo alimentos com atividade de água não tão baixas, implicando assim na combinação de vários fatores para a prevenção do desenvolvimento microbiológico. Dois tipos tradicionais de produtos desenvolvidos baseados na aplicação de métodos combinados são os Alimentos de Umidade Intermediária (A.U.I.) e os Alimentos Auto Estáveis (A.A.E.) ou prontos para consumo.

Várias são as definições para os Alimentos de Umidade Intermediária (A.U.I.) encontradas na literatura. Segundo WELTI *et al.* (1994), estes são alimentos com atividade de água (a_w) menor que a dos alimentos frescos ou mistura original de ingredientes; são estáveis para armazenagem seca em prateleira; podem ser consumidos “*in natura*” ou após preparação culinária; a sua vida-de-prateleira foi estendida em relação à do alimento fresco; e finalmente, esses alimentos são obtidos através de uma tecnologia apropriada simples e de baixo custo.

Já os Alimentos Auto Estáveis (A.A.E.) são basicamente uma extensão dos A.U.I., sendo que os seus níveis de atividade de água (a_w) são mais altos. Para isso usa-se um número maior de fatores combinados. Um exemplo de A.A.E. são as *frutas de alta umidade* que são estabilizadas a $a_w > 0,92$ (ALZAMORA, 1997). Essa tecnologia vem sendo aplicada em vários países da América Latina, e tem sido aceita com sucesso (DAZA *et al.*, 1996).

Em termos de estabilidade microbiológica, para compensar a alta umidade do produto, barreiras como o branqueamento e/ou tratamentos térmicos são usadas para prevenir o risco potencial da microflora deteriorante/patogênica encontrada no produto. O branqueamento por exemplo, que não deve afetar as propriedades sensoriais e nutricionais do alimento, ajuda na inativação das enzimas bem como na redução de alguma flora vegetativa nativa (DAZA *et al.*, 1996).

AGUILERA & CHIRIFE (1994) sugeriram como orientação para trabalhos futuros com o uso da tecnologia de Métodos Combinados na América Latina, a realização de pesquisas tendo em vista as propriedades da água em alimentos regionais, o desenvolvimento e o uso

de modelos preditivos, a incorporação de novos obstáculos e a integração com outras tecnologias (embalagem, atmosferas modificadas e aquecimento brando).

O programa intitulado Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED-D), desenvolveu um projeto de identificação dos mais importantes Alimentos de Umidade Intermediária (AUI) para os países ibéricos e latino-americanos. Um levantamento de alimentos tradicionais preservados pela Teoria dos Obstáculos foi realizado em 10 países, e foram identificados 260 diferentes produtos provenientes de frutas, vegetais, pescados, leite e derivados, carnes e cereais, os quais muitas vezes tinham alta atividade de água (a_w), às vezes maior que 0,97, e que eram estáveis à temperatura ambiente (25-37°C) por vários meses (LEISTNER & GORRIS, 1995; WELTI *et al.*, 1994; AGUILERA & CHIRIFE, 1994). A Tabela 2.4 apresenta os diferentes produtos envolvidos no programa e os respectivos obstáculos utilizados na preservação.

Tabela 2.4: Principais fatores usados na América Latina para a preservação de alimentos tradicionais por Métodos Combinados.

Produtos	Obstáculos						
	a_w	pH	F	t	Def.	Conserv.	Flora C.
Frutas e vegetais	×	×	×	-	-	×	×
Carnes	×	×	×	-	×	×	×
Pescado	×	×	×	×	×	-	-
Leite e derivados	×	×	×	×	-	×	×
Panificação	×	-	×	-	-	×	-
Miscelânea	×	×	×	-	-	×	-

Simbologia: a_w = atividade de água; F = tratamento térmico brando; t = refrigeração branda; Def. = defumação; Conserv. = conservantes; e Flora C. = flora competitiva.
FONTE: WELTI *et al* (1994); AGUILERA & CHIRIFE (1994).

Tratamento térmico brando consiste na adição de energia sob forma de calor a quantidades mínimas suficientes para reduzir a flora microbiológica, sem que para isso haja desnaturação de proteínas, mudanças irreversíveis na textura e reações químicas indesejadas. O inverso do tratamento térmico brando é a refrigeração branda, que ao invés de adicionar calor, retira energia térmica. Em termos de controle da flora microbiológica o tratamento térmico brando atua principalmente sobre os bolores e as leveduras, uma vez que estes são mais sensíveis ao calor.

Quando se fala em acidez é preciso primeiro distinguir o significado de quantidade e intensidade do ácido. A quantidade ou acidez total é medida pelo volume de solução de soda necessária para neutralizá-la. E a intensidade do ácido é determinada pela concentração dos íons de hidrogênio em solução, que depende do caráter fraco ou forte do ácido e é medida pelo pH (JACKIX, 1988). A atividade antimicrobiana dos ácidos orgânicos está ligada à molécula não dissociada, portanto em sistemas alimentares os ácidos de maiores interesses são os ácidos fracos orgânicos. Os valores de pKa dos ácidos usados como conservadores de alimentos estão entre 3 e 5. Com isso, ao abaixar o pH do meio, aumenta-se a proporção de moléculas não dissociadas e conseqüentemente aumenta a efetividade do conservador como agente antimicrobiano (TORREZAN, 1996).

Dos acidulantes mais utilizados em alimentos o ácido cítrico é o mais comum. Suas características mais marcantes são: alta solubilidade; efeito tamponante, que favorece a estabilidade dos produtos finais; sabor intenso e marcante; sua atuação como sequestrante de íons metálicos, sendo capaz de prevenir reações indesejáveis de oxidação de cor e aromas dos produtos finais; e baixa corrosividade para instalações industriais (NOGUEIRA, 1989). O ácido cítrico é um ácido fraco, e como tal permeia através das membranas, atuando como transportador de prótons ao citoplasma. O efeito primário é diminuir o pH intracelular, além disso o ânion do ácido não dissociado tem efeitos inibidores específicos no metabolismo da célula (ALZAMORA, 1997).

Entre os vários agentes conservantes usados encontram-se o sorbato de potássio e o benzoato de sódio. O sorbato de potássio age como um bom preservante a pH < 4,5, além

disso possui uma preferência quanto ao sabor em relação ao benzoato de sódio. Já o benzoato de sódio apresenta uma maior eficácia no controle de fungos e leveduras a pH < 3,5.

GUERRERO *et al.* (1994) realizaram um estudo com purê de banana e mostraram que tanto o crescimento da flora microbiológica nativa, como o da inoculada, pôde ser prevenido por até 120 dias de estocagem ajustando a_w a 0,97, pH a 3,4, adicionando 250ppm de ácido ascórbico, 100ppm de sorbato de potássio e 400ppm de bissulfito de sódio, e aplicando um leve tratamento térmico de 100°C por 2 minutos.

Baseado na tecnologia de métodos combinados foi estudado o processo de preservação de pedaços de mamão a duas temperaturas (5 e 25°C) a fim de encontrar estabilidade microbiológica e sensorial. Para isso os seguintes fatores foram combinados: tratamento térmico brando (branqueamento), redução da atividade de água a 0,98, diminuição do pH a 3,5 usando ácido cítrico e a adição de 1000ppm de sorbato de potássio e 150ppm de bissulfito de sódio. O resultado obtido foi a possibilidade de estocagem de pedaços de mamão em frascos de vidros a 25°C por 5 meses. As avaliações de cor, textura e análise sensorial não apresentaram diferenças significativas entre as amostras estocadas a 5 e a 25°C (LÓPEZ-MALO *et al.*, 1994).

GAMAGE *et al.* (1997) constataram que as propriedades sensoriais e microbiológicas de polpa de fruta do conde tratada por processamento mínimo com ácido ascórbico tiveram qualidade aceitável do começo ao fim do período de estocagem, que foi de quatro semanas.

A preservação de pedaços de peixe de água salgada por métodos combinados foi estudada usando a combinação dos seguintes obstáculos: aquecimento brando, pH 5,7-6,0, sorbato de potássio (0,05-0,2%) e cloreto de sódio (2,0-6,0%). A adição de 6% de sal e 0,2% de sorbato de potássio com pH 5,7 foi a melhor combinação, e quando acompanhada de um tratamento térmico (10min, 80°C) obteve um produto parcialmente cozido, microbiologicamente estável à 15 °C por pelo menos 15 dias (AGUILERA *et al.*, 1992).

Um estudo visando desenvolver e estender o tempo de vida-de-prateleira de um tradicional produto cárneo altamente perecível da Índia, o *keema* de cabra, foi realizado através da aplicação da tecnologia de barreiras. Como barreiras variáveis foram utilizadas o abaixamento da atividade de água (a_w) e do pH, e como barreiras fixas foram usadas embalagem à vácuo, agentes preservantes e tratamento térmico. Os níveis de a_w ajustados foram 0,90 e 0,88, e o pH foi ajustado em 5,50, 5,65 e 5,80. Como padrão foi usado o produto com $a_w = 0,90$ e $\text{pH} = 5,80$, armazenado à temperatura ambiente ($36,2 \pm 1,2^\circ\text{C}$), e tendo sido avaliadas suas características físico-químicas, microbiológicas e sensoriais. Durante o período de estocagem observou-se um decréscimo na a_w do produto, houve um decréscimo na taxa de crescimento das contagens de microorganismos aeróbios e anaeróbios e a inibição completa do *Staphylococcus aureus* (importante no estudo de produtos cárneos). Apesar do produto ter apresentado um declínio nas suas características sensoriais ao longo da estocagem, pode-se dizer que o *keema* preparado com o uso de tecnologia de barreiras foi bem aceito até no máximo 5 dias de estocagem. Este resultado pode ser considerado como um avanço na conservação desse alimento, que quando preparado pelos métodos tradicionais tem vida-de-prateleira de um dia (KARTHIKEYAN *et al.*, 2000).

TORREZAN (1996) estudou a preservação da polpa de goiaba alterando a atividade de água e o pH, adicionando sacarose (7,91-70%), ácido cítrico (0,22-3%) e sorbato de potássio (0,01-0,06%). Com isso foi possível preservar a polpa de goiaba por no mínimo 120 dias a 25°C nas seguintes combinações: 0,75% de ácido cítrico e 0,10% de sorbato de potássio; 46% de sacarose, 0,22% de ácido cítrico e 0,06% de sorbato de potássio; 50% de sacarose, 0,75% de ácido cítrico e 0,10% de sorbato de potássio; 54% de sacarose, 0,75% de ácido cítrico e 0,06% de sorbato de potássio; 54% de sacarose e 0,06% de sorbato de potássio; 54% de sacarose, 0,75% de ácido cítrico e 0,05% de sorbato de potássio. Para a verificação da vida-de-prateleira do produto foram analisadas a atividade de água, o pH, a acidez e o °Brix no decorrer dos experimentos, e nas polpas que apresentaram formulações mais estáveis foram realizadas análises de Vitamina C, cor, residual de sorbato, açúcares totais e redutores, sensorial e microbiológica. JARDIM (1991) por sua vez estudou o concentrado de tomate auto-estável (29 °Brix) pelo efeito combinado da atividade de água e

acidez. Numa primeira análise foi estudada a adição de um preparado combinando ácido acético (0,1-3,0%), cloreto de sódio (2,0-10,0%), benzoato de sódio e sorbato de potássio (ambos de 0-0,15%) ao concentrado. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente, não hermeticamente fechadas, em recipientes de vidro e os resultados comprovaram que não houve deterioração durante um ano. Baseado nesse primeiro resultado foi realizado um segundo experimento com adição de apenas dois ingredientes, ácido acético (0,1 a 2,5%) e cloreto de sódio (2,0 a 8,0%), e os resultados mostraram que 4 das 9 diferentes amostras não se deterioraram após um ano de armazenamento.

A combinação de vários obstáculos no processamento e estocagem de alimentos tem como principal objetivo a obtenção de alimentos seguros que sejam estáveis microbiologicamente, usando sempre que possível tratamentos brandos. Por isso, o conceito da Teoria dos Obstáculos pode também contribuir na melhoria da qualidade organoléptica ou na qualidade global dos alimentos perante os consumidores (LEISTNER & GORRIS, 1995). Um bom exemplo da utilização dessa tecnologia são formulações para produtos de *frutas de umidade intermediária* (FUI) que vem sendo aplicados em frutas tropicais e subtropicais na Índia e outros países da Ásia (ALZAMORA *et al.*, 1993).

2.3. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE POLPAS

Reologia é definida como o estudo da deformação e do escoamento de materiais, devido à uma força nele aplicada.

A reologia de alimentos é o estudo da maneira como o alimento se comporta quando nele é aplicada uma força ou tensão. A ciência da Reologia tem aplicações em vários campos da aceitabilidade dos alimentos, no seu processamento e manuseio. A determinação das propriedades reológicas dos alimentos serve como um instrumento para o controle de qualidade da matéria-prima, do produto intermediário durante a sua manufatura e do produto final após o processamento. Além disso, a determinação das propriedades reológicas é também importante na elucidação da estrutura e composição do alimento, na análise da mudança estrutural durante o processamento, na correlação com análise sensorial e nos cálculos de equipamentos e tubulações.

Os alimentos, contudo, são materiais estrutural e reologicamente complexos. Em vários casos eles consistem em misturas de sólidos e fluidos componentes estruturais, como por exemplo, material sólido da parede celular, água e colóides líquidos, e gases intercelulares. Vários gêneros alimentícios não são nem homogêneos, nem isotrópicos, e tem propriedades que variam de um ponto a outro na sua própria massa. Todos esses fatores fazem com que o estudo da reologia dos alimentos se torne mais difícil que em outro campo de estudo. Entretanto, pesquisadores relatam que vários alimentos se comportam de maneira preditiva e que os conceitos das teorias da elasticidade, viscosidade e viscoelasticidade podem ser usados para interpretar as respostas desses alimentos à aplicação da deformação ou força (BARBOSA-CÁNOVAS, 1996).

2.3.1. CONCEITOS BÁSICOS DA REOLOGIA

Os sólidos ideais, quando submetidos a pequenas deformações, recuperam a sua forma quando essa tensão é cessada.

Os fluidos ideais deformam-se irreversivelmente quando neles são aplicadas tensões, permitindo-os escoar. São tidos como fluidos ideais os gases e muitos líquidos como por exemplo água, álcool, óleos vegetais. A energia de deformação é dissipada sob a forma de calor, não podendo ser recuperada após o término da tensão.

Ensaio reológico para a determinação das propriedades dos materiais, são realizados em condições de escoamento laminar. No escoamento turbulento, poucas são as informações geradas que podem ser usadas para determinar as propriedades dos materiais. Também, para serem significativos, os dados devem ser coletados dentro de uma faixa de taxa de deformação e intervalo de temperatura apropriados para o problema em questão, pois cada processo possui um valor ou intervalo de taxas de deformação (ver Tabela 2.5) e temperatura (STEFFE, 1996).

Tabela 2.5: Taxas de deformações ($\dot{\gamma}$) típicas para materiais e processos

Situação	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Aplicação
Sedimentação de partículas em suspensão em um líquido	10 ⁻⁶ - 10 ⁻³	Condimentos em molhos para salada, medicamentos, tintas
Nivelamento devido à tensão superficial	10 ⁻² - 10 ⁻¹	Glacês, tintas
Drenagem sob gravidade	10 ⁻¹ - 10 ¹	Tintas, coberturas para sorvetes
Extrusão	10 ⁰ - 10 ³	Ração de cachorro, salgadinhos tipo “snacks”, cereais matinais, massas, polímeros
“Calendering”	10 ¹ - 10 ²	Massa crua para forração
Mastigar e engolir	10 ¹ - 10 ²	Alimentos
Cobertura por imersão	10 ¹ - 10 ²	Tintas, confeitos
Agitação e mistura	10 ¹ - 10 ³	Processamento de alimentos
Escoamento em tubos	10 ⁰ - 10 ³	Processamento de alimentos, escoamento de sangue
Atomização	10 ³ - 10 ⁴	“spray drying”, pintura, atomização de combustível
Esfregar	10 ⁴ - 10 ⁵	Aplicação de cremes e loções na pele
Cobertura em alta velocidade	10 ⁴ - 10 ⁶	Processamento de papel
Lubrificação	10 ³ - 10 ⁷	Motores a gasolina, amortecedor

FONTES: STEFFE (1996), BARNES *et al.* (1989).

A reologia dos alimentos pode ser estudada em várias condições de deformação. Dependendo do intervalo de deformação aplicado, a resposta dos materiais pode ser classificada como escoamento viscoso, sólido perfeitamente elástico e viscoelasticidade.

Neste estudo, somente será estudado o escoamento viscoso e, portanto, a seguir descreve-se a teoria e a literatura recente que enfoca este tipo de comportamento.

2.3.2. CURVAS DE ESCOAMENTO

A) Fluidos Newtonianos

Em cisalhamento simples, as curvas de escoamento representam a resposta da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) à uma tensão de cisalhamento (σ) aplicada ou vice-versa. A viscosidade é a medida da habilidade do fluido em resistir ao movimento, quando esta tensão de cisalhamento é aplicada (BARBOSA-CÁNOVAS, 1996).

O conceito de viscosidade foi introduzido por Isaac Newton, em 1687, dando atenção a líquidos (água e óleos) e apresentou hipóteses associadas ao escoamento simples de fluidos entre duas placas paralelas (BARNES *et al.*, 1989).

Os fluidos newtonianos são aqueles que apresentam uma proporcionalidade direta entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade (ou taxa de deformação). Nestes fluidos, a viscosidade é independente da taxa de deformação e da tensão de cisalhamento, dependendo apenas da composição e da temperatura, e o escoamento se inicia assim que a tensão é aplicada. Em regime laminar, a tensão de cisalhamento é expressa por:

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Equação 2.1

onde: σ = tensão de cisalhamento ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1})

η = viscosidade absoluta ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

A viscosidade absoluta, também chamada de viscosidade Newtoniana, tem como unidade no Sistema Internacional de Unidades (S.I.) o Pascal segundo, ou seja $\text{Pa}\cdot\text{s}$. Outra unidade também bastante usada é o Poise (P) que pertence ao Sistema cgs.

Fluidos que apresentam o comportamento Newtoniano são todos os gases, líquidos e soluções de baixo peso molecular. Alguns exemplos de produtos alimentícios são: leite, óleos, sucos de frutas clarificados.

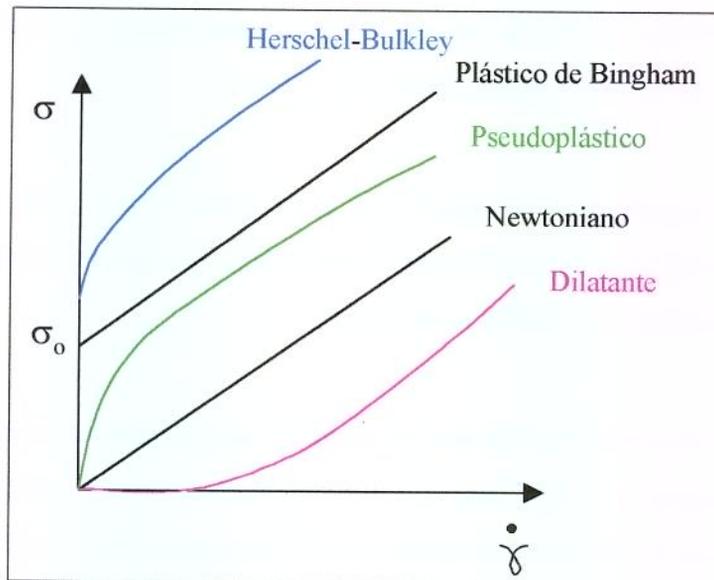


Figura 2.4: Curvas de escoamento.

B) Fluidos não Newtonianos

Todo fluido cujo comportamento da tensão de cisalhamento *versus* a taxa de deformação, a uma dada temperatura e pressão, não é linear ou não passa pela origem, é denominado

fluido não newtoniano. A fim de descrever o comportamento desses fluidos são propostos modelos empíricos que correlacionam a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação.

Os fluidos não Newtonianos podem ser classificados como dependentes ou independentes do tempo ou ainda fluidos viscoelásticos. Os fluidos independentes do tempo, a uma temperatura e pressão constantes, possuem a viscosidade aparente (η_a), que é por definição a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação e pode ser usada como parâmetro reológico de comparação entre diferentes comportamentos. Essa classificação ainda pode ser dividida em duas categorias:

B1) Fluidos que necessitam de uma tensão de cisalhamento inicial (σ_0) para escoar;

B2) Fluidos que não necessitam de uma tensão de cisalhamento inicial (σ_0) para escoar.

A tensão de cisalhamento inicial (σ_0) ou tensão residual pode ser definida como a tensão de cisalhamento mínima necessária para um fluido escoar. Vários pesquisadores contestam a existência deste parâmetro, pois argumentam que se é dado tempo suficiente, qualquer fluido escoar. Apesar disso não há dúvidas sobre a importância desse parâmetro em cálculos de engenharia. Várias são as maneiras de se obter este parâmetro, porém as mais comuns são a extrapolação dos dados à taxa de deformação zero ou uso de reômetro de tensão controlada (STEFFE, 1996).

Na categoria **B1**, os fluidos podem ser classificados em plásticos de Bingham e Herschel-Bulkley. No caso dos plásticos de Bingham, os fluidos escoam livremente após vencerem a σ_0 . Os fluidos de Herschel-Bulkley representam a grande maioria dos materiais que necessitam de σ_0 para escoar e como exemplo desse tipo de comportamento tem-se gorduras, chocolate fundido, purê de batatas, creme batido, catchup, mostarda ou espumas de proteínas. Cabe ressaltar que o modelo de Casson também é bastante utilizado, mais especificamente no caso de chocolate fundido, tendo sido adotado pelo International Office of Cocoa and Chocolate.

A classificação **B2** pode ser descrita pelos fluidos que obedecem à lei da potência que são pseudoplásticos ou dilatantes, dependendo se a viscosidade aparente decresce ou aumenta, respectivamente, com a taxa de deformação. Os fluidos pseudoplásticos costumam representar a grande maioria dos alimentos independentes do tempo e estão relacionados com a orientação das macromoléculas, partículas ou gotas dispersas em uma fase contínua, devido ao cisalhamento. Como exemplos temos algumas polpas de frutas, caldos de fermentação e melado de cana para pseudoplásticos, e soluções de amido, soluções de farinha de milho e açúcar para os dilatantes.

No caso dos fluidos que são dependentes do tempo, a viscosidade aparente irá variar também de acordo com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. Estes são divididos em: fluidos tixotrópicos e reopéticos. As substâncias tixotrópicas apresentam um decréscimo no tempo da força tangencial (por unidade de área) necessária para manter uma taxa de deformação constante, ao passo que para os reopéticos ocorre exatamente o inverso. O comportamento desses fluidos, normalmente, não se incluem nos cálculos de engenharia, devido à complexidade do fenômeno que está associado à elasticidade dos fluidos.

Os fluidos viscoelásticos, por sua vez, são fluidos que apresentam propriedades viscosas e elásticas acopladas. No momento em que a tensão de cisalhamento cessa, ocorre uma certa recuperação da deformação. Alguns exemplos de produtos alimentícios desse tipo são massas de farinha de trigo, gelatinas e queijos.

A seguir serão apresentados alguns modelos reológicos considerados os mais simples e que são utilizados nos cálculos de engenharia: Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) e Herschel-Bulkley. Os modelos de Cross (1965) e Michaels & Bolger (1962) foram incluídos pois permitem a análise de mudanças estruturais ocorridas nos fluidos.

a) Lei da Potência

É usada quando a curva de escoamento pode ser ajustada em um gráfico na forma logarítmica, apresentando uma ampla faixa de taxa de deformação com comportamento linear. Neste caso, diferenciando dos fluidos Newtonianos, são necessárias duas constantes (k e n) para ajustar uma equação à curva de escoamento.

$$\sigma = -k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 2.2}$$

onde: k = índice de consistência (Pa·sⁿ)
 n = índice de comportamento do fluido

Para $n > 1$ o fluido é tido como dilatante, e para o $n < 1$ o fluido é tido como pseudoplástico.

b) Modelo de Herschel-Bulkley

Esse modelo é uma modificação da Lei da Potência, sendo que neste caso foi introduzido um termo referente à tensão de cisalhamento inicial.

O modelo é representado pela equação a seguir:

$$\sigma = \sigma_{oH} - k_H \cdot \dot{\gamma}^{nH} \quad \text{Equação 2.3}$$

onde: σ_{oH} = tensão de cisalhamento inicial (Pa)
 k_H = índice de consistência (Pa·sⁿ)
 n_H = índice de comportamento do fluido

c) Modelo de Cross

Cross (1965) desenvolveu e descreveu uma equação que gerava bons ajustes dos dados experimentais à curva de escoamento para várias soluções de polissacarídeos e dispersões em um amplo intervalo de taxas de deformação, e em alguns casos se estende até a Primeira

e a Segunda Zonas Newtonianas (zonas onde a viscosidade aparente é independente da taxa de deformação, em regiões de baixas taxas de deformação ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) e em regiões de altas taxas de deformação ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$), respectivamente):

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + K_1 \left(\dot{\gamma} \right)^{2/3}} \quad \text{Equação 2.4}$$

onde: $K_1 =$ constante arbitrária

η_0 e $\eta_{\infty} =$ viscosidades a $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ e $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ respectivamente (Pa·s)

d) Modelo de Michaels & Bolger (1962)

Esse modelo permite a associação da pseudoplasticidade do fluido como função das mudanças estruturais produzidas pela força nele aplicada. Alguns estudos reológicos com polpas de fruta mostraram bons ajustes, através do uso desse modelo. Vem sendo utilizado em sistemas bifásicos que apresentam a formação de agregados de grupos de partículas mais ou menos esféricas, que interagem e formam a estrutura da rede. Quando esse sistema é rompido, a rede inicialmente se quebra e os agregados são reduzidos a fragmentos menores. A altas taxas, se assume que os agregados originais vão estar completamente corrompidos e poderá então haver a formação de novos grupos de partículas devido às forças de floculação induzida. Porém, a formação desses novos agregados não irá contribuir para o comportamento do fluido, pois a altas taxas de deformação o processo de desagregação é mais rápido. Nessas condições o fluido passa a ter um comportamento Newtoniano (DURAN & COSTELL, 1982).

Assumindo a validade desses mecanismos, pode-se dizer que a energia (E_T) necessária para produzir a deformação, ou escoamento, nesse tipo de sistema de dispersão, à taxa de deformação constante, pode ser calculada por:

$$E_T = E_n + E_{Cr} + E_v \quad \text{Equação 2.5}$$

onde: E_n = energia necessária para romper a estrutura da rede
 E_{Cr} = energia necessária para romper as ligações formadas pela força induzida pela colisão das partículas
 E_v = energia necessária para produzir um escoamento estritamente contra a resistência viscosa

Dessa constatação derivam-se os seguintes termos:

$\sigma_n \rightarrow$ tensão de cisalhamento necessária para destruir a estrutura da rede; é equivalente ao σ_o quando $\dot{\gamma} = 0$.

$\sigma_{Cr} \rightarrow$ tensão de cisalhamento necessária para romper as ligações dos agregados; é equivalente a σ_B para altas taxas.

$\sigma_v \rightarrow$ tensão de cisalhamento responsável pelo escoamento viscoso a taxas de deformação infinita: $\sigma_v = \eta_\infty \cdot \dot{\gamma}$.

Esses três parâmetros são definidos como: σ_o , σ_B e η_∞ , tem significados estruturais e podem ser medidos experimentalmente.

2.3.3. PROPRIEDADES REOLÓGICAS: DEPENDÊNCIA DE TEMPERATURA

A dependência da temperatura da viscosidade pode ser representada por uma equação do tipo Arrhenius:

$$\ln \mu = A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 2.6}$$

onde:

- A= parâmetro de ajuste
- E_a = energia de ativação para a viscosidade (kcal/gmol)
- R= constante universal dos gases ($1,987 \times 10^{-3}$ kcal/gmol K)
- T= temperatura absoluta (K)

Quanto mais alto é o valor da energia de ativação, mais sensível será o fluido às mudanças de temperatura. Em fluidos lei da potência, o índice de consistência segue a lei de Arrhenius, porém o valor de n deve ser praticamente constante com a temperatura. Portanto:

$$\ln k = k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 2.7}$$

O efeito da temperatura também pode ser modelado pela equação de William-Landels-Ferry (1955) que está baseada na teoria do volume livre, mas ela tem se mostrado útil somente para a caracterização da viscosidade de alimentos amorfos.

2.3.4. EFEITO DO PROCESSAMENTO E ARMAZENAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO ALIMENTO

Recentemente GUERRERO & ALZAMORA (1998) estudaram o efeito do pH (3,0 e natural), da temperatura (10 a 55°C) e da adição de glicose, numa faixa de concentração de sólidos solúveis de 12 a 52°Brix, no comportamento do escoamento de purês de pêssego, mamão e manga. Eliminando a dependência com o tempo, o escoamento dos produtos foi descrito adequadamente segundo o modelo de Herschel-Bulkley.

GUERRERO *et al.* (1997) caracterizaram o escoamento do purê de banana conservado através de métodos combinados e armazenado a temperaturas de 5 e 25°C. O produto apresentou características tixotrópicas e pseudoplásticas, com tensão residual definida e foi

bem ajustado aos modelos de Weltmann e Herschel-Bulkley. Foi constatado também um importante efeito da temperatura nas propriedades de escoamento do purê.

Em outro trabalho também com purê de banana estudou-se a influência do pH (3,0 e 5,1) e adição de glicose, até atingir faixas de a_w entre 0,89 e 0,97, no comportamento do escoamento em uma faixa de temperatura entre 10 e 55°C. Todos os purês eram pseudoplásticos com apreciáveis valores de tensão residual e as curvas de escoamento seguiram o modelo de Herschel-Bulkley. Não foi identificado nenhum efeito do pH nas características dos fluidos (GUERRERO & ALZAMORA, 1997).

ALONSO & ZAPICO (1996) estudaram o efeito do armazenamento sobre o comportamento reológico de quatro variedades de papinhas para bebês. A dependência com o tempo apresentada pelo produto foi ajustada pelo modelo de Weltman, mostrando comportamento tixotrópico que foi eliminado após cisalhamento a uma taxa de deformação de $57,6s^{-1}$ por 20min. Após 24 meses de estocagem a 15 e 25°C, a constante do modelo de Weltmann aumentou significativamente para os produtos à base de legumes, carnes e peixes, e para frutas houve um decréscimo considerável desse valor. Uma vez eliminada a dependência com o tempo, as curvas de escoamento em estado estacionário se ajustaram bem ao modelo de Herschel-Bulkley. Já nestes casos, sob as mesmas condições anteriores, não foram detectadas mudanças significativas no índice de consistência, no índice de comportamento do fluido (n), nem na tensão residual das amostras estudadas. Além disso, um acréscimo da temperatura de armazenamento decresceu os valores dos índices de consistência e tensão residual para amostras de frutas.

Várias marcas de concentrado duplo de tomate fabricadas na Venezuela foram analisadas à diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60°C) a quatro níveis de concentração (15, 20, 25 e 30% de sólidos totais). Os dados dos concentrados de tomate ajustaram-se à equação da lei da potência, com $n < 1$. Em geral, de acordo com análises estatísticas, o índice de consistência (k) mostrou uma diminuição com o aumento da temperatura, e um aumento com a concentração. Constatou-se também que a temperatura não tem um efeito significativo no índice de comportamento do fluido numa faixa de 30 a 50°C. Nenhum

efeito significativo da concentração no índice de comportamento do fluido para valores iguais ou maiores que 20% de sólidos totais foi observado (BARREIRO *et al.*, 1996).

2.4. CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE PRODUTOS PRESERVADOS POR MÉTODOS COMBINADOS

Na escolha de um método de preservação de alimentos, os fatores mais importantes a serem considerados são a qualidade do produto final e o custo da manufatura (LENART, 1996).

Os principais pigmentos encontrados no açaí são o 3-cianidina-glicosídeo e o 3-cinidina-rutinosídeo com concentrações de antocianinas na faixa de 50-400 mg/100g de fruta (SOUZA *et al.*, 1998).

As antocianinas são pigmentos responsáveis por variações de cores em frutas, flores e folhas, que vão do vermelho vivo ao violeta e azul. Quando em diferentes pH, esses pigmentos se apresentam de diferentes formas e cores diversas. Em meio ácido sua cor é geralmente vermelho brilhante; com o aumento do pH, passam para a cor púrpura; e em meio alcalino a cor muda para azul. Porém esses equilíbrios podem ser afetados por luz calor e outros fatores, e por isso nem sempre é possível determinar quais as estruturas existentes em um dado pH (BOBBIO & BOBBIO, 1992).

A polifenoloxidase (PPO) e a peroxidase (PO) são duas importantes enzimas encontradas na polpa de açaí e a elas se atribui o escurecimento enzimático (ROGEZ *et al.*, 1998). Estas enzimas estão relacionadas com reações de oxi-redução em sistemas biológicos e utilizam o peróxido de hidrogênio como agente oxidante (BOBBIO & BOBBIO, 1992). A inativação enzimática pode ser obtida através de branqueamento de frutas e vegetais, antes do processamento.

LIN & SCHÏVENS (1995) realizaram um estudo sobre a influência do branqueamento na textura e cor de algumas frutas e vegetais processados. Neste trabalho concluem que o branqueamento pode ser utilizado para melhorar a textura de algumas frutas e vegetais

processados, especialmente a firmeza de vegetais pouco processados como a cenoura, vagens verdes, endívias, e cerejas, através da inativação da pectinametilesterase no tecido desses produtos. Outros resultados importantes desse estudo foram que, a adição de cálcio à água do branqueamento da vagem verde influenciou significativamente na sua textura, e por outro lado a adição de zinco na água do branqueamento melhorou significativamente a cor desse vegetal.

ROGEZ *et al.* (1996) realizaram um trabalho envolvendo o branqueamento dos frutos do açaí para a diminuição da carga microbiana. As condições mais adequadas de branqueamento encontradas foram o tempo de 10 segundos e a temperatura de 80°C. Para a determinação dessas condições levou-se em conta não apenas o efeito do branqueamento na carga microbiana, como também o efeito do mesmo na textura do fruto. Foi constatado que condições mais severas alteraram significativamente a consistência do suco do açaí, alterando o seu sabor avaliado por testes sensoriais. Os efeitos do uso da Tecnologia de Barreiras na cor da polpa de açaí ainda são pouco conhecidos.

QUEIROZ *et al.* (1998) realizaram um estudo do impacto da pasteurização no suco de açaí sobre a atividade da peroxidase, uma vez que esta poderia ser a responsável pelas rápidas mudanças de cor e a aparição do sabor azedo. A peroxidase, por ser mais termorresistente, mostrou-se um excelente indicador da qualidade dos tratamentos efetuados.

Num estudo que envolvia o impacto do branqueamento do fruto do açaí sobre a peroxidase constatou-se que a 80°C por dez segundos, a redução da atividade enzimática da mesma foi de 15% (BUXANT *et al.*, 1997).

Como as antocianinas se oxidam rapidamente e os microorganismos e enzimas tem uma atividade muito significativa, é importante que sejam feitos testes de cor, grau de acidez da bebida e contaminação residual logo após o despolpamento (ARAÚJO *et al.*, 1998).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento do trabalho consistiu em tratar a polpa de açaí através do uso da Tecnologia de Barreiras, visando um produto estável à temperatura ambiente e o estudo das propriedades reológicas do mesmo. Primeiramente foi feita uma caracterização da matéria prima. O processamento da polpa de açaí contou com o sinergismo dos seguintes fatores: tratamento térmico brando, seguido da adição de sacarose como agente redutor da atividade de água, de ácido cítrico como agente redutor do pH e de sorbato de potássio como agente controlador da flora microbológica. Após passar por esse processo, a polpa foi avaliada quanto à atividade enzimática da peroxidase. Ao longo do período de estocagem foram realizadas análises microbiológicas, físicas e químicas, com o intuito de avaliar as alterações do produto.

3.1. MATÉRIA PRIMA

Polpa de açaí (pH 5,1; 3,5 °Brix e $a_w = 0,995$) congelada obtida por despulpamento mecânico tradicional, em batelada, foi estudada. O açaí utilizado na produção da polpa era proveniente da Ilha de Marajó/PA (safra de 1999) e o processamento foi realizado na cidade de Belém do Pará. Não se processou diretamente o fruto no local de trabalho devido à alta perecibilidade do mesmo associada às dificuldades de transporte do fruto "*in natura*" que impediram a obtenção da polpa fresca.

As amostras de polpa congelada encontravam-se armazenadas em sacos de polietileno em porções de 1kg para facilitar o manuseio e foram mantidas em "freezer" doméstico a temperatura de -18°C até o momento de uso.

As polpas recebidas foram analisadas microbiológica, física e quimicamente:

- ◆ **Análises microbiológicas:** bolores e leveduras, coliformes totais e fecais, e *Salmonella*.

- ◆ **Análises químicas:** determinação de açúcares, lipídeos totais, sólidos totais, pectina, acidez total, cinzas, proteínas, umidade, e teor de fibras.
- ◆ **Análises físicas:** caracterização reológica, determinação do pH, de cor, da atividade de água, dos sólidos solúveis (°Brix) e da atividade enzimática.

3.2. ENSAIOS COM A POLPA DE AÇAÍ

3.2.1. ENSAIO PRELIMINAR

Foi realizado um ensaio preliminar, onde se adicionou ácido cítrico em concentração de até 0,5% p/p, com variação de 0,1% na tentativa de construção de uma curva de padronização, para avaliar se a concentração proposta era necessária. Usou-se a medida de pH como resposta, esperando-se que atingisse valor entre 3,0 e 3,5.

3.2.2. PREPARO DA POLPA DE AÇAÍ TRATADA

A polpa de açaí foi rapidamente descongelada e em seguida tratada termicamente em um tacho encamisado da planta de processos do Departamento de Engenharia de Alimentos/FEA - Unicamp à temperatura de 70°C por 3 minutos. Foram então adicionados sacarose em diferentes concentrações (0, 25, 35, 45 e 55% p/p), ácido cítrico a 0,5% p/p e sorbato de potássio a 0,2% p/p sob agitação constante, visando a obtenção das 5 formulações (Tabela 3.1). A polpa tratada foi acondicionada, em condições assépticas, em frascos de vidro de 100ml, previamente esterilizados, na ausência de luz. Finalmente os frascos foram estocados à temperatura de 25°C em uma estufa BOD (Biologic Oxygen Demand, marca Tecnal, modelo TE 390, com controlador de temperatura). Durante cinco meses os recipientes foram gradualmente analisados de acordo com um calendário de análises.

Tabela 3.1: Formulações finais utilizadas para o estudo da conservação de polpa de açaí por métodos combinados.

Formulações	A	B	C	D	E
Sacarose (%)	0	25	35	45	55
Ácido cítrico (%)	0	0,5	0,5	0,5	0,5
Sorbato de potássio (%)	0	0,2	0,2	0,2	0,2

Os ensaios foram realizados em triplicata para garantir reprodutibilidade dos resultados. As medidas de massa foram feitas em uma balança semi-analítica da marca Marte, modelo AM 5500.

3.2.3. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA PEROXIDASE

A peroxidase é uma enzima que faz parte do grupo das oxirredutases, atuando na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de um doador de hidrogênio. Dentre as classes existentes de peroxidases, a que se encontra na natureza em frutas e vegetais é a ferriprotoporfirina, que quando purificada apresenta coloração marrom (VÁMOS-VIGYÁZÓ, 1981).

A atividade enzimática da peroxidase foi determinada segundo KHAN & ROBINSON (1994) para a polpa de açaí tratada apenas termicamente logo após ao tratamento térmico. O método utiliza o guaiacol como substrato doador de hidrogênio (Figura 3.1), sendo este considerado o componente mais sensível na determinação da atividade residual da peroxidase após um tratamento térmico (VÁMOS-VIGYÁZÓ, 1981). Com isso, mede-se a absorvância do tetraguaiacol ($\epsilon_m = 2,66 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$) a 470nm em função do tempo.

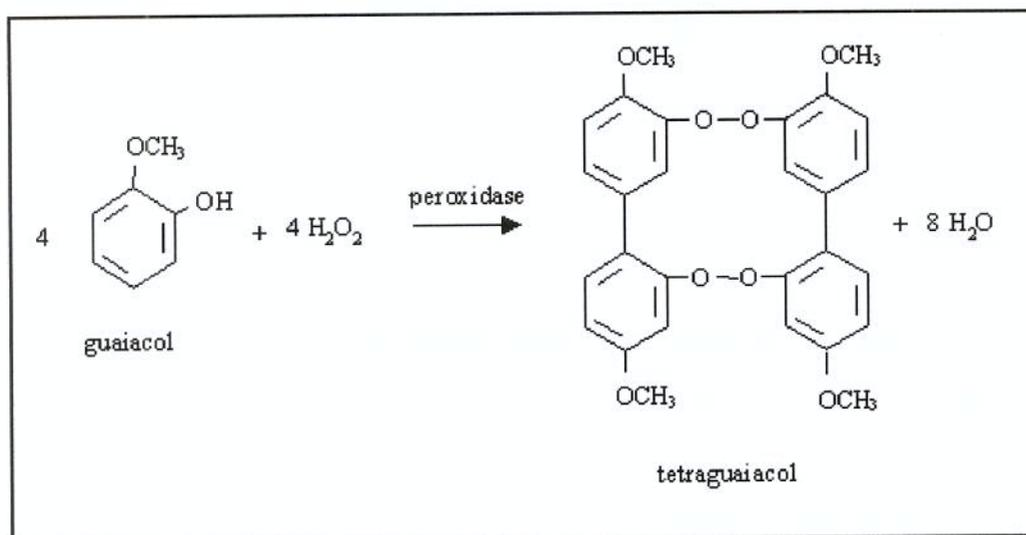


Figura 3.1: Reação de oxirredução do guaiacol catalisada pela peroxidase

FONTE: WHITAKER, 1994.

Um espectrofotômetro de UV-visível modelo DU-70 da marca Beckman foi utilizado para medir o aumento da absorbância durante 5 minutos de reação contra o branco. As medidas foram feitas em quadruplicata. O cálculo foi efetuado segundo a equação a seguir:

$$\text{Atividade enzimática (U/g de amostra)} = \frac{x \times d \times 1000}{v} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde:

x = variação da absorbância por minuto

d = diluição do extrato enzimático

v = volume de amostra do extrato enzimático

3.3. VARIÁVEIS DE CONTROLE

As variáveis de controle analisadas foram:

- ◆ Atividade de água (a_w);
- ◆ Açúcares (teor de açúcares redutores e totais);
- ◆ Cor;

- ◆ Flora microbiológica;
- ◆ pH;
- ◆ °Brix;
- ◆ Acidez total.

Essas variáveis foram controladas mensalmente durante um período de aproximadamente 5 meses em amostras estocadas, à temperatura controlada de 25°C.

3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises foram realizadas a temperatura ambiente (~ 25°C), de acordo com o cronograma proposto, nas amostras de polpas simples e tratadas. O cronograma foi montado de acordo com a disponibilidade dos equipamentos e duração das análises, de forma que fosse possível a realização das mesmas em um período de um mês. Com isso, repetiu-se o cronograma durante o período de 5 meses. Todos os métodos analíticos se apresentam descritos no ANEXO.

- Determinação da atividade de água (a_w):

A determinação foi direta, através do uso do equipamento Aqualab, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., Pullman, WA) acoplado a um banho termostático para manter constante a temperatura durante as medidas, que foram realizadas em triplicata.

- Determinação de açúcares redutores e totais:

Foram determinados segundo a metodologia de Lane-Eynon (RANGANA, 1977), com análises em triplicata;

- Determinação do potencial de hidrogênio (pH):

Determinado por medida direta em pHmetro modelo 2001, calibrado periodicamente com as soluções tampão adequadas;

- Determinação dos sólidos solúveis (°Brix):

O °Brix foi determinado pela leitura direta em um refratômetro de bancada Marca Zeiss West Germany à temperatura de 25°C;

- Determinação de lipídeos totais:

Para a determinação dos lipídeos totais foi utilizado o método de BLIGH & DYER (1959).

- Determinação de sólidos totais:

Foram quantificados após secagem em uma estufa com circulação forçada aquecida à 50°C por 24h (método 925.45, AOAC, CUNNIFF, 1995, adaptado), seguida de uma secagem em estufa à vácuo modelo 099 EV, marca FANEM, à 60°C por 24 h.

- Determinação da acidez total:

A acidez total foi determinada pelo método acidimétrico da AOAC nº 942.15 B (HEBRICH, 1990), utilizando-se na titulação solução de NaOH 0,1 N. A acidez está expressa em porcentagem de ácido cítrico.

- Determinação de cinzas:

Determinação, em triplicata, pelo método 940.26 da AOAC (HELRICH, 1990).

- Determinação de proteínas:

Determinada de acordo com o método de Kjeldahl (ANGELUCCI *et al.*, 1982).

- Determinação do teor de fibras:

Determinado segundo o método enzimático de determinação de fibras dietárias proposto por ASP *et al.* (1983).

- Determinação de pectina:

Foi determinada segundo a metodologia de Carreé & Haynes, descrita por PEARSON (1970). Os resultados foram expressos em g de pectato de cálcio / 100g de amostra.

- Determinação de cor:

Essa avaliação foi feita com o auxílio do espectrofotômetro de bancada Color Quest II, marca Hunter Lab. O sistema de leitura de cor utilizado foi o CIELab* proposto pela Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) em 1971. Este sistema conta com três parâmetros distintos que definem um espaço em coordenadas retangulares (L^* , a^* , b^*) associado a outro espaço definido em coordenadas cilíndricas (L^* , H^* , C^*).

O parâmetro L^* define a luminosidade, os parâmetros a^* e b^* são responsáveis pela tonalidade, sendo que o primeiro define o componente vermelho-verde (vermelho para valores positivos e verde para valores negativos) e o segundo define o componente amarelo-azul (azul para valores negativos e amarelo para valores positivos). Como a amostra era opaca escolheu-se o módulo de calibração de Reflectância especular incluída (RSIN). Nessa calibração usaram-se como padrões o branco (nº C6299; date: 03/96; $X = 77,46$; $Y = 82,08$; $Z = 88,38$) e o cinza (nº C6299G; date: 03/96; $X = 47,71$; $Y = 50,83$; $Z = 54,94$), um iluminante D65 e um ângulo observação de 10° .

Como a amostra era líquida foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 2 cm e volume de 50ml. A leitura da cor para cada amostra foi tomada em quaduplicata, sendo duas de cada lado da cubeta.

As diferenças totais de cor (ΔE^*) foram calculadas (Equação 3.2) a fim de estipular variações aceitáveis de cor, ou seja, as tolerâncias. Para esse cálculo, a polpa não tratada foi tomada como padrão.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde: $\Delta L^* = L^* - L_0^*$

$$\Delta a^* = a^* - a_0^*$$

$$\Delta b^* = b^* - b_0^*$$

Sendo L^* a luminosidade, a^* e b^* os índices de croma e o subíndice “o” o valor do padrão determinado pela polpa não tratada.

No caso da representação através das coordenadas cilíndricas, as variáveis utilizadas são L^* (medida direta do aparelho), C^* e H^* , onde L^* é a luminosidade, C^* é o croma (saturação) e H^* é o tom, e são definidas pelas equações 3.3 e 3.4 (CALVO & DURAN, 1997).

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$H^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad \text{Equação 3.4}$$

Sendo:

$$\Delta C^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2} \quad \text{Equação 3.6}$$

onde: a^* e b^* são os índices de croma

- Determinação da microbiota:

As amostras de polpas, simples e tratadas, foram examinadas quanto ao desenvolvimento de bolores e leveduras; contagem total de mesófilos; números de coliformes e coliformes fecais e *Salmonella*, segundo a metodologia proposta por SILVA *et al.* (1997).

Segundo a portaria nº 451, de 19 de setembro de 1997, em polpas de frutas e produtos de frutas é necessário que haja a ausência de *Salmonella* em 25g, no máximo 1 NMP/g de coliformes fecais e no máximo 10³UFC/g de bolores e leveduras.

Todas as análises foram realizadas mensalmente, exceto a análise de *Salmonella* que foi feita somente no primeiro e quinto mês.

3.5. PREDIÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA

Foram feitos cálculos de predição da atividade de água segundo a equação de Norrish (1966) (ver **Apêndice I**). O erro experimental foi calculado segundo a equação abaixo:

$$\text{erro experimental} = \frac{a_{w \text{ teórica}} - a_{w \text{ experimental}}}{a_{w \text{ teórica}}} \times 100 \quad \text{Equação 3.7}$$

3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi realizada uma análise estatística dos dados de cor e acidez total a fim de avaliar as alterações do produto devido ao tratamento e ao tempo de estocagem. Para isso realizou-se uma análise de variância aos níveis de 5 e 1% com o auxílio do software Statistica 5.0. Quando constatado diferenças significativas entre os dados aplicou-se o teste de Tukey para melhor compreensão dessas diferenças.

3.7. COMPORTAMENTO REOLÓGICO

O estudo do comportamento reológico foi realizado em todas as polpas tratadas pelo uso da Tecnologia de Barreiras e na polpa de açaí não tratada. Os dados foram obtidos em um reômetro de tensão controlada da marca Carri-Med CSL² 500 (Figura 3.2), com geometria de cilindros concêntricos de aço inoxidável (raio interno do cilindro = 13,83 mm; raio externo do cilindro = 15 mm; altura do cilindro = 32 mm).

Previamente foram feitos vários reogramas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação com a mesma amostra para verificar se a polpa de açaí *in natura* e as tratadas por métodos combinados mostravam qualquer dependência com o tempo. Uma vez que a 25°C o produto não apresentou dependência com o tempo (**Apêndice III**), ensaios de cisalhamento em estado estacionário foram realizados a esta temperatura para a determinação das curvas de escoamento que definiram a viscosidade aparente da polpa de açaí a diferentes taxas de deformação. Os ensaios realizados a 10, 40, 55 e 70°C foram realizados somente com a polpa de açaí *in natura*. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas. Através do próprio pacote de programas de análise de dados (TAdata) do reômetro foi possível o ajuste dos dados experimentais, de acordo com melhor modelo otimizado por um Simplex.

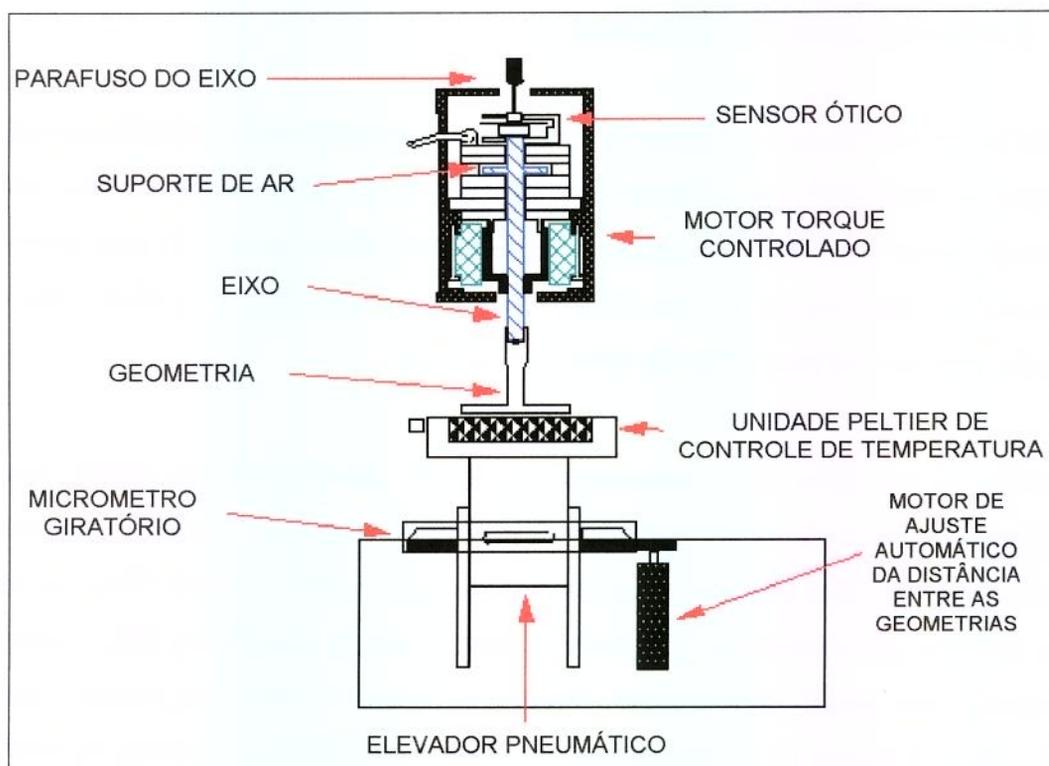


Figura 3.2: Reômetro de tensão controlada da marca CarriMed CSL² 500

Assim, os dados experimentais foram ajustados pelos modelos de Lei da Potência, Plástico de Bingham, Herschel Bulkley e Casson para fins de comparação. Em todas as modelagens realizadas, foram determinados e analisados os seguintes parâmetros de controle de ajuste: o coeficiente de correlação (R^2) e o qui-quadrado (χ^2). O coeficiente de correlação mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão, definido como a soma quadrática total. O teste do qui-quadrado expressa a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

3.7.1. CÁLCULO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS ATRAVÉS DO MODELO DE MICHAELS & BOLGER

Os parâmetros σ_{0H} , σ_{0B} e η_{∞} foram calculados a partir dos dados experimentais. A tensão residual de Bingham (σ_B) foi calculada como a interseção entre a σ e $\dot{\gamma}$ a altas taxas de deformação (200 e 300s⁻¹). A viscosidade, a taxa de deformação infinita (η_{∞}), foi calculada como sendo a raiz quadrada da inclinação da reta obtida pelo gráfico $\sigma^{0.5}$ versus $\dot{\gamma}^{0.5}$, também a altas taxas de deformação.

3.7.2. RELAÇÃO ENTRE O CONTEÚDO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS E O ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA

Um modelo exponencial que relaciona a concentração de sólidos totais e o índice de consistência foi ajustado (Equação 3.8) (GUERRERO & ALZAMORA, 1998):

$$k = k_{\infty}^C \cdot \exp(B^C \cdot C) \quad \text{Equação 3.8}$$

onde: k = índice de consistência obtido do ajuste do modelo Herschel-Bulkley (Pa.sⁿ)

C = concentração de sólidos solúveis (°Brix)

k_{∞} e B = coeficientes de dependência de k com C (Pa.sⁿ)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: TECNOLOGIA DE BARREIRAS

4.1. POLPA DE AÇAÍ – CARACTERIZAÇÃO

4.1.1. CONTAGEM MICROBIOLÓGICA

Nas amostras de polpa de açaí *in natura* por métodos combinados, a contagem total de microorganismos e a contagem de bolores e leveduras foram de $1,10 \times 10^5$ UFC/ml e $3,80 \times 10^2$ UFC/ml respectivamente. Houve ausência de *Salmonella* em 25g, o número mais provável de coliformes totais foi de 0,04 NMP/g e não foram detectados coliformes fecais (NMP/g <0,03). De acordo com os resultados dessas análises pode-se afirmar que a qualidade microbiológica do produto, de acordo com a portaria nº 451, de 19 de setembro de 1997 para polpas e produtos de frutas, é boa.

A ausência de coliformes fecais e *Salmonella* evidencia o correto procedimento sanitário e higiênico tomado com o fruto do açaí desde sua colheita até o seu processamento.

Amostras da polpa não tratada, submetidas apenas ao tratamento térmico brando (70°C/3min), foram colocadas em frascos sob as mesmas condições da polpa tratada para avaliar sua vida-de-prateleira. Após dois dias de estocagem os frascos apresentavam sinais de deterioração facilmente detectáveis como vazamento, mau cheiro, produção de gás, expansão de volume, fermentação e bolhas de ar em todo o seu conteúdo. Devido ao estado avançado de deterioração das amostras, não foi possível realizar nenhum tipo de análise além da visual. Numa tentativa de preservar polpa de goiaba apenas através da redução da atividade de água (até 0,828) e do pH (até 3,0), com o uso de sacarose e ácido cítrico respectivamente, TORREZAN (1996) pode observar os mesmos sinais de deterioração, em até 7 dias de estocagem. Nesse último caso, foi possível realizar um acompanhamento microbiológico, e pode-se constatar, através do aumento das cargas em relação à carga inoculada ou pela evolução das contagens, que as principais responsáveis pela deterioração foram as leveduras.

A caracterização físico-química da matéria-prima encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Caracterização físico-química da polpa de açaí utilizada nos experimentos

Análise	Resultado
pH	5,1
a _w	0,995
°Brix	3,5 ±0,2
Acidez total (g de ácido cítrico /100 g)	0,332 ±0,001
Umidade em base úmida (%)	85,03
Matéria seca (%)	14,97
Lipídeos totais (%)	7,19 / 48,05 ²
Fibras insolúveis (%)	2,38 / 15,93 ²
Proteínas (%)	1,40 / 9,37 ²
Carboidratos ¹ (%)	3,58 / 24,10 ¹
Cinzas (%)	0,42 / 2,55 ²

¹ Valores calculados por diferença; ² % no extrato seco.

Na Tabela 4.1 é interessante observar algumas características singulares desse fruto como a alta porcentagem de gordura, o alto pH e o baixo teor de açúcares. Observou-se uma concordância dos resultados de uma forma geral apresentados pelas análises aos relatados na bibliografia (ROGEZ *et al.*, 1998).

O fato do açaí ser processado junto com a sua casca faz com que o teor de pectina presente na polpa seja considerável, de 1,37% no extrato úmido e 9,15% no extrato seco. A presença dessa substância torna-se importante nesse estudo no momento em que se avalia o comportamento reológico do produto, pois estas possuem alto peso molecular (macromoléculas) podendo causar um grande impacto na estrutura da mesma.

4.2. ENSAIOS PRELIMINARES

A opção por abaixar o pH da polpa de açaí a níveis entre 3 e 3,5 baseou-se na análise de estudos que aplicaram a tecnologia de métodos combinados em produtos de frutas, e o acidificante utilizado foi o ácido cítrico. No desenvolvimento de polpa de goiaba preservada por métodos combinados, foram encontrados produtos estáveis para pH entre 3,1 e 3,5 (TORREZAN, 1996). LÓPEZ-MALO *et al.* (1994) preservaram pedaços de mamão através da tecnologia de barreiras e da acidificação com o ácido cítrico, optando por um pH de 3,5. A faixa em que se encontram os valores de pKa dos ácidos usados como conservadores de alimentos está entre pH 3 e 5, sendo que quanto mais baixo o pH, a proporção de moléculas não dissociadas aumenta e com isso aumenta a efetividade do conservador como agente antimicrobiano.

4.2.1. EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO NA a_w E pH DA POLPA DE AÇAÍ

Com o intuito de avaliar o efeito individual da adição de ácido cítrico à polpa foi realizado um ensaio preliminar, na qual diferentes quantidades de ácido cítrico foram adicionadas, analisando-se como respostas a_w e pH.

Ácido cítrico foi adicionado à polpa de açaí a 25°C em concentrações que variaram de 0 a 0,6 % p/p, com intervalos de 0,1, e verificou-se a a_w e pH ao final de 15 minutos de agitação, para garantir a homogeneização do produto.

Através da Tabela 4.2 observa-se que à medida que se abaixa o pH da polpa, maior é quantidade de ácido cítrico necessária para se decrescer o valor do pH. A atividade de água (a_w) praticamente não sofreu variação se comparada à polpa de açaí não tratada, pois a diferença de 0,003 está compreendida dentro do erro experimental do equipamento. Com isso concluiu-se que a quantidade de ácido cítrico adicionada não foi suficiente para causar um abaixamento na atividade de água.

Tabela 4.2: Variação da atividade de água (a_w) e pH da polpa de açaí em relação à adição de ácido cítrico à 25 °C

Adição de ácido cítrico (%p/p)	a_w	pH
0,1	0,993	4,0
0,2	0,993	3,6
0,3	0,992	3,4
0,4	0,992	3,3
0,5	0,992	3,2
0,6	0,994	3,1

A adição de 0,5% p/p de ácido cítrico à polpa tornou-se conveniente pois atendia ao objetivo proposto de abaixar o pH a um valor entre 3 e 3,5, não provocando com isso uma redução drástica no pH, que poderia trazer conseqüências indesejáveis como por exemplo uma alteração acentuada no sabor do produto.

4.2.2. EFEITO DA ADIÇÃO DE SORBATO DE POTÁSSIO NA a_w E pH DA POLPA DE AÇAÍ

A opção pelo uso do sorbato de potássio como o agente preservante baseou-se no fato deste ser o mais indicado em produtos com pH abaixo de 4,5. A influência da adição de sorbato de potássio na polpa de açaí foi avaliada através da a_w e pH. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 4.3. Em relação ao pH, foi observado que a adição de sorbato de potássio aumenta ligeiramente o pH do produto final. A a_w por sua vez não foi afetada pela adição de sorbato de potássio. Como a alteração causada no pH pela adição do sorbato de potássio não afetaria na qualidade do produto final e a atividade de água permaneceu inalterada, optou-se por usar esse agente preservante na quantidade máxima permitida pela legislação pois garantiria sua maior eficácia como agente antimicrobiano.

Tabela 4.3: Variação da atividade de água e pH da polpa de açaí em relação à adição de sorbato de potássio à 25°C

Adição de sorbato de potássio (% p/p)	a_w	pH
0,10	0,993	4,95
0,15	0,995	5,09
0,20	0,993	5,17

4.3. ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA PEROXIDASE

Logo após o processamento térmico da polpa de açaí uma alíquota do produto foi analisada, junto com a polpa não tratada, quanto à atividade enzimática da peroxidase.

Durante 5 minutos de reação do guaiacol com o peróxido de hidrogênio catalisado pela peroxidase foi medida a absorbância do tetraguaiacol. A faixa ótima de absorbância para a identificação da atividade enzimática da peroxidase encontra-se entre 0,1 e 0,7. Essa variação na absorbância encontrou-se associado ao tempo entre 1,50 e 3,50 minutos.

A atividade enzimática da peroxidase medida para a polpa de açaí não tratada foi de $6,54 \times 10^4$ U / g de amostra, e para a polpa de açaí após o tratamento térmico de 70°C por 3 minutos foi de $5,94 \times 10^4$ U / g de amostra. A redução da atividade enzimática da peroxidase foi de apenas 9,2%. A peroxidase é uma enzima termoresistente, sendo sua temperatura de inativação entre 80 e 90°C (WHITAKER, 1994), e temperaturas mais altas que a usada no tratamento térmico comprometeriam a qualidade do produto.

4.4. COMPARAÇÃO ENTRE A ATIVIDADE DE ÁGUA TEÓRICA E EXPERIMENTAL

A Tabela 4.4 apresenta os valores da atividade de água a 25°C calculados e experimentais obtidos logo após o processamento para as quatro formulações que receberam a adição de sacarose em diferentes concentrações e quantidades fixas de ácido cítrico e sorbato de

potássio. A equação de ajuste utilizada foi a equação de Norrish e se encontra apresentada no **Apêndice I**. A predição da atividade de água pelo modelo proposto por Norrish engloba o conceito de coeficiente de atividade associado à umidade relativa de equilíbrio.

Tabela 4.4: Valores das atividades de água, experimental e teórica (equação de Norrish), para a polpa de açaí à 25°C

Formulação	Atividade de água		Erro Experimental (%)
	teórica	experimental	
B (Trat. térmico: 70°C/3min; 25% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio)	0,975	0,974	0,103
C (Trat. térmico: 70°C/3min; 35% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio)	0,958	0,957	0,104
D (Trat. térmico: 70°C/3min; 45% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio)	0,933	0,932	0,107
E (Trat. térmico: 70°C/3min; 55% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio)	0,895	0,892	0,335

O aumento da concentração de sacarose foi responsável pela diminuição da atividade de água do produto final, no primeiro mês de estocagem, visto que as concentrações de ácido e sal foram as mesmas, para todas as situações avaliadas. Comportamento semelhante foi observado por outros autores que usaram sacarose como soluto (TORREZAN, 1996; LÓPEZ-MALO *et al.*, 1994; MONTES DE OCA *et al.*, 1991). À medida que cresce a concentração de açúcar, a diferença entre valores experimentais e teóricos aumenta, indicando uma possível interação da água com o soluto presente no produto, alterando a a_w .

4.5. ESTABILIDADE DA a_w , pH, °BRIX, ACIDEZ TOTAL E AÇÚCAR TOTAL

Dados de atividade de água *versus* tempo de estocagem a 25°C para polpa de açaí tratada por métodos combinados com diferentes concentrações de sacarose são apresentados na Figura 4.1. Observou-se uma diminuição da atividade de água para uma mesma formulação, durante o tempo de estocagem que pode ser atribuída à hidrólise da sacarose. Segundo MONTES DE OCA *et al.*(1991) a depressão da atividade de água ocorre mais rapidamente na presença de sucos de frutas (abacaxi, maçã, pêra, ameixa e pêssego) do que em uma solução contendo água e sacarose na mesma concentração e mesmo pH, isso ocorre provavelmente devido ao efeito catalítico dos componentes orgânicos presentes em sucos de frutas na hidrólise da sacarose. Além disso os autores constataram que a velocidade da hidrólise da sacarose depende muito da fruta analisada, uma vez que cada tipo de fruta possui diferentes quantidades e variedades de ácidos orgânicos.

Em um estudo da predição da atividade de água em soluções aquosas junto com alimentos de umidade intermediária reportou-se que para uma solução com concentração de 27% (p/p) a atividade de água é de 0,979 se o soluto usado for sacarose, e é de 0,962 se o soluto for glicose (CHIRIFE *et al.*, 1980). A hidrólise da sacarose em meio ácido produz glicose e frutose, causando um incremento no número de moles da solução, já que estes são açúcares de menor peso molecular. Este aumento gera uma variação no potencial químico que vai afetar o coeficiente de atividade de água e portanto diminui a atividade de água.

Pela Figura 4.2 observa-se a inversão da sacarose através do aumento da porcentagem de açúcares redutores. O tempo de estocagem a 25°C tem uma influência na hidrólise da sacarose, visto que a medida que este aumentava, o teor de açúcares redutores crescia. Contudo, somente as formulações B e C chegaram a inverter toda a sacarose adicionada no período de 5 meses. Em um estudo realizado com polpa de goiaba preservada por métodos combinados, através do uso de sacarose como solvente redutor da atividade de água, ácido cítrico como redutor do pH e sorbato de potássio como agente conservante, constatou-se que a adição de ácido cítrico e o tempo de armazenamento à 25°C favorecem a hidrólise da

sacarose, sendo que o sorbato de potássio não exerce nenhuma influência (TORREZAN, 1996).

Ainda na Figura 4.2 foi possível observar um decréscimo da velocidade inicial da reação de hidrólise entre o primeiro e o segundo mês de armazenamento à medida em que se adicionou sacarose. Esse fato pode ser explicado devido ao efeito catalisador do ácido cítrico nessa reação. A quantidade de ácido cítrico adicionada foi a mesma em todas as formulações, portanto à medida em que se adicionava sacarose, menor era a quantidade de ácido cítrico presente para favorecer a reação de inversão da sacarose.

Avaliando conjuntamente o efeito do tempo de estocagem na hidrólise da sacarose e o conseqüente efeito da mesma na depressão da atividade de água é possível concluir que o teor de ácido cítrico adicionado à polpa influenciou diretamente na inversão da sacarose, tornando-a mais rápida se comparada a um produto que não tivesse adição de ácido cítrico.

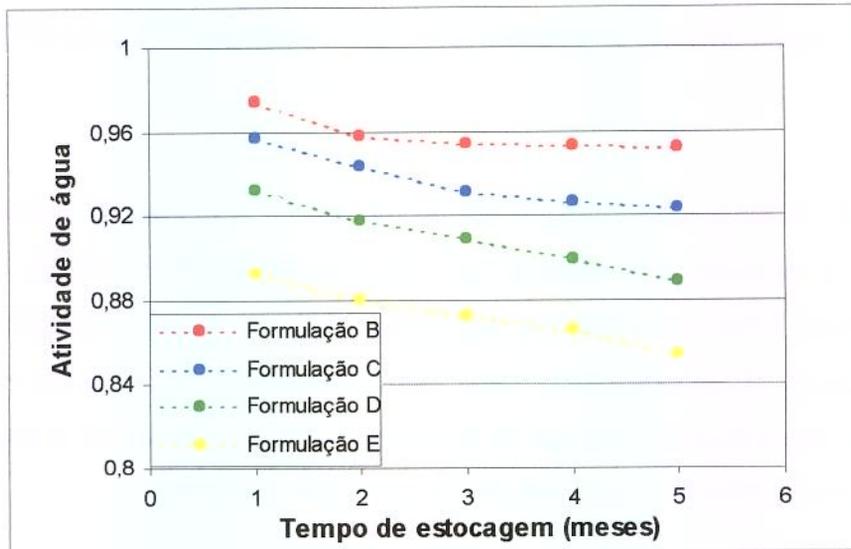


Figura 4.1: Atividade de água (a_w) da polpa de açaí preservada por Métodos Combinados durante o período de estocagem

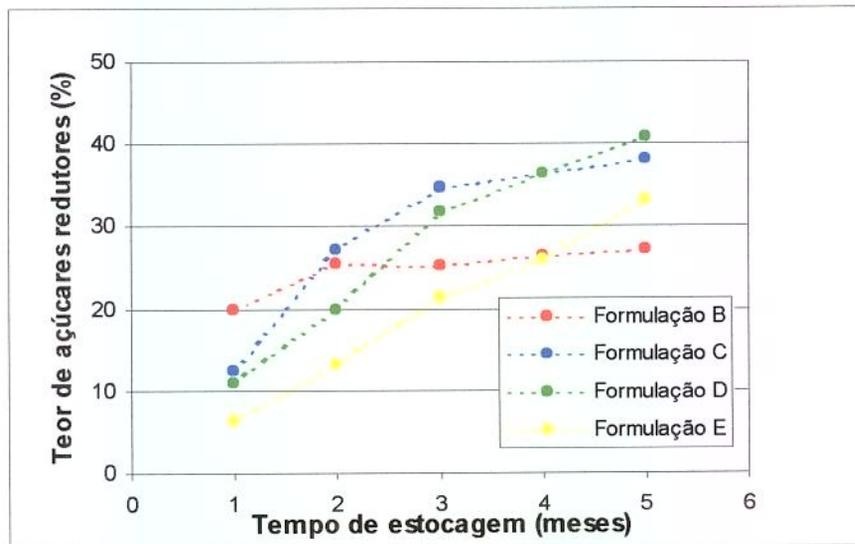


Figura 4.2: Teor de açúcares redutores na polpa de açaí preservada Métodos Combinados durante o período de estocagem

A Tabela 4.5 mostra os resultados de pH, °Brix e acidez total para todas as formulações (B, C, D e E) durante os 5 meses de estocagem. Observou que o pH, °Brix e acidez total permaneceram estáveis durante o período de estocagem para todas as formulações. Isso

significa dizer que, com exceção da redução da atividade de água durante o tempo de estocagem, todas as condições selecionadas para inibir o crescimento microbiano não se alteraram. Vale ressaltar que a diminuição da atividade de água contribuiu no processo de conservação do produto, uma vez que a atividades de água mais baixas, menor a microflora possível de se desenvolver neste tipo de produto.

Comparando o pH medido no tempo zero de estocagem logo após a adição dos diferentes conservantes (3,2) com o obtido no produto final (3,4), para uma mesma concentração de ácido adicionada, foi possível observar uma pequena variação, sendo o pH obtido ao final do processo ligeiramente maior que o inicial.

Tabela 4.5: pH, °Brix e Acidez Total para as polpas de açaí tratadas

Formulação	Tempo (mês)	pH	°Brix	Acidez Total (g de ác. cítrico / 100g)
B (Trat. Térmico: 70°C/3min; 25% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio)	1°	3,4	32,5 ±0,2	0,755 ±0,000
	2°	3,6	32,0 ±1,0	0,789 ±0,000
	3°	3,4	32,0 ±0,1	0,766 ±0,011
	4°	3,4	32,0 ±0,1	0,741 ±0,010
	5°	3,4	31,8 ±0,1	0,811 ±0,026
C (Trat. Térmico: 70°C/3min; 35% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio)	1°	3,3	41,0 ±0,1	0,716 ±0,009
	2°	3,5	41,4 ±0,2	0,782 ±0,000
	3°	3,4	41,5 ±0,1	0,745 ±0,002
	4°	3,4	42,5 ±0,1	0,711 ±0,013
	5°	3,4	43,8 ±0,3	0,821 ±0,004
D (Trat. Térmico: 70°C/3min; 45% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio)	1°	3,2	52,2 ±0,2	0,697 ±0,009
	2°	3,6	51,6 ±0,6	0,712 ±0,001
	3°	3,4	52,0 ±0,4	0,709 ±0,005
	4°	3,3	52,6 ±0,1	0,692 ±0,003
	5°	3,4	52,8 ±0,2	0,785 ±0,001
E (Trat. Térmico: 70°C/3min; 55% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio)	1°	3,1	61,0 ±0,2	0,701 ±0,004
	2°	3,6	61,3 ±0,1	0,696 ±0,015
	3°	3,5	61,2 ±0,2	0,682 ±0,006
	4°	3,4	61,1 ±0,1	0,670 ±0,001
	5°	3,4	61,5 ±0,1	0,755 ±0,018

Ainda na Tabela 4.5 é possível observar que todos os tratamentos possuem um teor mais elevado de açúcares totais do que o adicionado, porém isso é plenamente compreensível visto que a polpa de açaí utilizada nos tratamentos possui cerca de 3,6% de açúcares totais e contribuiu com os seus açúcares para o aumento dos teores de açúcares totais e redutores.

Houve um pequena tendência ao abaixamento da acidez total, à medida que se adicionou sacarose (Tabela 4.5). O conceito de acidez total encontra-se associado à quantidade de ácido cítrico presente na amostra medida pelo volume de solução de NaOH necessário para neutralizar uma determinada massa de amostra. Uma vez que a massa tomada para efetuar as análises é constante, o volume associado a essa massa pode variar. No caso da polpa de açaí tratada, o volume diminuiu à medida que o número de moles de sacarose em solução aumentava. Como a sacarose é uma molécula grande, com peso molecular relativamente elevado (342g), a densidade da solução aumentou com o incremento de sacarose.

Realizou-se uma análise estatística da variância afim de constatar se as diferenças ocorridas nas análises de acidez total ao longo do período de armazenagem, e entre os tratamentos, eram ou não significativas. Os resultados da análise estatística se encontram expostos na Tabela 4.6 abaixo. Como o F calculado foi menor que o F tabelado aos níveis de 5 e 1%, pode-se dizer que não houve diferenças significativas entre a acidez total das amostras tratadas por métodos combinados, e durante o período de armazenamento.

Tabela 4.6: Análise de variância das diferenças ocorridas na acidez total da polpa ao longo do período de armazenagem para os diferentes tratamentos

Causa da variação	Grau de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F_{calculado}	F_{tabelado} 5%	F_{tabelado} 1%
(1) Tratamento	3	0,0042	0,0014	0,0619	3,0984	4,9382
(2) Mês	4	0,1400	0,0350	1,5487	2,8661	4,4307
(1) × (2)	12	0,3060	0,0255	1,1283	2,2776	3,2311
Resíduo	20	0,4520	0,0226			
Total	39	0,9022				

4.6. ESTABILIDADE MICROBIOLÓGICA

Durante todo o período de análise, o comportamento microbiológico das polpas mostrou-se estável para todas as formulações (B, C, D e E), encontrando-se dentro dos padrões microbiológicos estabelecidos na portaria nº 451, de 19 de setembro de 1997 (página 43), para polpas de frutas e produtos de frutas.

As Tabelas 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 indicaram que as condições selecionadas foram capazes de assegurar a estabilidade microbiológica do produto.

A estabilidade do pH e da acidez total, como mostrado no item 4.5 garantiu as condições de controle inicialmente propostas, atuando de forma a inibir o crescimento microbiano. O °Brix e o teor de açúcares totais também não sofreram alterações ao longo da armazenagem, mostrando que não houve consumo de substrato por parte dos microorganismos.

Ao longo do período de estocagem a hidrólise da sacarose produzia açúcares redutores de menor peso molecular (glicose e frutose) medidos experimentalmente (Figura 4.2). Ao mesmo tempo que esses açúcares poderiam ter sido utilizados pelos microorganismos, eles contribuíram para a depressão da atividade de água ao longo da armazenagem, sendo portanto um fator de segurança adicional ao método proposto de conservação.

A atuação do tratamento térmico brando no processo de conservação da polpa de açaí, visava não apenas uma redução na atividade enzimática da peroxidase, mas principalmente uma redução na carga microbiana inicial que era de $1,1 \times 10^5$ UFC/ml. Em um estudo com mamão minimamente processado por métodos combinados, o efeito do tratamento térmico brando reduziu em aproximadamente 60% a carga microbiana inicial, que era de $2,86 \times 10^4$ UFC/g (LÓPEZ-MALO, 1994). Dados similares, porém com uma redução inicial maior, foram apresentados por ALZAMORA *et al.* (1989) quando propuseram a conservação de abacaxi através do uso do tratamento térmico brando, redução da atividade de água, abaixamento do pH e adição de sorbato de potássio e bissulfito de sódio como barreiras.

Na caracterização morfológica e tintorial das colônias de microorganismos isolado das polpas sob análise, observou-se que a maioria apresentava-se na forma de bastonetes Gram positivos sendo alguns esporulados, sugerindo preliminarmente se tratar do gênero *Bacillus*.

A ausência de bactérias Gram negativas bem como a redução do número de microorganismos tanto bolores e leveduras como coliformes totais (Tabelas 4.7 a 4.10) pode ser atribuída ao tratamento térmico brando aplicado à polpa.

Tanto o ácido cítrico quanto o sorbato de potássio apresentam atividade antimicrobiana através de suas frações não dissociadas. Os mesmos são capazes de permear através da membrana celular atuando como transportadores de prótons ao citoplasma. Esse efeito gera uma diminuição do pH intracelular, causando uma redução na entrada de substrato e conseqüente aumento do potencial da membrana. A redução do pH da polpa pela adição de ácido cítrico e ácido sórbico aumenta a proporção não dissociada do ácido sórbico tornando-o ainda mais efetivo. Porém parte da atuação do sorbato de potássio na carga microbiana deve-se aos efeitos inibitórios específicos causados pelos seus ânions no metabolismo dos microorganismos (ALZAMORA, 1997; LÓPEZ-MALO *et al.*, 1994).

As bactérias, em geral, requerem uma faixa de pH externo entre 4-9 para poderem crescer, enquanto que os fungos e leveduras exibem maior tolerância, podendo desenvolverem-se em faixas de pH externo entre 1,5-11 e 1,5-8, respectivamente. Grande parte das frutas apresenta valores de pH suficientemente baixos para que não cresçam bactérias, por isso a contaminação predominante é de fungos e leveduras (ALZAMORA, 1997). A polpa de açaí, no entanto, se encontra entre a minoria dos frutos, tendo o pH acima de 5 (Tabelas 2.1 e 4.1) podendo ser facilmente contaminada por bactérias em seu estado natural. Os principais atuantes na redução e inativação das bactérias foram o abaixamento do pH e o tratamento térmico. A adição de sacarose também contribuiu nesse sentido.

Todas as polpas de açaí tratadas apresentaram ausência de *Salmonella* em 25g, tanto no primeiro quanto no último mês de estocagem (Tabelas de 4.7 a 4.10). Com isso, pode-se

dizer que durante o armazenamento não houve contaminação da polpa por esse microorganismo, uma vez que a mesma também não foi detectada na polpa não tratada.

Tabela 4.7: Contagem microbiológica para a formulação B (70°C/3min; 25% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de sorbato de potássio)

	Tempo (meses)				
	1	2	3	4	5
Contagem total $\times 10^{-3}$ (UFC/ml)	1,10	1,20	0,95	1,90	1,50
Bolores e leveduras (UFC/ml)	< 10	< 10	< 20	< 10	< 10
Coliformes totais (NMP/g)	< 0,03	< 0,03	0,04	0,04	0,04
Coliformes fecais (NMP/g)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
<i>Salmonella</i> (ausência em 25g)	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência

Tabela 4.8: Contagem microbiológica para a formulação C (70°C/3min; 35% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de sorbato de potássio)

	Tempo (meses)				
	1	2	3	4	5
Contagem total $\times 10^{-3}$ (UFC/ml)	0,97	1,40	0,98	2,05	1,13
Bolores e leveduras (UFC/ml)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Coliformes totais (NMP/g)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,04	< 0,03
Coliformes fecais (NMP/g)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
<i>Salmonella</i> (ausência em 25g)	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência

Tabela 4.9: Contagem microbiológica para a formulação D (70°C/3min; 45% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de sorbato de potássio)

	Tempo (meses)				
	1	2	3	4	5
Contagem total $\times 10^{-3}$ (UFC/ml)	0,63	1,30	4,00	2,90	0,86
Bolores e leveduras (UFC/ml)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Coliformes totais (NMP/g)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Coliformes fecais (NMP/g)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
<i>Salmonella</i> (ausência em 25g)	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência

Tabela 4.10: Contagem microbiológica para a formulação E (70°C / 3min; 55% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de sorbato de potássio)

	Tempo (meses)				
	1	2	3	4	5
Contagem total $\times 10^{-3}$ (UFC/ml)	0,62	4,10	7,20	2,25	7,90
Bolores e leveduras (UFC/ml)	20	< 10	< 10	< 10	< 10
Coliformes totais (NMP/g)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Coliformes fecais (NMP/g)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
<i>Salmonella</i> (ausência em 25g)	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência

4.7. AVALIAÇÃO DE COR

A variação da cor do produto tem sido um dos principais critérios do consumidor para avaliar a qualidade. Com isso, a julgar pela sua importância o controle de cor do alimento tem feito parte do “marketing” estratégico das indústrias.

Leituras de cor do sistema CIELab* foram realizadas, com o objetivo de observar possíveis alterações dessa propriedade ao longo do período de estocagem de 5 meses, tendo como padrão a amostra de polpa de açaí não tratada.

Os valores médios obtidos na análise de cor para a polpa de açaí não tratada e para as diferentes formulações (B, C, D e E), ao longo do tempo de estocagem, encontram-se nas Figuras 4.3, 4.4, e 4.5.

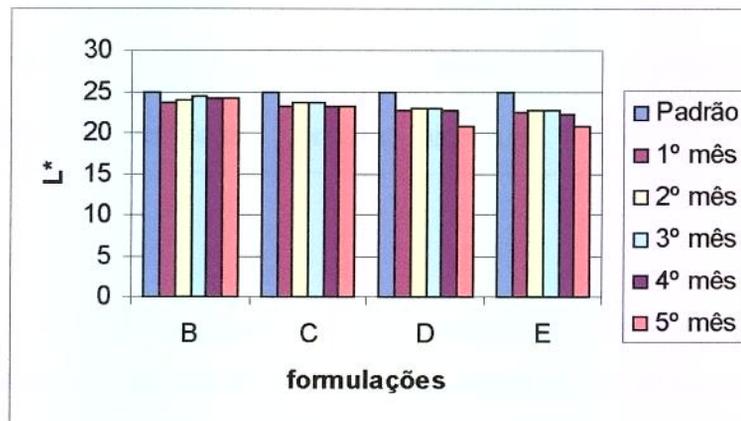


Figura 4.3: Valores de luminosidade L^* à 25°C

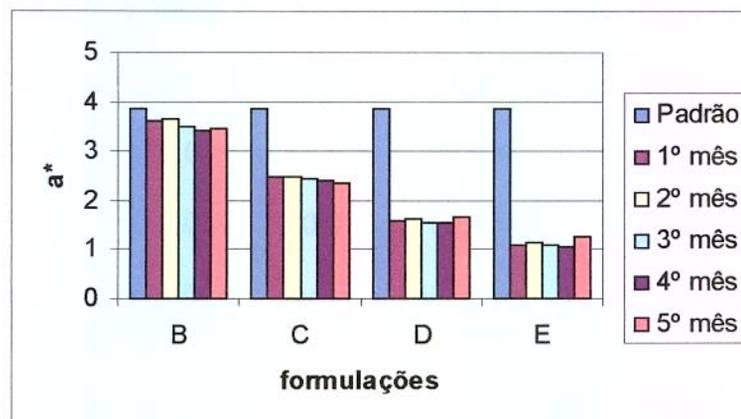


Figura 4.4: Valores do parâmetro a^* à 25°C

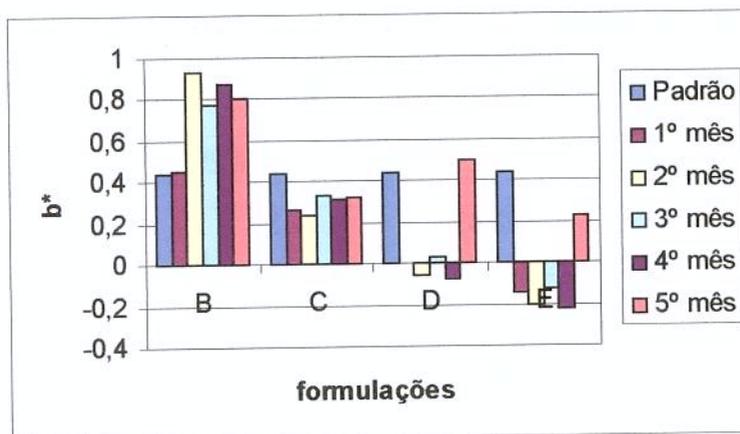


Figura 4.5: Valores do parâmetro b* à 25°C

Foram realizadas análises de variância das médias dos parâmetros L^* , a^* e b^* , comparando a diferença ocorrida nos mesmos devido ao tratamento e avaliando as diferenças ocorridas nos diferentes tratamentos ao longo do período de estocagem. Em todos os casos o $F_{calculado}$ foi maior que o $F_{tabelado}$ ao nível de 5% e 1% de significância (ver Apêndice II), apresentando no entanto diferenças significativas no que diz respeito a esses parâmetros em relação ao tempo de armazenamento e ao tratamento. Através do teste de Tukey foram analisadas as diferenças significativas de cada parâmetro e os resultados se encontram nas Tabelas 4.11 a 4.15.

Tabela 4.11: Análise estatística da variação dos parâmetros de cor da polpa não tratada (PIN) em relação aos tratamentos B, C, D e E no primeiro mês de estocagem ao nível de significância de 5%

Parâmetros	Formulações				
	PIN	B	C	D	E
L^*	24,92 a	23,68 b	23,27 b	22,57 b	22,39 b
a^*	3,85 a	3,63 b	2,48 b	1,57 b	1,10 b
b^*	0,44 a	0,45 a	0,27 b	0,00 b	-0,16 b

Tabela 4.12: Análise estatística da variação dos parâmetros de cor da formulação B em relação ao período de estocagem ao nível de significância de 5%

Parâmetros	Tempo de estocagem (mês)				
	1º	2º	3º	4º	5º
L*	23,68 a	23,83 a	24,32 b	24,14 b	24,02 b
a*	3,63 a	3,67 a	3,49 a	3,42 a	3,46 a
b*	0,45 a	0,93 a	0,77 a	0,87 a	0,80 a

Tabela 4.13: Análise estatística da variação dos parâmetros de cor da formulação C em relação ao período de estocagem ao nível de significância de 5%

Parâmetros	Tempo de estocagem (mês)				
	1º	2º	3º	4º	5º
L*	23,27 a	23,64 b	23,58 b	23,27 a	23,14 a
a*	2,48 a	2,46 a	2,42 a	2,40 a	2,36 a
b*	0,27 a	0,24 a	0,33 a	0,31 a	0,32 a

Tabela 4.14: Análise estatística da variação dos parâmetros de cor da formulação D em relação ao período de estocagem ao nível de significância de 5%

Parâmetros	Tempo de estocagem (mês)				
	1º	2º	3º	4º	5º
L*	22,57 a	23,01 b	22,95 b	22,63 a	20,72 c
a*	1,57 a	1,62 a	1,56 a	1,56 a	1,67 a
b*	0,00 a	-0,06 a	0,03 a	-0,08 a	0,50 b

Tabela 4.15: Análise estatística da variação dos parâmetros de cor da formulação E em relação ao período de estocagem ao nível de significância de 5%

Parâmetros	Tempo de estocagem (mês)				
	1º	2º	3º	4º	5º
L*	22,39 a	22,62 b,c	22,63 b,c,e	22,31 a,d,f,g	20,82 b,d,f,h
a*	1,10 a	1,12 a	1,08 a	1,04 a	1,27 a
b*	-0,16 a	-0,20 a	-0,13 a	-0,22 a	0,23 b

Foi possível observar que o valor do parâmetro de luminosidade (L^*) diminuiu de 2 a 16%, no primeiro mês de estocagem aproximadamente, se comparado à polpa de açaí não tratada para todas as formulações, sendo a formulação B a que menos sofreu alteração nesse parâmetro, mesmo sendo essa variação significativa. Observando as polpas tratadas no primeiro mês, é possível constatar que entre si as formulações não apresentaram diferenças significativas ($p \leq 0,05$). Ao longo do período de estocagem somente a formulação B manteve-se estável do primeiro para o segundo mês (Tabela 4.12). As demais formulações, incluindo a B, após o segundo mês permaneceram estáveis até o fim da armazenagem (Tabela 4.13 a 4.15). A luminosidade no entanto é o parâmetro responsável pelo grau de claridade da luz, indo de 100 (branco puro) a 0 (preto), caracterizando as cores como claras ou escuras. Sendo assim pode-se dizer que no caso da polpa de açaí submetida aos tratamentos as amostras perderam luminosidade e o produto sofreu um aumento na opacidade em relação à polpa não tratada, sendo que de uma forma geral esse parâmetro estabilizou a partir do segundo mês de estocagem.

Já os valores do parâmetro a^* , definido como sendo o componente vermelho-verde (vermelho para valores positivos e verde para valores negativos), decresceram com a adição de sacarose (todos os outros aditivos foram colocados na mesma proporção em todas as formulações). A formulação B, mesmo apresentando uma diferença significativa ($p > 0,05$), foi a que menos sofreu alteração nesse componente de cor, mostrando-se mais próximo à coloração da polpa não tratada. Em relação ao tempo de armazenamento, os valores de a^* permaneceram estáveis. Isso quer dizer que houve uma degradação da cor vermelha com a adição de sacarose. É possível que essa adição diminua a proporcionalidade dos componentes responsáveis pela cor vermelha na polpa. Essa hipótese é reforçada pelo fato de não ter ocorrido alteração nem no teor de açúcares totais, nem na componente a^* de cor durante a armazenagem.

O parâmetro b^* , que define o componente amarelo-azul, decresceu consideravelmente para as formulações D e E no primeiro mês. Em relação ao tempo, a formulação B não apresentou alteração significativa ($p \leq 0,05$) nesse parâmetro no primeiro mês, mas mostrou um acréscimo no segundo mês, a partir de onde se manteve estável até o quarto mês, só

apresentando um decréscimo significativo ($p > 0,05$) no quinto mês. Já no caso da formulação C, apesar de ter sido observado um decréscimo de 38% aproximadamente no primeiro mês, este foi o tratamento que mais se manteve estável, e próximo à polpa não tratada, ao longo do período de estocagem. As formulações D e E só apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) no quinto mês.

Na avaliação de cor, fatores como croma (C^*) e ângulo de tom (H^*), que junto com a luminosidade (L^*) representam o sistema CIELab* em coordenadas cilíndricas, são comumente encontrados na literatura.

Em todas as formulações, a intensidade de cor permaneceu praticamente constante ao longo de todo o período de estocagem, sendo que a formulação B foi a que mais se aproximou à polpa não tratada. Estas pequenas variações podem ser atribuídas a alterações intrínsecas ocorridas na polpa de açaí.

Observando os valores de a^* e b^* é possível notar que quantitativamente os valores de a^* são maiores que os de b^* , e que neste caso segundo a definição de croma (C^*) os valores de a^* foram mais significativos que os de b^* . Portanto, assim como no caso do parâmetro b^* , o valor da variação do croma (ΔC^*) (Figura 4.6) sofreu uma forte influência devido à adição de sacarose. À medida que se adicionava sacarose a intensidade da cor diminuía.

No caso do cálculo da variação do ângulo de tom (ΔH^*) (Figura 4.7) a participação do parâmetro b^* é mais significativa. Ficou evidente que quando se diz respeito ao tom a formulação C foi a que mais se aproximou à polpa não tratada. A formulação B, como no comportamento da componente b^* sofreu um aumento a partir do segundo mês. As formulações D e E decresceram no primeiro mês, oscilaram até o quarto mês e subiram substancialmente.

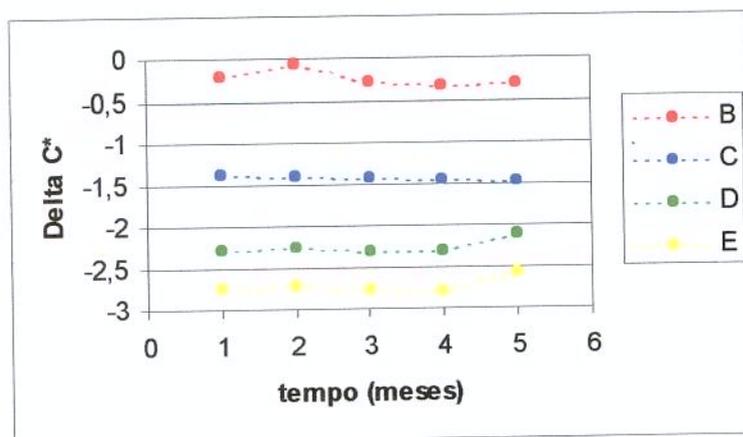


Figura 4.6: Valores de ΔC^* para as quatro diferentes formulações (B, C, D e E), à 25°C, durante o tempo de estocagem tendo como padrão a polpa de açaí não tratada

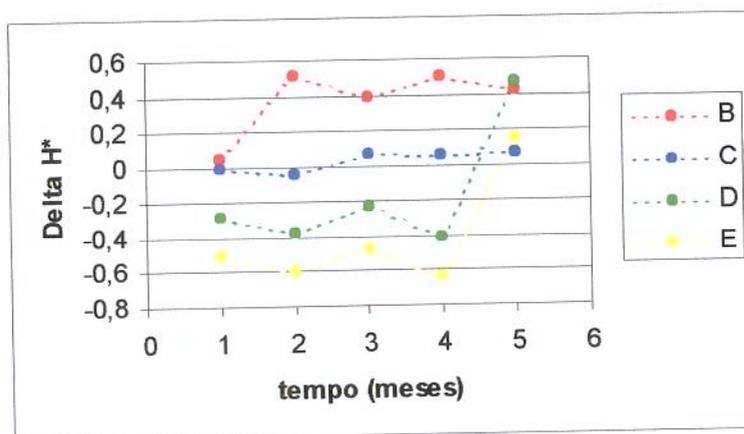


Figura 4.7: Valores de ΔH^* para as quatro diferentes formulações (B, C, D e E), à 25°C, durante o tempo de estocagem tendo como padrão a polpa de açaí não tratada

Para a polpa de açaí foi possível concluir que a formulação B foi a que sofreu menos saturação na cor (croma) (Figura 4.6) e portanto apresentou menos variação do parâmetro a^* . Já a formulação C mostrou-se mais estável no que diz respeito ao tom da cor, podendo isto ser avaliado através dos parâmetros b^* e ΔH^* (Figura 4.7).

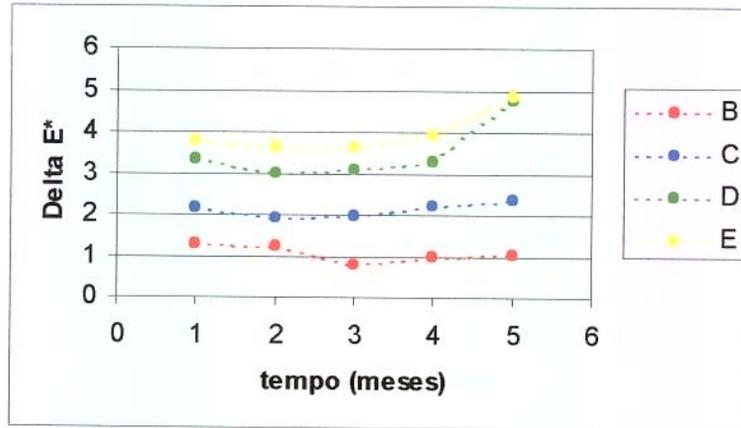


Figura 4.8: Valores de ΔE^* para as quatro diferentes formulações (B, C, D e E), à 25°C, durante o tempo de estocagem tendo como padrão a polpa de açaí não tratada

A diferença total de cor ΔE^* (Figura 4.8), no caso da polpa de açaí, expressou todas as mudanças ocorridas nos parâmetros de cor, mas no que diz respeito ao tom da cor ΔH^* a amostra que mais se aproxima do padrão é a formulação C e não a B.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO: REOLOGIA

5.1. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA SOLUÇÃO DE SACAROSE A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Ensaio preliminares com soluções de sacarose às concentrações de 25, 35, 45 e 55% p/p foram realizados com o intuito de comparar seu comportamento reológico com o das polpas tratadas.

As soluções de sacarose apresentaram comportamento newtoniano e os resultados, que estão de acordo com a literatura, encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores da viscosidade de soluções de sacarose a diferentes concentrações à 25°C

Concentração (% p/p)	η (Pa·s)	R^2	$\chi^2 (\times 10^4)$
20*	0,0020*	-	-
25	0,0027	0,9992	0,3
35	0,0041	0,9992	3,0
40*	0,0052*	-	-
45	0,0112	0,9999	1,0
55	0,0291	0,9999	3,0
60*	0,0440*	-	-

* Dados da literatura (PERRY, 1986).

5.2. CARACTERÍSTICAS DO ESCOAMENTO

Os parâmetros reológicos das polpas de açaí não tratada e tratadas por métodos combinados (ver Apêndice III), à temperatura de 25°C, não apresentaram qualquer dependência com o tempo. As Figuras 5.1 a 5.4 mostram as curvas de tensão de cisalhamento (σ) *versus* taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), avaliando-se o efeito da adição de sacarose e do tempo de armazenamento para as diferentes formulações. Polpas de frutas podem ser consideradas como suspensões de partículas de alto peso molecular em um solvente que pode ser

newtoniano ou não. No caso da polpa de açaí este solvente consiste em emulsão óleo-água, o que não se observa em outras frutas.

Todas as amostras de polpa de açaí apresentaram um comportamento pseudoplástico com uma pequena tensão residual (σ_0), que variou entre 1,02 e 4,89 Pa (Tabelas 5.2 a 5.6). Através da Figura 5.5, pode-se observar que com o aumento da adição de sacarose há um aumento da tensão de cisalhamento, ou ainda da viscosidade aparente, mas há um decréscimo da pseudoplasticidade.

Um estudo que avaliava o efeito da sacarose nas propriedades reológicas de emulsões de óleo de girassol-água constatou que a adição de sacarose melhora a estabilidade das emulsões (MASKAN & GÖGÜS, 2000). Esse fato pode ser observado através da migração das gotículas de óleo para o topo da emulsão devido a diferença de densidade. Após 24h de estocagem foram medidas as espessuras das camadas de óleo formadas, sendo de 0,3; 0,5; 1,5; 2,1 e 4,6cm para emulsões contendo 8, 6, 4, 2 e 0% de sacarose, respectivamente.

No caso da polpa de açaí, é possível que esse comportamento seja devido ao decréscimo da fração mássica de gordura com o aumento do conteúdo de sacarose. A sacarose por sua vez afeta a qualidade do solvente contribuindo para o aumento da viscosidade da fase aquosa. Por conseguinte, a fase lipídica é mais deformável que a não gordurosa a altas taxas de deformação e sistemas que tem a ausência de açúcar apresentam um comportamento pseudoplástico mais pronunciado em um dado volume de solução (BALTAVIAS *et al.*, 1999). Da mesma forma, um estudo em que se avaliou a dependência da concentração de óleo de soja no comportamento reológico de emulsões óleo-água, constatou que quanto maior a concentração de óleo, maior a tensão de cisalhamento para uma mesma taxa de deformação (GLADWELL *et al.*, 1985).

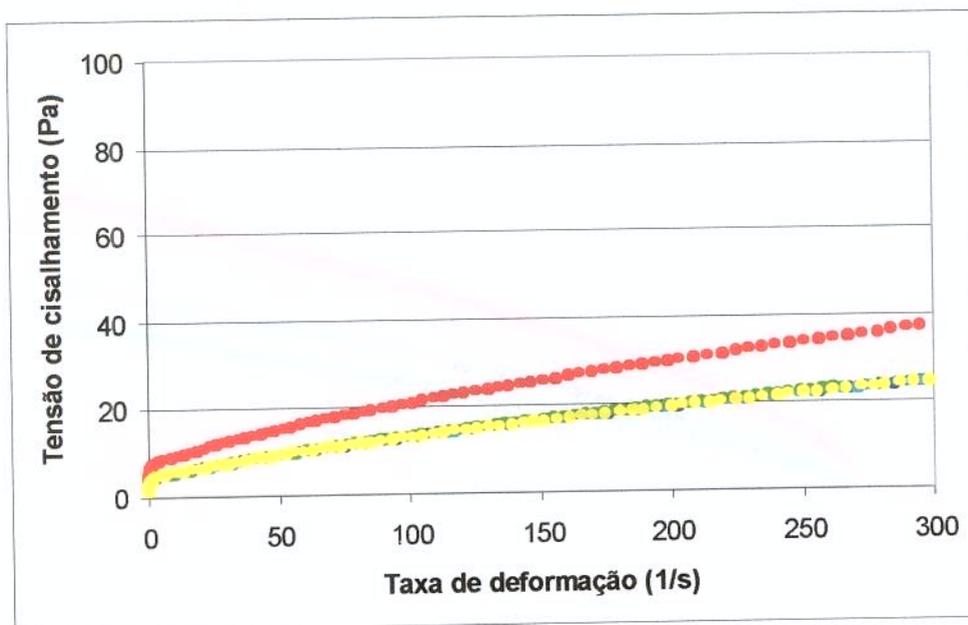


Figura 5.1: Efeito da estocagem no comportamento reológico da formulação B (25% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio). Dados experimentais: ●, 1º mês; ●, 2º mês; ●, 3º mês; ●, 4º mês; ●, 5º mês

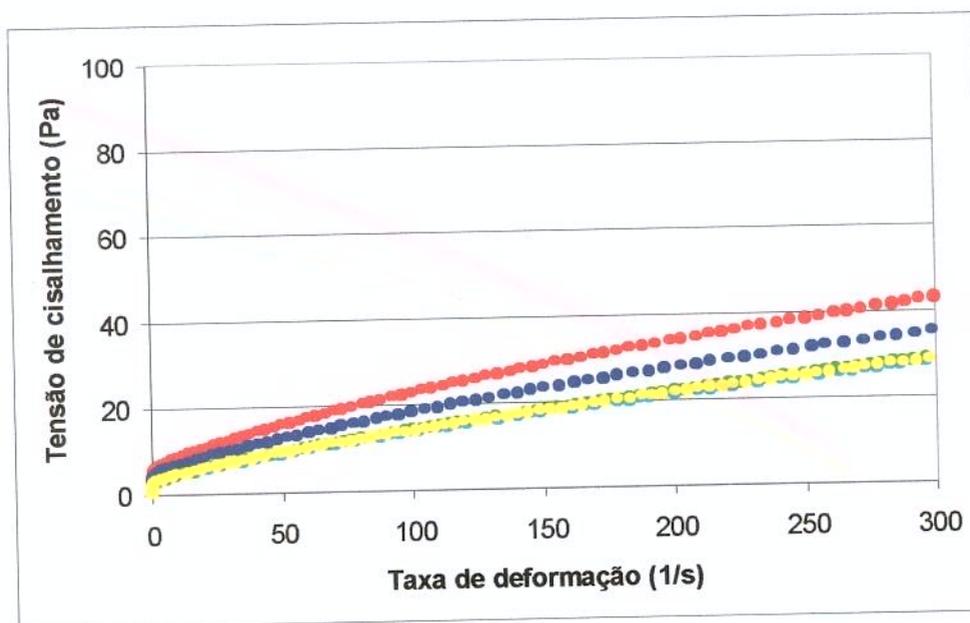


Figura 5.2: Efeito da estocagem no comportamento reológico da formulação C (35% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio). Dados experimentais: ●, 1º mês; ●, 2º mês; ●, 3º mês; ●, 4º mês; ●, 5º mês

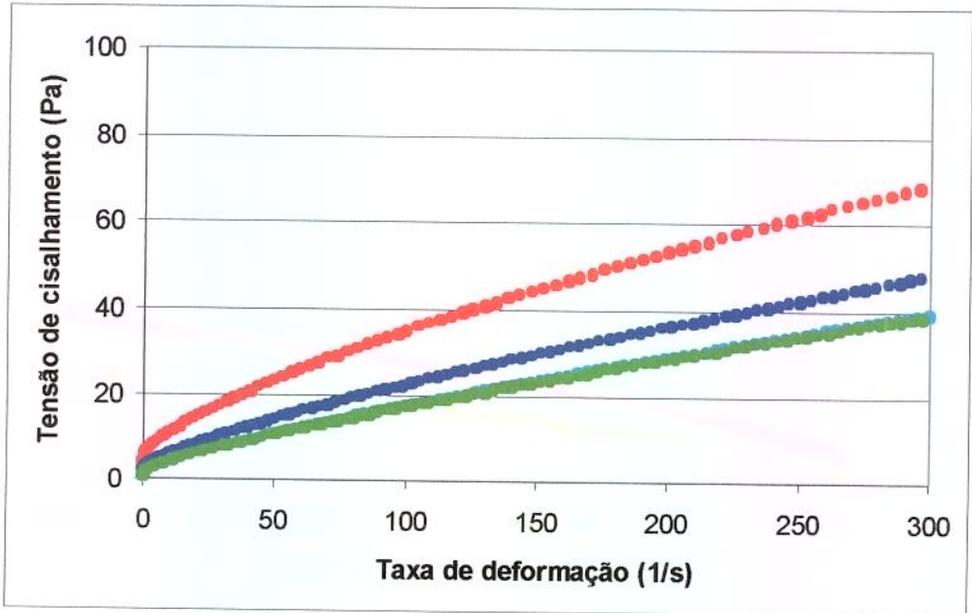


Figura 5.3: Efeito da estocagem no comportamento reológico da formulação D (45% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio). Dados experimentais: ●, 1º mês; ●, 2º mês; ●, 3º mês; ●, 4º mês; ●, 5º mês

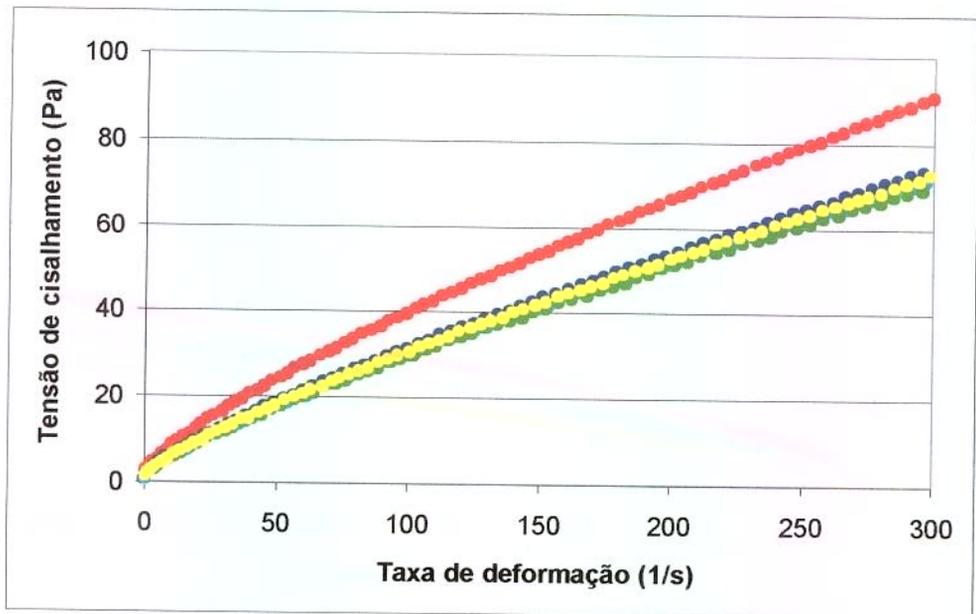


Figura 5.4: Efeito da estocagem no comportamento reológico da formulação E (55% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico; 0,2% de sorbato de potássio). Dados experimentais: ●, 1º mês; ●, 2º mês; ●, 3º mês; ●, 4º mês; ●, 5º mês

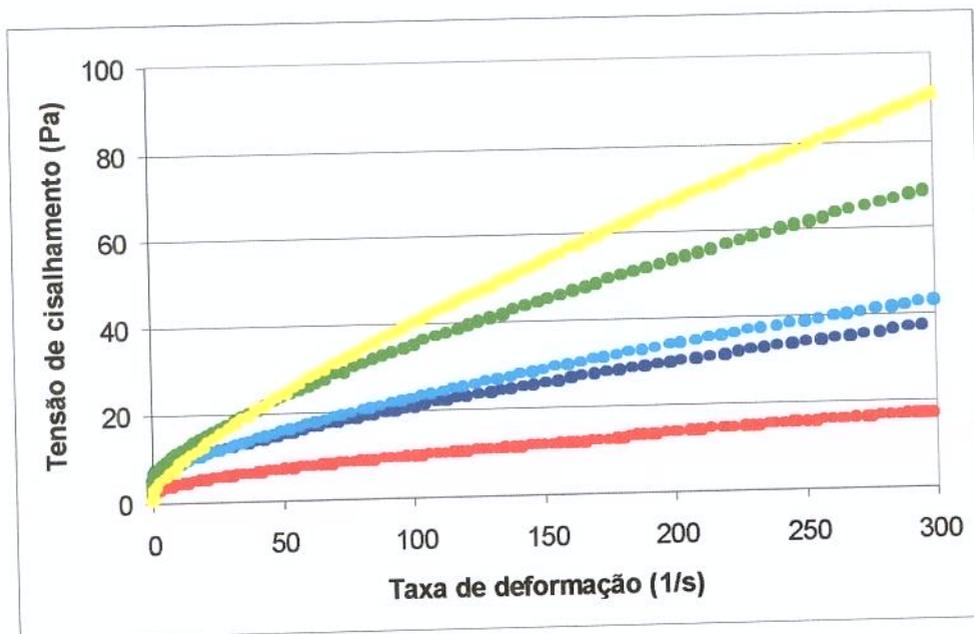


Figura 5.5: Efeito da adição de sacarose no comportamento reológico da polpa de açaí no 1º mês. Dados experimentais: ●, Polpa de açaí não tratada; ●, Formulação B; ●, Formulação C; ●, Formulação D; ●, Formulação E

5.3. CARACTERIZAÇÃO DO ESCOAMENTO EXPRESSO ATRAVÉS DE UM MODELO MATEMÁTICO.

Uma vez eliminada a possibilidade de existência de tixotropia, os dados obtidos à 25°C foram ajustados a diferentes modelos matemáticos, quais sejam: Lei da Potência, Casson, Plástico de Bingham e Herschel-Bulkley. Os valores dos parâmetros obtidos através da regressão não linear para as polpas, não tratada e tratadas (B, C, D e E) por métodos combinados durante o período de armazenamento de 5 meses encontram-se nas Tabelas 5.2 a 5.6.

Na Tabela 5.2 verifica-se os ajustes dos parâmetros de controle para os modelos de Lei da Potência, Casson, Bingham e Herschel-Bulkley para a polpa de açaí não tratada. Observados os valores de R^2 e χ^2 pode-se concluir que o melhor modelo de ajuste foi o de Herschel-Bulkley com valores de R^2 e χ^2 de 0,9970 e 0,0825, respectivamente. O baixo coeficiente de correlação (R^2) e o alto valor do qui-quadrado (χ^2) apresentado no ajuste dos

dados ao modelo de Bingham indicou que esse não é um modelo satisfatório para representar o comportamento reológico da polpa de açaí em uma faixa de taxa de deformação entre 0 e 300s⁻¹. O modelo Lei da Potência apresentou um valor de R² relativamente alto, porém um χ^2 também alto se comparado aos outros ajustes. Já o modelo de Casson mostrou o comportamento inverso, pois apesar de ter apresentado um valor de χ^2 baixo, o valor de R² foi também baixo em relação aos demais ajustes.

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros de acordo com os modelos Lei da Potência, Casson, Bingham e Herschel-Bulkley calculados para a polpa de açaí não tratada à 25°C

Modelo	Parâmetros				
Lei da Potência ($\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n$)	k (Pa.sⁿ) 2,21	n 0,38	R² 0,9829	χ^2 0,5331	
Casson ($\sigma^{0,5} = \sigma_{oc}^{0,5} + k_c \cdot \dot{\gamma}^{0,5}$)	σ_{oc} (Pa) 3,35	k_c (Pa.s^{0,5}) 0,16	R² 0,9907	χ^2 0,2902	
Bingham ($\sigma = \sigma_{oB} + \mu \cdot \dot{\gamma}$)	σ_{oB} (Pa) 4,99	μ (Pa.s) 0,06	R² 0,9501	χ^2 1,5519	
Herschel-Bulkley ($\sigma = \sigma_{oH} + k_H \cdot \dot{\gamma}^{n_H}$)	σ_{oH} (Pa) 2,47	k_H (Pa.sⁿ) 0,83	n 0,53	R² 0,9952	χ^2 0,1495

De uma forma geral, para todas as formulações, o modelo que apresentou os melhores valores para o coeficiente de correlação (R²) e para o qui-quadrado (χ^2) foi o de Herschel-Bulkley. Apesar do modelo de Casson também apresentar bons ajustes, do ponto de vista físico o modelo de Herschel-Bulkley é mais adequado uma vez que é capaz de avaliar o caráter plástico do produto através do índice de comportamento do fluido (n) (DURAN & COSTELL, 1982). À medida que a concentração de sacarose nas formulações aumentou, constatou-se que a tensão residual (σ_0) diminuiu e o índice de comportamento do fluido aumentou (n). Isto fez com que o modelo de Lei da Potência fosse ficando cada vez mais

adequado com o aumento do teor de sacarose. Porém apesar dos bons ajustes observados para as formulações D e E, o modelo de Herschel-Bulkley continuou sendo o mais apropriado, de acordo com o índice de correlação. Este último modelo é comumente encontrado na literatura no ajuste de dados reológicos experimentais de polpas e purês de frutas (GUERRERO & ALZAMORA, 1998; GUERRERO *et al.*, 1997; GUERRERO & ALZAMORA, 1997; DURAN & COSTELL, 1982).

No caso da polpa de açaí não tratada, das formulações B, C e D , nas quais houve grande diferença entre o ajuste ao modelo Lei da Potência e Herschel-Bulkley, os altos valores do índice de consistência obtidos aplicando a Lei da Potência, podem indicar que a energia inicial necessária para romper a estrutura ficou incluída em um só termo (DURAN & COSTELL, 1982).

Tabela 5.3: Valores dos parâmetros de acordo com os modelos Lei da Potência, Casson, Bingham e Herschel-Bulkley calculados para a formulação B durante os 5 meses de estocagem

Modelo/ tempo (mês)	Parâmetros				
Lei da Potência ($\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n$)					
	k (Pa.sⁿ)	n	R²	χ^2	
1º	2,45	0,47	0,9792	2,4703	
2º	1,05	0,55	0,9869	0,8340	
3º	1,09	0,54	0,9857	0,8068	
4º	1,27	0,51	0,9812	0,7771	
5º	1,14	0,53	0,9847	0,8785	
Casson ($\sigma^{0,5} = \sigma_{oc}^{0,5} + k_c \cdot \dot{\gamma}^{0,5}$)					
	σ_{oc} (Pa)	k_c (Pa.s^{0,5})	R²	χ^2	
1º	5,19	0,22	0,9978	0,2662	
2º	2,75	0,19	0,9991	0,0561	
3º	2,65	0,19	0,9988	0,0679	
4º	2,51	0,20	0,9979	0,0872	
5º	2,71	0,19	0,9985	0,0841	
Bingham ($\sigma = \sigma_{oB} + \mu \cdot \dot{\gamma}$)					
	σ_{oB} (Pa)	μ (Pa.s)	R²	χ^2	
1º	8,60	0,10	0,9703	3,5388	
2º	5,12	0,06	0,9809	1,2182	
3º	4,83	0,07	0,9791	1,1760	
4º	4,33	0,08	0,9678	1,0376	
5º	4,83	0,07	0,9774	1,2946	
Herschel-Bulkley ($\sigma = \sigma_{oH} + k_H \cdot \dot{\gamma}^{n_H}$)					
	σ_{oH} (Pa)	k_H (Pa.sⁿ)	n	R²	χ^2
1º	4,89	0,79	0,64	0,9985	0,1806
2º	2,82	0,39	0,70	0,9991	0,0547
3º	2,66	0,41	0,70	0,9987	0,0719
4º	2,46	0,47	0,68	0,9977	0,0972
5º	2,66	0,43	0,69	0,9984	0,0928

Tabela 5.4: Valores dos parâmetros de acordo com os modelos Lei da Potência, Casson, Bingham e Herschel-Bulkley calculados para a formulação C durante os 5 meses de estocagem

Modelo/ tempo (mês)		Parâmetros			
Lei da Potência ($\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n$)					
		k (Pa.sⁿ)	n	R²	χ^2
1º		1,86	0,55	0,9915	1,5747
2º		1,22	0,59	0,9943	1,0521
3º		0,75	0,63	0,9955	0,3359
4º		0,81	0,62	0,9948	0,3673
5º		0,79	0,62	0,9949	0,4056
Casson ($\sigma^{0,5} = \sigma_{oc}^{0,5} + k_c \cdot \dot{\gamma}^{0,5}$)					
	σ_{oc} (Pa)	k_c (Pa.s^{0,5})		R²	χ^2
1º	4,48	0,26		0,9979	0,3924
2º	3,68	0,23		0,9985	0,2760
3º	1,90	0,23		0,9992	0,0593
4º	1,90	0,23		0,9990	0,0674
5º	1,96	0,23		0,9987	0,1014
Bingham ($\sigma = \sigma_{oB} + \mu \cdot \dot{\gamma}$)					
	σ_{oB} (Pa)	μ (Pa.s)		R²	χ^2
1º	8,30	0,12		0,9744	4,7372
2º	7,37	0,09		0,9796	3,7609
3º	4,17	0,08		0,9852	1,1153
4º	4,04	0,88		0,9838	1,1433
5º	4,13	0,08		0,9827	1,3905
Herschel-Bulkley ($\sigma = \sigma_{oH} + k_H \cdot \dot{\gamma}^{n_H}$)					
	σ_{oH} (Pa)	k_H (Pa.sⁿ)	n	R²	χ^2
1º	3,76	0,89	0,66	0,9992	0,1461
2º	3,13	0,62	0,69	0,9995	0,0903
3º	1,79	0,41	0,73	0,9996	0,0292
4º	1,76	0,44	0,72	0,9993	0,0477
5º	1,73	0,45	0,72	0,9991	0,0737

Tabela 5.5: Valores dos parâmetros de acordo com os modelos Lei da Potência, Casson, Bingham e Herschel-Bulkley calculados para a formulação D durante os 5 meses de estocagem

Modelo/ tempo (mês)		Parâmetros			
Lei da Potência ($\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n$)					
		k (Pa.sⁿ)	n	R²	χ^2
1º		2,19	0,60	0,9970	1,6466
2º		1,03	0,67	0,9984	0,3311
3º		0,65	0,72	0,9991	0,1168
4º		0,64	0,72	0,9990	0,1278
5º		0,61	0,72	0,9991	0,1679
Casson ($\sigma^{0,5} = \sigma_{oc}^{0,5} + k_c \cdot \dot{\gamma}^{0,5}$)					
	σ_{oc} (Pa)	k_c (Pa.s^{0,5})		R²	χ^2
1º	5,64	0,34		0,9973	1,4830
2º	2,44	0,31		0,9989	0,2233
3º	1,41	0,29		0,9992	0,1045
4º	1,42	0,29		0,9992	0,0956
5º	1,62	0,28		0,9993	0,1274
Bingham ($\sigma = \sigma_{oB} + \mu \cdot \dot{\gamma}$)					
	σ_{oB} (Pa)	μ (Pa.s)		R²	χ^2
1º	11,59	0,19		0,9768	12,9242
2º	6,03	0,15		0,9871	2,6570
3º	3,97	0,12		0,9905	1,2518
4º	3,97	0,12		0,9907	1,2278
5º	4,62	0,11		0,9912	1,6573
Herschel-Bulkley ($\sigma = \sigma_{oH} + k_H \cdot \dot{\gamma}^{n_H}$)					
	σ_{oH} (Pa)	k_H (Pa.sⁿ)	n	R²	χ^2
1º	3,72	1,40	0,67	0,9995	0,2667
2º	1,94	0,69	0,73	0,9999	0,0245
3º	1,12	0,48	0,77	0,9999	0,0132
4º	1,16	0,46	0,77	0,9999	0,0150
5º	1,34	0,44	0,77	0,9999	0,0184

Tabela 5.6: Valores dos parâmetros de acordo com os modelos Lei da Potência, Casson, Bingham e Herschel-Bulkley calculados para a formulação E durante os 5 meses de estocagem

Modelo/ tempo (mês)		Parâmetros			
Lei da Potência ($\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n$)					
		k (Pa.sⁿ)	n	R²	χ^2
1º		1,28	0,75	0,9998	0,2036
2º		0,84	0,79	0,9998	0,1448
3º		0,77	0,79	0,9998	0,0851
4º		0,76	0,79	0,9998	0,0954
5º		0,77	0,79	0,9998	0,1162
Casson ($\sigma^{0,5} = \sigma_{oc}^{0,5} + k_c \cdot \dot{\gamma}^{0,5}$)					
	σ_{oc} (Pa)	k_c (Pa.s^{0,5})		R²	χ^2
1º	2,87	0,45		0,9989	0,9559
2º	2,04	0,41		0,9993	0,5620
3º	1,61	0,41		0,9993	0,3796
4º	1,88	0,40		0,9993	0,5687
5º	1,71	0,41		0,9994	0,3860
Bingham ($\sigma = \sigma_{oB} + \mu \cdot \dot{\gamma}$)					
	σ_{oB} (Pa)	μ (Pa.s)		R²	χ^2
1º	8,93	0,28		0,9913	7,4490
2º	7,47	0,22		0,9943	4,8574
3º	6,19	0,22		0,9949	3,0833
4º	7,25	0,21		0,9947	4,3421
5º	6,58	0,22		0,9950	3,3873
Herschel-Bulkley ($\sigma = \sigma_{oH} + k_H \cdot \dot{\gamma}^{n_H}$)					
	σ_{oH} (Pa)	k_H (Pa.sⁿ)	n	R²	X²
1º	1,52	1,09	0,77	0,9999	0,0269
2º	1,27	0,72	0,81	0,9999	0,0249
3º	1,02	0,67	0,81	0,9999	0,0148
4º	1,09	0,66	0,81	0,9999	0,0148
5º	1,20	0,66	0,82	0,9999	0,0173

5.4. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

O efeito inicial do aumento dos sólidos solúveis através da adição de sacarose foi o decréscimo no índice de consistência (1º mês). Porém, à medida que ocorria a hidrólise da sacarose, o índice de consistência (k) decresceu até alcançar o equilíbrio que correspondeu

ao final da reação. Com isso, observou-se que nas formulações B e C a sacarose foi completamente hidrolisada (Figura 4.2), o valor do índice de consistência atingiu um valor constante em torno de 0,40 Pa.sⁿ. Levando em consideração todo o período de estocagem, pode ser visto nas Tabelas 5.2 a 5.6 que o índice de consistência (k) variou desde 0,39 a 1,40 Pa.sⁿ.

Os valores do índice de comportamento do fluido (n) para a polpa de açaí com diferentes tratamentos variaram numa faixa entre 0,53 e 0,82. Neste caso o valor de n aumentou tanto com a adição de sacarose, como com o tempo de armazenamento. Esse aumento no valor de n pode estar associado a um aumento da mobilidade molecular do solvente com a adição de sacarose, ou ainda à formação de açúcares de menor peso molecular durante o armazenamento, proporcionando uma aproximação da polpa ao comportamento Newtoniano.

Os valores de σ_0 para as polpas de açaí variaram numa faixa de 1,02 a 4,89Pa. Dados reportados na literatura por GUERRERO & ALZAMORA (1998), em um estudo com polpas de frutas tratadas por métodos combinados, permitiram a comparação dos dados para polpas de açaí com as polpas de pêssego (2,9 a 4,1Pa), onde ambos apresentam uma resistência similar à ruptura inicial da estrutura. Essa resistência no entanto é pequena se comparada às polpas de mamão (5,42 a 28,5Pa) e manga (9,5 a 14,1Pa).

Durante o período de estocagem a sacarose foi hidrolisada (Figura 4.2) dando lugar a açúcares de menor peso molecular, glucose e frutose, que são melhores plasticizantes que a sacarose. Com isso, macromoléculas (como a pectina por exemplo) ficam com uma maior mobilidade molecular e portanto conferem à polpa uma menor resistência ao escoamento. Esse efeito pode ser claramente observado através do acréscimo no valor de n e no decréscimo de σ_0 e k ao longo do tempo de estocagem.

O efeito do conteúdo de sólidos solúveis no índice de consistência foi avaliado no primeiro mês, logo após a adição da sacarose. Um modelo exponencial (Equação 3.8) proposto para

uma grande variedade de alimentos, e usado por GUERRERO & ALZAMORA (1998) em purê de pêssego, foi empregado na tentativa de ajustar os dados para a polpa de açaí. Porém os resultados obtidos ($k_{\infty}^c = 0,06 \pm 0,16 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$; $B^c = 0,012 \pm 0,0006 \text{ }^\circ\text{Brix}^{-1}$) para a polpa de açaí não foram satisfatórios, apresentando um coeficiente de correlação de 0,64. Assim, conclui-se que esse modelo exponencial não representou um bom ajuste na avaliação do efeito do conteúdo de sólidos solúveis no comportamento reológico da polpa de açaí.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DO ESCOAMENTO EXPRESSO ATRAVÉS DE UM MODELO ESTRUTURAL

A aplicação do modelo estrutural de Michaels & Bolger, na polpa não tratada e nas formulações B, C, D e E, gerou os parâmetros apresentados na Tabela 5.7. Esse modelo já foi utilizado para a caracterização de diferentes polpas de frutas, como abacate e banana (DURAN & COSTELL, 1981; GUERRERO *et al*, 1997), que também mostram tensão de cisalhamento inicial (σ_0).

Os gráficos de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação (Figura 5.5) mostram que à médias taxas de deformação (entre 100 e 200s^{-1}) os reogramas passam a ter um comportamento mais linear. Já à taxas de deformação mais altas (em torno de 200 e 300s^{-1}) os reogramas apresentam comportamento linear, e o escoamento da polpa passa a ser como de um fluido newtoniano.

Tabela 5.7: Valores dos parâmetros do modelo de Michaels & Bolger obtidos para as polpas de açaí não tratada e tratadas

Tempo (mês)	Parâmetros			
	σ_{oH} (Pa)	σ_{oB} (Pa)	η_{∞} (Pa.s)	R^2
Polpa não tratada				
	1,52	6,69	0,019	0,9989
Formulação B				
1°	4,89	15,29	0,041	0,9993
2°	2,82	8,60	0,034	0,9997
3°	2,66	8,38	0,034	0,9998
4°	2,46	7,75	0,037	0,9994
5°	2,66	8,37	0,034	0,9998
Formulação C				
1°	3,76	15,53	0,056	0,9998
2°	3,13	13,10	0,047	0,9991
3°	1,79	7,64	0,048	0,9998
4°	1,76	7,50	0,051	0,9996
5°	1,73	7,75	0,047	0,9994
Formulação D				
1°	3,72	23,46	0,097	0,9994
2°	1,94	11,89	0,087	0,9998
3°	1,12	8,06	0,079	0,9998
4°	1,16	8,05	0,078	0,9997
5°	1,34	8,81	0,072	0,9997
Formulação E				
1°	1,52	19,86	0,179	0,9996
2°	1,27	14,92	0,158	0,9997
3°	1,02	12,76	0,158	0,9998
4°	1,09	14,24	0,150	0,9996
5°	1,20	13,00	0,157	0,9997

Neste modelo, a resitência inicial (σ_{oH}) é obtida através do ajuste do modelo de Herschel-Bulkley. Dos dados apresentados pela Tabela 5.7 foi possível concluir que a formulação B foi a que apresentou maior resistência inicial (σ_{oH}). A pseudoplasticidade do modelo de Michaels & Bolger é dada pelo parâmetro σ_{oB} obtido pelo ajuste do modelo de Bingham em taxas de deformação em torno de $200s^{-1}$. Com isso a polpa que apresentou a maior pseudoplasticidade foi a formulação D no primeiro mês, porém numa análise geral, a formulação E apresentou uma maior pseudoplasticidade ao longo do período de estocagem.

A altas taxas de deformação, acima do valor crítico, já na Segunda zona newtoniana, todos os agregados que formam a estrutura já se romperam e o comportamento reológico é função do escoamento viscoso reologicamente representado através de η_{∞} . Apesar desse modelo não reproduzir os resultados dos modelos tradicionais, ele permite uma breve abordagem do comportamento estrutural do produto. A formulação E foi a que apresentou o maior valor de η_{∞} , indicando que possui uma maior resistência ao escoamento viscoso, uma vez que a estrutura tenha sido destruída. De uma forma geral constatou-se que o aumento do valor de η_{∞} está diretamente ligada à adição de sacarose, isto é, a medida que sacarose foi adicionada, aumentou a resistência da polpa de açaí ao escoamento viscoso, tanto antes quanto depois de rompida a estrutura.

5.6. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A POLPA DE AÇAÍ NÃO TRATADA

5.6.1. ANÁLISE GERAL DOS REOGRAMAS

O efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de açaí foi avaliado através de ensaios reológicos em cinco temperaturas distintas: 10, 25, 40, 55 e 70°C. Este intervalo de temperaturas corresponde ao que é comumente aplicado em processos, que envolvem polpas de frutas na indústria de alimentos.

A Figuras 5.6 a 5.10 apresentam as curvas de tensão de cisalhamento (σ) *versus* taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) para a polpa de açaí à diferentes temperaturas.

Na Figura 5.6 observa-se um aumento da viscosidade com o tempo de cisalhamento. Esse comportamento é conhecido como antitixotropia ou reopexia. A reopexia aparece em situações específicas onde ocorre uma agregação temporária de partículas, durante o cisalhamento devido a colisões entre as mesmas. Nesse caso as ligações formadas são fracas e ao cessar o cisalhamento, essas estruturas vão sendo lentamente rompidas pela ação constante do movimento Browniano (BARNES, 1997).

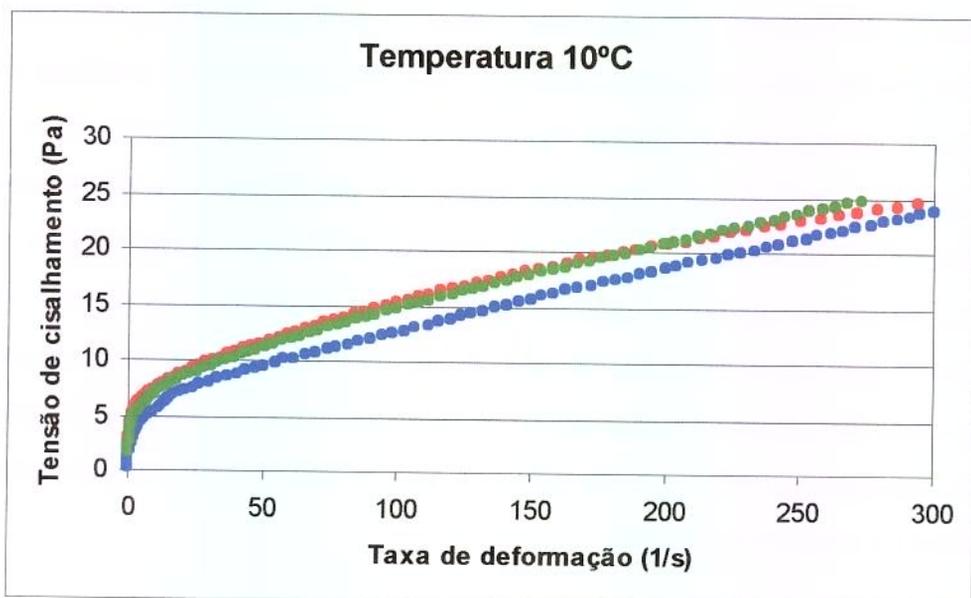


Figura 5.6: Reograma da polpa de açaí à 10°C. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

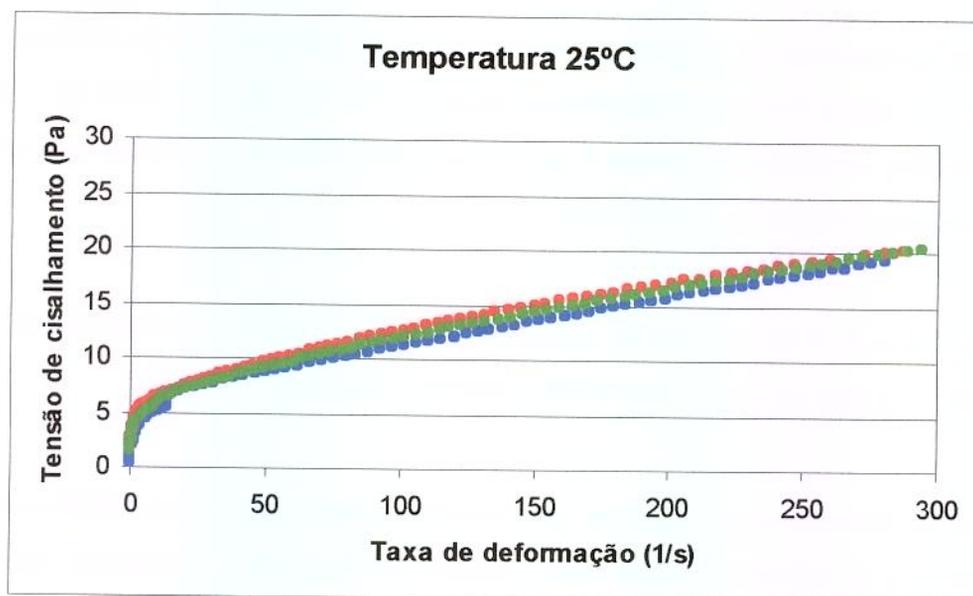


Figura 5.7: Reograma da polpa de açaí à 25°C. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

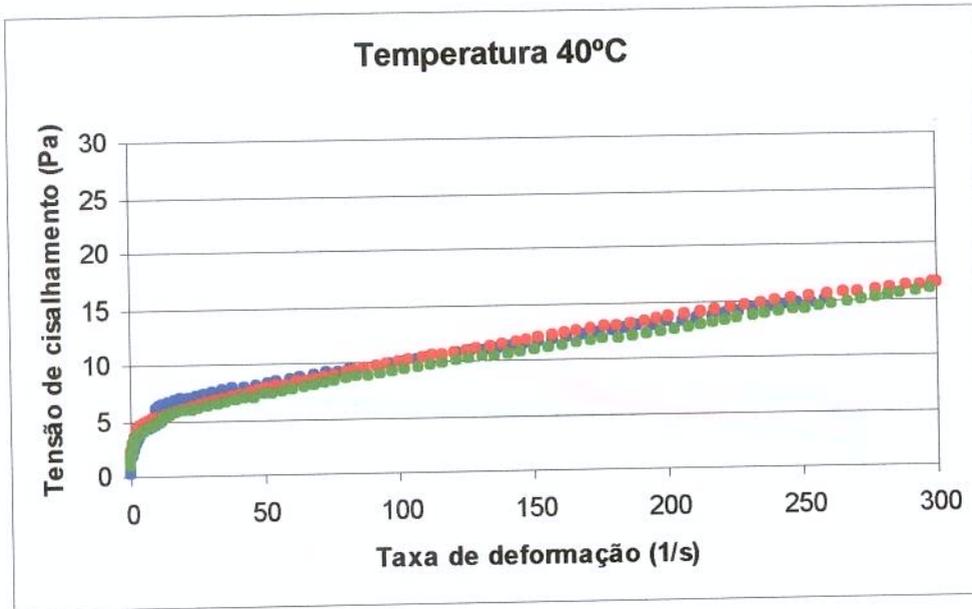


Figura 5.8: Reograma da polpa de açaí à 40°C. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

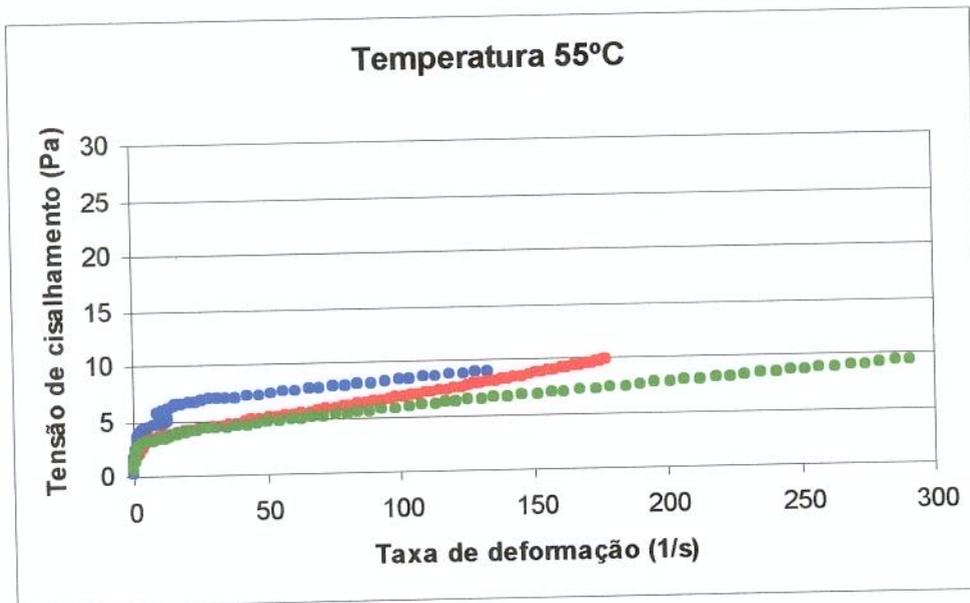


Figura 5.9: Reograma da polpa de açaí à 55°C. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

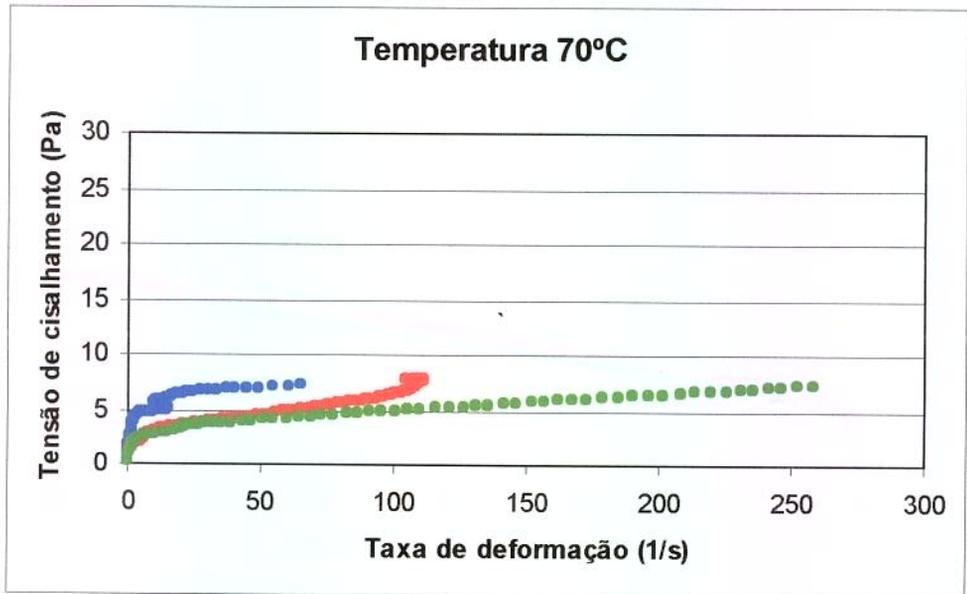


Figura 5.10: Reograma da polpa de açaí à 70°C. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam o comportamento reológico da polpa nas temperaturas de 25 e 40°C e, nessas situações apresentam propriedades reológicas não dependentes do tempo de cisalhamento.

Já nas Figuras 5.9 e 5.10 a polpa de açaí passa a apresentar um comportamento tixotrópico. A tixotropia na realidade pode ocorrer em qualquer líquido estruturado, pois esta reflete simplesmente o tempo necessário para que ocorra uma mudança no estado da microestrutura, de escoamento para repouso ou vice-versa. Essa mudança no estado da microestrutura do escoamento é caracterizado pela competição entre a ruptura da estrutura devido às tensões de escoamento; a agregação de partículas devido a colisões durante o escoamento e ao movimento Browniano (BARNES, 1997). No caso da polpa de açaí foi possível observar que com o aumento da temperatura, e conseqüentemente o aumento da contribuição ao movimento Browniano, a polpa deixou de comportar-se como um fluido reopético para passar a ter características tixotrópicas. Desta maneira, o comportamento anti-tixotrópico (ou reopético) pode ser atribuído à agregação de partículas devido às

colisões que é maior que a ruptura acusada pelo movimento Browniano, à baixas temperaturas.

Uma outra abordagem deste fenômeno surge com o aparecimento de um comportamento que aparentemente está associado à tixotropia, mas que na verdade nada mais é que o início da manifestação do escorregamento dinâmico. Isto porque a formação de uma camada, junto à geometria que é responsável pelo escorregamento, requer um tempo para acontecer, pois as partículas formadoras da fase dispersa encontram-se deslocando no sentido contrário ao da parede. Assim, pode-se sugerir que o que era comumente interpretado como tixotropia é de fato uma lenta formação da camada de escorregamento (BARNES, 1995).

Analisando os reogramas somente depois de atingido o estado estacionário (Figura 5.11) foi possível avaliar o comportamento da polpa de açaí com a variação da temperatura. A pseudoplasticidade da polpa em todas as temperaturas pode ser caracterizada através da inclinação das curvas de escoamento, que diminuíram com o aumento da taxa de deformação. Ainda no mesmo gráfico, observa-se que para uma taxa de deformação fixa, a tensão de cisalhamento diminui à medida que aumenta a temperatura. Esse comportamento é comum em sucos e polpas de frutas, uma vez que a maioria desses produtos apresenta-se na forma de sólidos dispersos em meio líquido e um aumento na temperatura causa uma diminuição da viscosidade da fase fluida, aumentando a mobilidade das partículas em suspensão, diminuindo conseqüentemente a viscosidade desses produtos (PELEGRINI, 1999).

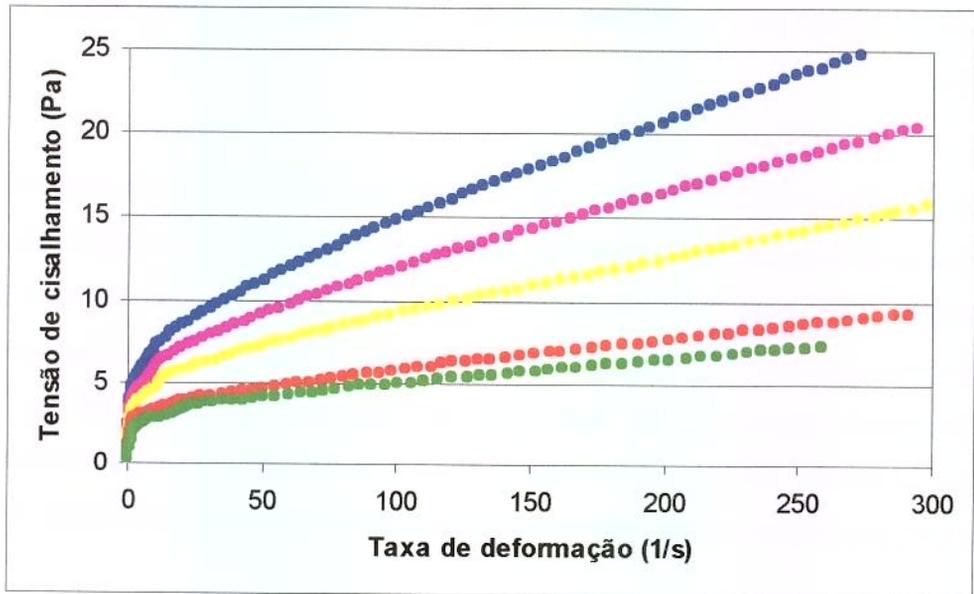


Figura 5.11: Gráficos (subida 2) de tensão de cisalhamento (σ) \times taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) para a polpa de açaí a 5 diferentes temperaturas. Dados: \bullet , 10°C; \bullet , 25°C; \bullet , 40°C; \bullet , 55°C; \bullet , 70°C

Nas Figuras 5.6 e 5.10 é possível observar que para tensões de cisalhamento abaixo de 7,0Pa e taxas de deformação inferiores a $20s^{-1}$, o comportamento reológico da polpa de açaí mostra uma mudança súbita na viscosidade do produto, possivelmente com a geometria associada ao efeito do escorregamento da polpa na região de interface com a geometria.

A caracterização do escorregamento se dá pela separação das fases dispersa e contínua em sistemas líquidos bifásicos (ou multifásicos) quando submetidos ao escoamento. Esse fenômeno é causado por forças estéricas, fluidodinâmicas, viscoelásticas, químicas e gravitacionais que atuam diretamente na fase dispersa, na região imediatamente adjacente aos limites do sólidos (p. ex. geometrias de medida). Conseqüentemente, esta fase tenderá a se distanciar da superfície da geometria e aparecerá uma camada próxima à superfície formada apenas pela fase contínua, normalmente de baixa viscosidade. Esta, por sua vez, facilita o escoamento do fluido causando um efeito de lubrificação, que irá evidenciar o efeito do escorregamento. No entanto, quanto mais concentrado o sistema mais fina é a camada formada devido a grande força osmótica contrária presente (BARNES, 1995).

Várias são as situações no qual o efeito do escorregamento é favorecido. No caso da polpa de açaí pode-se reunir um conjunto de possíveis causas do surgimento desse fenômeno. Em primeiro lugar está a presença de partículas grandes, como as pectinas provenientes da parede celular, formando a fase dispersa e que com o aumento da velocidade se afastam da geometria. Além disso, a fase lipídica de menor densidade forma uma camada junto à parede da geometria que também irá favorecer o escorregamento a altas deformações.

Contudo existem situações em que se torna necessário apenas caracterizar o efeito do escorregamento, e não necessariamente eliminá-lo. Isto porque esse mesmo efeito observado em reômetros pode ser reproduzido em tubulações lisas, nas quais torna-se inviável eliminá-lo.

A eliminação do escorregamento pode ser feito alterando a natureza da parede do sólido através da utilização de paredes rugosas ou serrilhadas. No caso do uso da geometria de cilindros concêntricos, como neste trabalho, qualquer força em direção ao raio externo, bem como a ruptura da emulsão na parede interna do cilindro tende a pressionar a fase dispersa mais fortemente contra o cilindro externo, a qual em alguma extensão irá se sobrepor ao efeito de ruptura da emulsão presente nessa superfície. Por esse motivo, nesse caso basta eliminar o escorregamento ocorrido na superfície do cilindro interno (BARNES, 1995).

Uma outra forma de se estudar o comportamento de produtos que mostram escorregamento é através de ensaios reológicos extensionais. Nesse tipo de ensaio, é conveniente que se elimine as forças tangenciais uma vez que se avalia o comportamento do fluido considerando apenas a atuação de uma força normal. Com isso, a lubrificação das paredes causadas pelo escorregamento pode até favorecer a obtenção dos dados.

O fenômeno do escorregamento pode ser melhor identificado no início dos ensaios reológicos, quando ainda não se estabeleceu um estado estacionário. As Figuras 5.12 e 5.13 mostram mais claramente a região onde surge o escorregamento através dos gráficos log-log de viscosidade (Pa.s) *versus* tensão de cisalhamento (Pa) e tensão de cisalhamento (Pa) *versus* taxa de deformação (s^{-1}), respectivamente. Na Figura 5.12, o comportamento

apresentado abaixo de 2,0Pa pode ser explicado pela tensão interfacial inicial entre as moléculas formando a estrutura que diminui a medida que o rompimento passa a ser favorecido pelo cisalhamento.

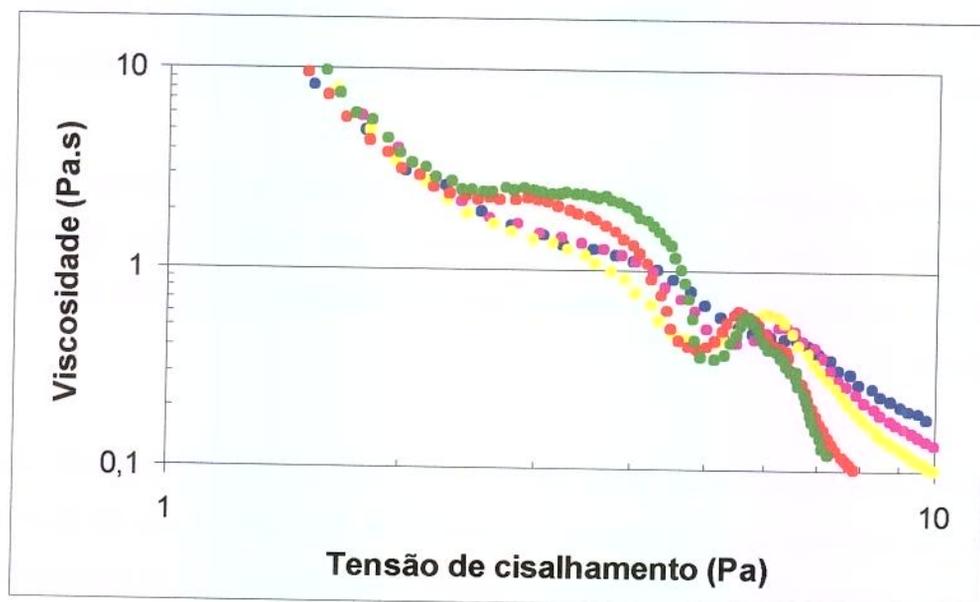


Figura 5.12: Gráficos (subida 1) log-log de viscosidade (η) \times tensão de cisalhamento (σ) para a polpa de açaí a 5 diferentes temperaturas. Dados: \bullet , 10°C; \bullet , 25°C; \bullet , 40°C; \bullet , 55°C; \bullet , 70°C

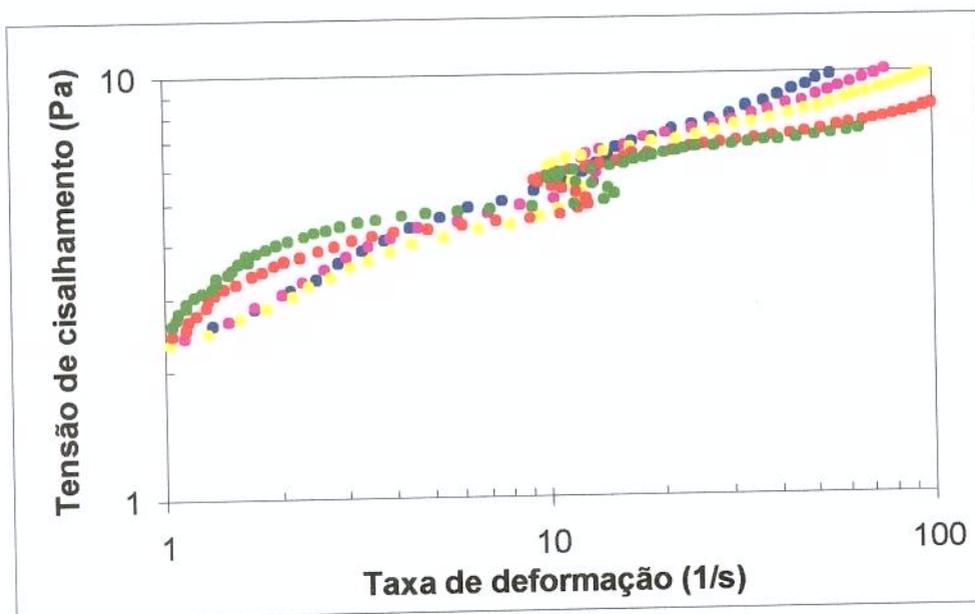


Figura 5.13: Gráficos (subida 1) log-log de tensão de cisalhamento (σ) \times taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) para a polpa de açaí a 5 diferentes temperaturas. Dados:
 •, 10°C; •, 25°C; •, 40°C; •, 55°C; •, 70°C

Ainda em casos onde há escorregamento, é possível observar a presença inesperada de um platô Newtoniano a baixas taxas de deformação, às vezes com uma pseudo tensão residual, seguida de uma quebra na curva do escoamento caracterizada pelo decréscimo da viscosidade aparente do fluido (BARNES, 1995). Esse mesmo comportamento pode ser observado na polpa de açaí, sendo mais pronunciado com o aumento da temperatura (Figura 5.13).

Um estudo do escorregamento usando ensaios estacionários e oscilatórios foi feito em emulsões (PAL, 2000). As emulsões estudadas foram concentrados de óleo em água (O/W) (49,4; 69,5% v/v de emulsão O/W preparada a partir de 30,1% p/p de solução de Triton X-100 como fase contínua; e 77,4% v/v de emulsão O/W preparada a partir de 2,1% p/p de solução de Triton X-100 como fase contínua) e água em óleo (W/O) (30,3% p/p de solução de Embisorb 2500 em óleo mineral). Foram usadas três geometrias distintas (geometria lisa cone/placa 1/40 e 4/40, e placas paralelas rugosas com 1mm de distância entre as placas) e os dados foram comparados entre si. Usando um reômetro de tensão controlada (Bohlin

CS-50), os dados coletados a uma alta taxa de tensão de cisalhamento ($\sigma \geq 20\text{Pa}$) não foram função das geometrias utilizadas. Porém, a baixas tensões ($\sigma < 20\text{Pa}$), as viscosidades medidas com as geometrias cone-placa apresentaram valores bem mais baixos que usando a geometria de placas paralelas, devido ao escorregamento ocorrido na interface fluido/parede. Os gráficos de viscosidade *versus* tensão de cisalhamento obtidos com o uso das geometrias cone-placa mostraram uma súbita quebra na curva de escoamento, quando a tensão de cisalhamento decresce abaixo de certos valores.

5.6.2. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VISCOSIDADE APARENTE

Uma vez caracterizado o escorregamento torna-se fundamental o estudo do efeito da temperatura nas propriedades de transporte da polpa de açaí para compreensão e dimensionamento de equipamentos e processos.

Através do ajuste não linear dos dados de viscosidade aparente (η_{ap}) ao modelo de Arrhenius (Tabela 5.8) determinou-se os valores de energia de ativação (E_{at}) e do parâmetro (A) para a polpa de açaí não tratada na faixa de temperatura de 10 a 70°C.

Tabela 5.8: Parâmetros da equação de Arrhenius relacionados à viscosidade aparente calculada em diferentes taxas de deformação

$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	E_{at} (kcal/gmol)	A (Pa.s)	R^2
1	2,966	0,02126	0,951
50	2,986	0,00113	0,977
100	3,321	0,00040	0,964
150	3,507	0,00024	0,969
200	3,639	0,00017	0,971
250	3,626	0,00016	0,905

Estes resultados mostram que a medida que a taxa de deformação aumenta, a dependência da viscosidade com a temperatura também aumenta.

6. CONCLUSÕES

A polpa de açaí tratada por métodos combinados apresenta potencial de aplicação em indústrias de alimentos.

O tratamento térmico de 70°C por 3 minutos reduziu a atividade enzimática da peroxidase em 9,2%.

A atividade de água não foi afetada pela adição de ácido cítrico. A adição individual de sorbato de potássio à polpa conferiu um ligeiro aumento no pH do produto final, sem alteração da atividade de água.

Ao longo do tempo de estocagem a redução da atividade de água pode ser atribuída à hidrólise da sacarose, favorecida pelo meio ácido.

O pH, °Brix, teor de açúcares totais e acidez total das polpas tratadas permaneceram estáveis durante o período de estocagem, garantindo as condições de controle inicialmente propostas.

Através da caracterização morfológica e tintorial das colônias de microorganismos isolados das polpas sob análise concluiu-se que a maioria é do gênero *Bacillus*. A ausência de bactérias Gram negativas bem como a redução do número de microorganismos totais pode ser atribuída ao tratamento térmico brando aplicado à polpa. A ausência de *Salmonella* em 25g garantiu que não houve contaminação por essa espécie durante a manipulação.

Todos os parâmetros de cor apresentaram diferenças significativas quando avaliados em relação aos tratamentos e aos meses de estocagem. A formulação B foi a que menos sofreu alteração no parâmetro L* referente à luminosidade, quando submetida ao tratamento. O parâmetro a* sofreu um decréscimo no seu valor, sendo novamente a formulação B a

menos afetada. A formulação C foi a que menos se diferenciou da polpa não tratada no parâmetro b^* ao longo do período de estocagem.

O comportamento reológico de todas as polpas, tratada e não tratada, foi pseudoplástico à 25°C com uma pequena tensão residual ($1,02 \leq \sigma_0 \leq 4,89\text{Pa}$). A adição de sacarose à polpa provocou um acréscimo na tensão de cisalhamento, e a aproximação do comportamento reológico da polpa ao de um fluido newtoniano.

O modelo de Herschel-Bulkley forneceu os melhores parâmetros de controle de ajuste na faixa de temperatura estudada. O índice de consistência (k) variou desde 0,39 até 1,40 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$. O índice de comportamento (n) de 0,53 a 0,82.

O acréscimo no valor de n e decréscimo nos valores de k e σ_0 observados durante o armazenamento da polpa indicaram a obtenção de uma polpa com uma menor resistência ao escoamento.

O comportamento da polpa de açaí não tratada por métodos combinados às diferentes temperaturas foi anti-tixotrópico à 10°C, sem dependência com o tempo à 25 e 40°C e tixotrópico à 55 e 70°C.

O aparecimento da repentina mudança na viscosidade do produto a tensões de cisalhamento abaixo de 7,0Pa (efeito do escorregamento) pode ser justificada pela grande quantidade de moléculas dispersas associada à parede lisa e ao tamanho da geometria que causou um efeito sinérgico de distanciamento da fase dispersa dos limites da geometria.

De uma forma geral a formulação B foi a que melhor atendeu aos objetivos propostos pelo trabalho, sendo estável microbiologicamente durante os 5 meses de armazenamento e mais próxima da polpa *in natura*.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo de identificação da flora microbiológica, afim de verificar a necessidade dos obstáculos a serem utilizados no tratamento por métodos combinados;

Planejamento experimental tomando as adições de sacarose, de ácido cítrico, de sorbato de potássio e a temperatura do tratamento térmico como controle;

Estudo de identificação e quantificação dos lipídeos presentes na polpa, bem como o controle dos mesmos durante o período de estocagem;

Estudo de caracterização reológica da polpa de açaí *in natura* e tratada a diferentes temperaturas, visando o uso em escala industrial do produto.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, J. M.; CHIRIFE, J. Combined Methods for the Preservation of Foods in Latin America and the CYTED-D Project. **Journal of Food Engineering**, Oxford, **22**: 433-444, 1994.
- AGUILERA, J. M.; FRANCKE, A.; FIGUEROA, G.; BORNHARDT, C. Preservation of minced pelagic fish by combined methods. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, **27** (2): 171-177, 1992.
- ALONSO, M. L.; ZAPICO, J. Effect of storage on the rheological behaviour of baby foods. **Journal of Texture Studies**, **27**: 361-369, 1996.
- ALZAMORA, S. M.; TAPIA, M. S.; WELTI CHANES, J. New strategies for minimally processed foods. The role of multitarget preservation. **Food Science Technology International**, **4** (5): 353-361, 1998.
- ALZAMORA, S. M. Preservación I – Alimentos conservados por factores combinados. In: AGUILERA, J. M. **Temas en Tecnología de Alimentos**. México: Ed. Instituto Politécnico Nacional, 1997. v.I, cap.2: p.45-88.
- ALZAMORA, S. M.; TAPIA, M. S.; ARGÁIZ, A.; WELTI, J. Application of combined methods technology in minimally processed fruits. **Foods Research International**, Oxford, **26** (2): 125-130, 1993.
- ALZAMORA, S. M.; GERSCHENSON, L. N.; CERRUTTI, P.; ROJAS, A. M. Shelf-stable Pineapple for Long-term Non-refrigerated Storage. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, Londres, **22**, 233-236, 1989.

- ANGELUCCI, E.; ARIMA, H. K.; MANTOVANI, D. M. B.; FIGUEIREDO, I. B. **Análise Química do Café**. Instituto de tecnologia de Alimentos, Campinas, 1982.
- ARAÚJO, M. E.; ROGEZ, H.; LOBATO, I.; SOUSA, C. L. Valorização dos frutos de açaí por pequenas empresas do estado do Pará, via pasteurização do açaí, a fabricação de derivados e a extração de pigmentos. **Ministério da Ciência e Tecnologia – PADCT – CDT**, 1998.
- ASP, N.G.; JOHANSSON, C.G.; HALMER, H.; SILJISTROM, M. Rapid enzymatic assay of insoluble and soluble dietary fiber. **Journal Agriculture of Food Chemistry**, **31**: 476-482, 1983.
- BALTAVIAS, A.; JURGENS, A.; VAN VLIET, T. Large Deformation Properties of Short Doughs: Effect of Sucrose in Relation to Mixing Time. **Journal of Cereal Science**, **29**: 43-48, 1999.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Physical Properties of Foods**. 77p. + anexos, 1996.
- BARNES, H. A. Thixotropy – a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, **70**: 1-33, 1997.
- BARNES, H. A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscosimeters: its causes, character, and cure. **Journal of Non-Newtonian Mechanics**, **56**: 221-251, 1995.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo; Elsevier, 1989. 199 p.

- BARREIRO, J. A.; SANDOVAL, A. J.; GUÉDEZ, A.; LUCIANI, Y. Comportamiento reológico de concentrados de tomate: efecto de la temperatura y la concentración. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, 46 (3): 224-229, 1996.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. United States of America, 1960. 780p.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. **A rapid method of total lipid extraction and purification**. *Can. J. Biochemistry Physiol.*, 37:911-917, 1959.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. São Paulo, Livraria Varela, 1992. 223 p.
- BUXANT, R.; ROGEZ, H.; MALINGREAU, C.; AQUINO, A. R.; SOUZA, J. N. S.; TJIN AKWIE, S. N. L. Branqueamento do fruto de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.): Impactos sobre a carga microbiana, a polifenoloxidase e a peroxidase. In: II SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS – “Progresso e ação para o ano 2000”, 1997, S.I., resumo 191, p.81.
- CALVO, C.; DURÁN, L. Propriedades Físicas II – Ópticas y Color. In: AGUILERA, J. M. **Temas en Tecnología de Alimentos**. México: Ed. Instituto Politécnico Nacional, 1997. v.I, cap.7: p.261-288.
- CARVALHO, M. C. Vendas do açaí crescem em até 6.400%. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 10 mai. 1998. 8 Dinheiro, p.2.
- CAVALCANTE, P. B. **Frutas Comestíveis da Amazônia**, Museu Paraense Emílio Goeldi, 5.ed. Belém: CEJUP, 1991, 279p.

- CHIRIFE, J. Physicochemical aspects of food preservation by combined factors. **Food Control**, Oxford, **4** (4): 210-215, 1993.
- CHIRIFE, J.; FAVETTO, G. J. Some physico-chemical basis of food preservation by combined methods. **Food Research International**, Oxford, **25** (5): 389-396, 1992.
- CHIRIFE, J.; FERRO FONTAN, C.; BENMERGUI, E. A. The prediction of water activity in aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods. **Journal of Food Technology**, **15**: 59-70, 1980.
- COSTA, A. C. A.; SOUZA, C. B.; BASTOS, L. M. P.; FROTA, M. I.; FERREIRA, R. M.; DIAS, S. F. Projeto Palmito de Açaí Ltda.: O açazeiro e seus produtos. Belém, CETREPE, IDESP, 1973. p. 17-41.
- CROSS, M.M. Rheology of non-Newtonian flow: equation for pseudoplastic systems. **Journal of Colloid Science**, **20** 417-437, 1965.
- CUNNIFF, P. (ed.) **Official Methods of Analysis of A.O.A.C. International**. Arlington: A.O.A.C., 1995. 2v: il.
- DAZA, M. S. T.; ALZAMORA, S. M.; CHANES, J. W. Minimally Processed High-Moisture Fruit Products by Combined Methods: Results of a Multinational Project. In: FITO, P.; ORTEGA-RODRIGUEZ, E.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Food Engineering 2000**. New York: Ed. Chapman and Hall, 1997. cap.10.
- DAZA, M. S. T.; ALZAMORA, S. M.; CHANES, J. W. Combination of preservation factors applied to minimal processing of foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, **36** (6): 629-659, 1996.

- DURAN, L.; COSTELL, E. Rheology of apricot purée: characterization of flow. **Journal of Texture Studies**, **13**: 43-58, 1982.
- FRANCO, L. Vendas de açaí devem dobrar neste ano. **Gazeta Mercantil**, Belém, 3 fev. 1999. Finanças e Mercados, Agribusiness, p.B-22.
- GAMAGE, T. V.; YUEN, C. M. C.; WILLS, R. B. H. Minimal processing of custard apple (*Annona atemoya*) pulp. **Journal of Food Processing and Preservation**, **21**: 289-301, 1997.
- GLADWELL, N.; GRIMSON, M. J.; RAHALKAR, R. R.; RICHMOND, P. Rheological Behaviour of Soya Oil-Water Emulsions: Dependence upon Oil Concentration. **Journal of Food Science**, **50**: 440-443, 1985.
- GRIJSPAARDT-VINK, C. Food preservation by hurdle technology. **Food Technology**, Chicago, **48** (12): 28, 1994.
- GUERRERO, S. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of pH, Temperature and Glucose addition on Flow Behaviour of Fruit Purées: II. Peach, Papaya and Mango Purées. **Journal of Food Engineering**, **37**: 77-101, 1998.
- GUERRERO, S. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of pH, Temperature and Glucose Addition on Flow Behaviour of Fruit Purées I. Banana Purée. **Journal of Food Engineering**, **33**: 239-256, 1997.
- GUERRERO, S.; ALZAMORA, S. M.; GERSCHENSON, L. N. Flow behaviour of processed banana purée. **Food Science and Technology International**, **3**: 103-111, 1997.

- GUERRERO, S.; ALZAMORA, S. M.; GERSCHENSON, L. N. Development of a Shelf-Stable Banana Purée by Combined Factors: Microbial Stability. **Journal of Food Protection**, **57** (10): 902-907, 1994.
- HELDRICH, K. (ed.) **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 15th ed., Arlington, A.O.A.C., 1990, 1298 p.
- JACKIX, M. H. **Doces, geléias e frutas em calda**. Campinas, Editora da Unicamp, São Paulo, Ícone Editora, 1988. 172p. (Coleção ciência e tecnologia ao alcance de todos: Série tecnologia de alimentos).
- JARDIM, D. C. P. **Concentrado de Tomate Auto-Estável pelo efeito combinado da Atividade de água e acidez**. Campinas – SP., 1991. 125p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- JARDIM, M. A. G. **Cartilha informativa sobre a Palmeira (Açaí *Euterpe oleracea* Mart.)**, Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém – P.A, 1995. 11p.
- KARTHIKEYAN, J.; KUMAR, S.; ANJANEYULU, A. S. R.; RAO, K. H. Application of hurdle technology for the development of Caprine *keema* and its stability at ambient temperature. **Meat Science**, **54**. 9-15, 2000.
- KHAN, A. A.; ROBINSON, D. S. Hydrogen donor specificity of mango isoperoxidases. **Food Chemistry**, **49** (4): 407-410, 1994.
- LEISTNER, L.; GORRIS, G. M. Food preservation by hurdle technology. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, **6** (2): 41-46, 1995.

- LEISTNER, L. **Food design by hurdle technology and HACCP**. Kulmbach, Albert Raps Foundation, 1994. 62p.
- LENART, A. Osmo-convective drying of fruits and vegetables: Technology and Application. **Drying Technology**, **14** (2): 391-413, 1996.
- LESSA, R. Açaí seduz geração saúde. **Gazeta Mercantil**, Rio de Janeiro, 1º abr. 1998. Por Conta Própria, Agribusiness, p.6.
- LIN, Z.; SCHYVENS, E. Influence of blanching treatments on the texture and color of some processed vegetables and fruits. **Journal of Food Processing and Preservation**, **19**: 451-465, 1995.
- LOPES, A. V. F.; SOUZA, J. M. S.; CALZAVARA, B. B. G. **Aspectos econômicos do açazeiro**, Sudam, Departamento de setores produtivos, 1982. 55 p.
- LÓPEZ-MALO, A.; PALOU, E.; WELTI, J.; CORTE, P.; ARGAIZ, A. Shelf-stable high moisture papaya minimally processed by combined methods. **Food Research International**, **27**: 545-553, 1994.
- MASKAN, M.; GÖGÜS, F. Effect of sugar on the rheological properties of sunflower oil-water emulsions. **Journal of Food Engineering**, **43**: 173-177, 2000.
- MICHAELS, A. S.; BOLGER, J. C. Plastic flow behavior of flocculated kaolin suspensions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, **1** (3): 153-162, 1962.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, Portaria nº 78 de 17 de março de 1998, Diário Oficial nº 52 de 18 mar. 1998, Seção 1, p.39 e 40.

- MONTES DE OCA, C. M.; GERSCHENSON, L. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of the Addition of Fruit Juices on Water Activity of Sucrose-containing Model Systems During Storage. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, **24**: 375-377, 1991.
- MOURA, SILVIA S. ROLIM. smoura@ital.org.br "Açaí/Seminário". E-mail to Miriam Dupas Hubinger mhub@ceres.fea.unicamp.br , 15 setembro 1998.
- NOGUEIRA, M. T. Ácido cítrico e seus sais na indústria de alimentos. In: ANGELUCCI, E. (coord.) **Seminário: conservadores e acidulantes em alimentos**. Campinas, ITAL, 1989. p. 47-48.
- NORRISH, R. S. An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionary syrups. **Journal of Food Technology**, **1**:25-39, 1966.
- OLIVEIRA, R. Açaí marajoara quer ganhar o mundo. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 29 fev. 2000. Agrofólia, 6º Caderno, p.1, 4-6.
- PAL, R. Slippage during the flow of emulsions in rheometers. **Colloids and Surfaces**, **162**: 55-66, 2000.
- PEARSON, D. **The chemical analysis of foods**. 5th ed., London: J. & A. Churchill, 1970, 452p.
- PELEGRINE, D. H. **Comportamento Reológico das polpas de manga e abacaxi**. Campinas, 1999. 114p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- PERRY, R. H. **Manual de Engenharia Química**. Trad. De Horácio Macedo e outros. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

- QUEIROZ, M.; CUNHA, S. C.; ROGEZ, H. Impacto da pasteurização no suco de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) sobre a atividade da peroxidase. In: **CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA**, 1998, São Luís – MA, resumo QA 99, p.171.
- RANGANA, S. Manual of analysis of fruit and vegetables products. Food Technological Research Institute, Mysow cap.5, 94-95, 1977.
- ROGEZ, H.; PASCAL, S.; NASCIMENTO, J.; RIBEIRO, A.; BUXANT, R. Estudos bioquímicos e tecnológicos sobre o suco de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). In: Mourão, L. *et al.* **Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.): suas possibilidades e limites em processos de desenvolvimento sustentável no estuário amazônico**, Capítulo sobre o Processo de Beneficiamento e Comercialização dos derivados do Açaizeiro, ed. CEJUP, 1998.
- ROGEZ, H.; SOUZA, J. N. S.; NASCIMENTO, M. Q.; BUXANT, R.; PASCAL, S. Branqueamento dos Frutos de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para a diminuição da carga microbiana do suco. In: **CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA**, 45 (4), 1996. **Anais.** p.177-184.
- SILVA, F.A.; PONTES, M. A. N. Estudo do Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.): Características física, físico-química e obtenção de geléia. In: **II CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – “Tecnologias para o Processamento e Conservação de Alimentos”**., 1998, Bahía Blanca, resumo X-10, p.242.
- SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo, Livraria Varela, 1997.
- SOUZA, J. N. S.; AKWIE, S. N. L. T.; ROGEZ, H. Cinética de degradação das antocianinas do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) após colheita e branqueamento dos

frutos. In: SEMINÁRIO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1998, São Luís – MA, resumo QA 33, p.335.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. Michigan; Freeman Press, 2.ed., 1996. 418 p.

TORREZAN, R. **Preservação de polpa de goiaba por métodos combinados**. Campinas – SP, 1996. 211p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

VÁMOS-VIGYÁZÓ, L. Polyphenol oxidase and peroxidase in fruits and vegetables. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 49-127, 1981.

WELTI, J.; VERGARA, F. Actividad de agua – Concepto y aplicación com alto contenido de humedad. In: AGUILERA, J. M. **Temas en Tecnología de Alimentos**. México: Ed. Instituto Politécnico Nacional, 1997. v.I, cap.1: p.11-43.

WELTI, J.; TAPIA DE DAZA, M. S.; AGUILERA, J. M.; CHIRIFE, J.; PARADA-ARIAS, E.; LÓPEZ, L. C.; CORTE, P. Classification of intermediate moisture foods consumed in Ibero-America. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, Valencia, **34** (1): 53-63, 1994.

WHITAKER, J. R. **Principles of Enzymology for the food sciences**. New York, Marcel Dekker, XV ed., 1994. 625 p.

APÊNDICE I: Cálculo da atividade de água teórica para soluções binárias não eletrólitos

O modelo de NORRISH (1966) é um modelo de predição de atividade de água baseado no conceito de coeficiente de atividade. Sua aplicação é simples e reproduz bons resultados (WELTI & VERGARA, 1997).

Equação de NORRISH (1966):

$$a_w = x_1 \exp(-k \cdot x_2^2)$$

Onde: x_1 = fração molar do componente 1;

x_2 = fração molar do componente 2;

k = constante de interação.

A fração molar é definida como o número de moles (n) de um determinado componente dividido pelo número total de moles de todos os componentes da solução, sendo que a soma de todas as frações molares é sempre igual a 1. Assim para uma solução binária temos:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad x_1 + x_2 = 1$$

Como neste caso específico a solução é como se fosse formada por um soluto dissolvido em água, temos:

$$x_1 = \frac{\frac{\text{massa de água}}{\text{PM (água)}}}{\frac{\text{massa de água}}{\text{PM (água)}} + \frac{\text{massa do soluto}}{\text{PM (soluto)}}}; \quad x_2 = \frac{\frac{\text{massa do soluto}}{\text{PM (soluto)}}}{\frac{\text{massa do soluto}}{\text{PM (soluto)}} + \frac{\text{massa de água}}{\text{PM (água)}}}$$

Onde: PM = peso molecular

A Tabela A.I.1 abaixo mostra valores da constante k na equação de Norrish para diferentes solutos.

Tabela A.I.1: Valores da constante k para a equação de Norrish

Soluto	-k
Sacarose	6,47
Glicose	2,25
Frutose	2,25
Açúcar invertido	2,25
Sorbitol	1,65
Glicerol	1,16

Fonte: WELTI & VERGARA (1997)

EXEMPLO DO CÁLCULO DA ATIVIDADE DE ÁGUA

Exemplo 1: Considerando uma solução com 25g de sacarose e 75g de polpa de açaí 3,5°Brix.

Polpa de açaí 3,5°Brix, 14,97% de sólidos totais $\rightarrow 75 \times 0,8503 = 63,77\text{g}$ de água

Considerando que todo açúcar contido na polpa de açaí *in natura* seja a sacarose, temos:

$$75 \times 0,035 = 2,625\text{g de sacarose}$$

Na polpa de açaí tratada teremos um total de $25 + 2,625\text{g}$ de sacarose

Assim:

$$x_1 = \frac{\frac{63,77}{18}}{\frac{63,77}{18} + \frac{27,625}{342}} = 0,9777$$

$$x_2 = \frac{\frac{27,625}{342}}{\frac{27,625}{342} + \frac{63,77}{18}} = 0,0223$$

Para a sacarose: $k = 6,47$

Então temos: $\mathbf{a_w = 0,9777 \cdot \exp [-6,47 \cdot (0,0223)^2] = 0,9746}$

APÊNDICE II

Tabela A.II.1. Análise de variância das diferenças ocorridas no parâmetro L^* de cor ao longo do período de armazenagem para os diferentes tratamentos

Causa da variação	Grau de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado 5\%}}$	$F_{\text{tabelado 1\%}}$
(1) Tratamento	3	44,7285	14,9095	4385,147	2,7581	4,1259
(2) Mês	4	14,3848	3,5962	1057,706	2,5252	3,6491
(1) × (2)	12	10,9620	0,9135	268,676	1,9174	2,4961
Resíduo	60	0,2040	0,0034			
Total	79	70,2793				

Tabela A.II.2. Análise de variância das diferenças ocorridas no parâmetro a^* de cor ao longo do período de armazenagem para os diferentes tratamentos

Causa da variação	Grau de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado 5\%}}$	$F_{\text{tabelado 1\%}}$
(1) Tratamento	3	67,1325	22,3875	2407,258	2,7581	4,1259
(2) Mês	4	0,1392	0,0348	3,742	2,5252	3,6491
(1) × (2)	12	0,2520	0,0210	2,258	1,9174	2,4961
Resíduo	60	0,5580	0,0093			
Total	79	68,1117				

Tabela A.II.3. Análise de variância das diferenças ocorridas no parâmetro b^* de cor ao longo do período de armazenagem para os diferentes tratamentos

Causa da variação	Grau de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F_{calculado}	F_{tabelado 5%}	F_{tabelado 1%}
(1) Tratamento	3	8,3433	2,7811	434,547	2,7581	4,1259
(2) Mês	4	0,9356	0,2339	36,547	2,5252	3,6491
(1) × (2)	12	1,1160	0,0930	14,531	1,9174	2,4961
Resíduo	60	0,3840	0,0064			
Total	79	10,7789				

Tabela A.II.4. Análise de variância das diferenças ocorridas no parâmetro L^* de cor devido aos tratamentos dados à polpa de açaí

Causa da variação	Grau de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F_{calculado}	F_{tabelado 5%}	F_{tabelado 1%}
Tratamento	4	16,4668	4,1167	351,855	3,0556	4,8932
Resíduo	15	0,1755	0,0117			
Total	19	16,6423				

Tabela A.II.5. Análise de variância das diferenças ocorridas no parâmetro a^* de cor devido aos tratamentos dados à polpa de açaí

Causa da variação	Grau de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F_{calculado}	F_{tabelado 5%}	F_{tabelado 1%}
Tratamento	4	23,6452	5,9113	6568,111	3,0556	4,8932
Resíduo	15	0,0135	0,0009			
Total	19	23,6587				

Tabela A.II.6. Análise de variância das diferenças ocorridas no parâmetro b^* de cor devido aos tratamentos dados à polpa de açaí

Causa da variação	Grau de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado 5\%}}$	$F_{\text{tabelado 1\%}}$
Tratamento	4	1,1740	0,2935	50,603	3,0556	4,8932
Resíduo	15	0,0870	0,0058			
Total	19	1,2610				

APÊNDICE III

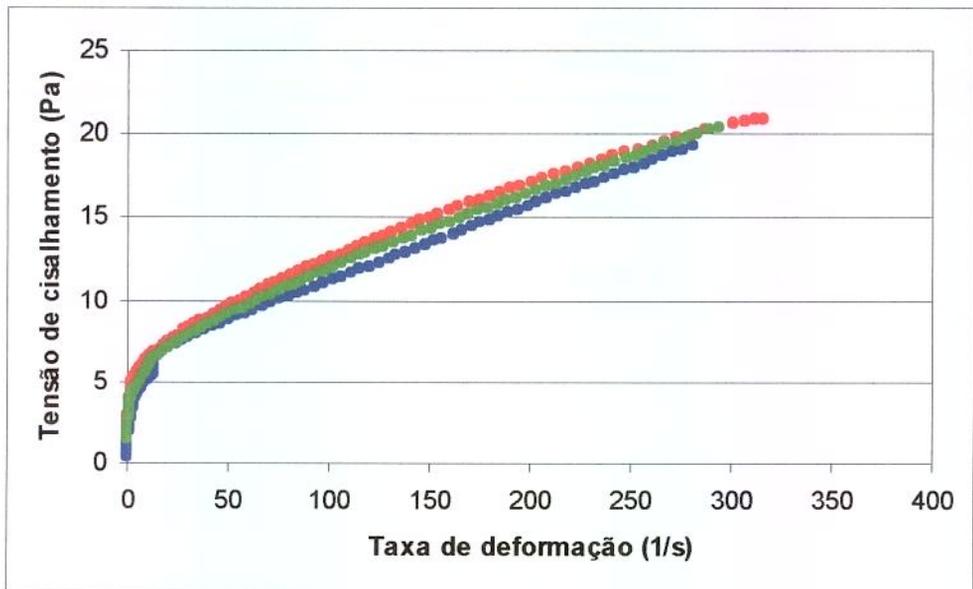


Figura AIII. 1: Reograma da polpa de açaí não tratada por métodos combinados.

Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

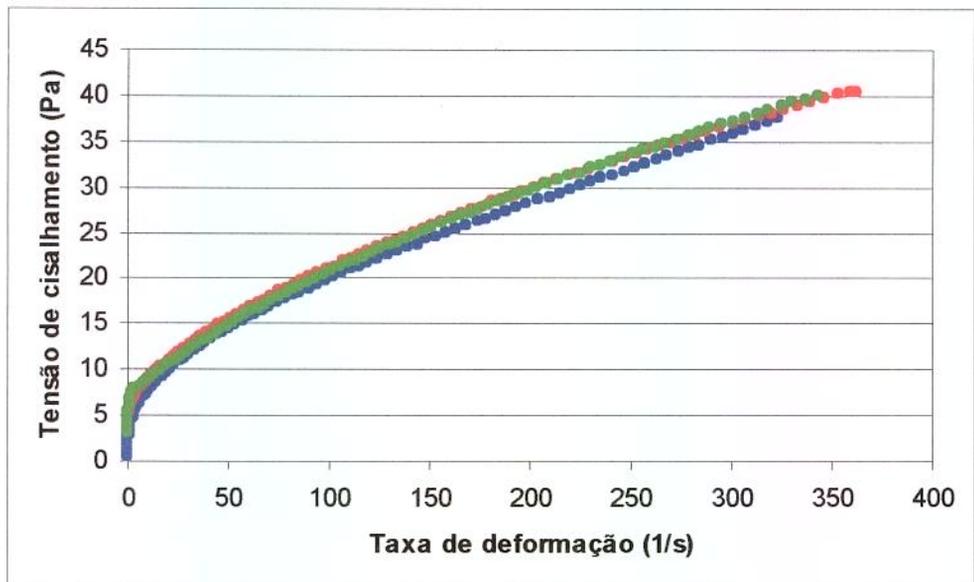


Figura AIII. 2: Reograma da formulação B (25% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de sorbato de potássio) no 1º mês de estocagem. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

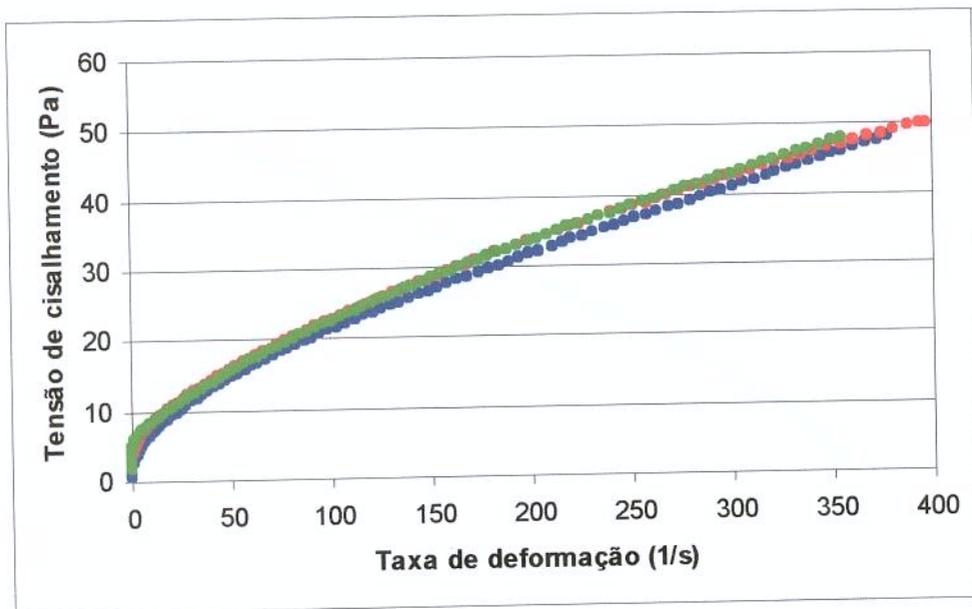


Figura A.III.3: Reograma da formulação C (35% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de sorbato de potássio) no 1º mês de estocagem. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

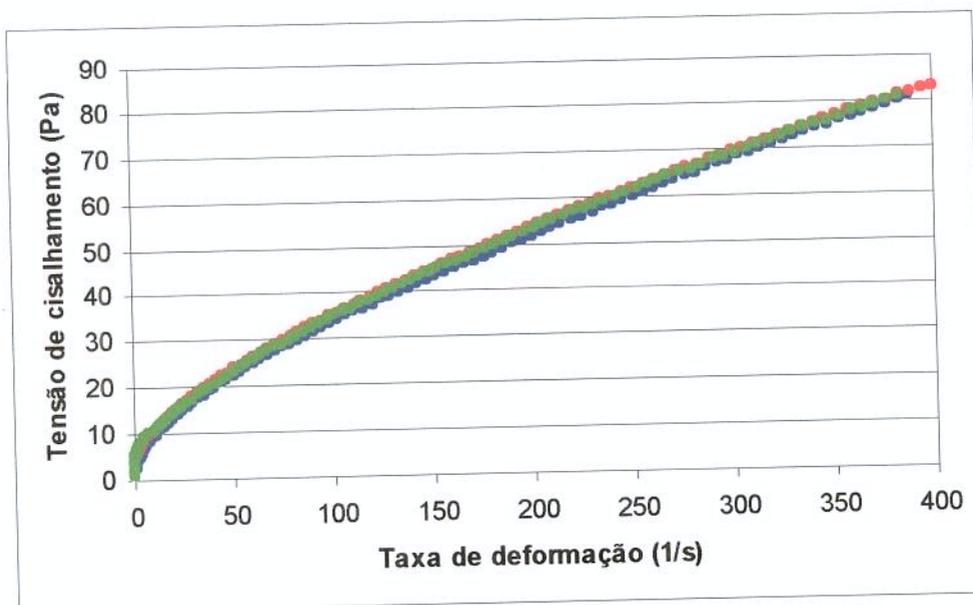


Figura A.III.4: Reograma da formulação D (45% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de sorbato de potássio) no 1º mês de estocagem. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

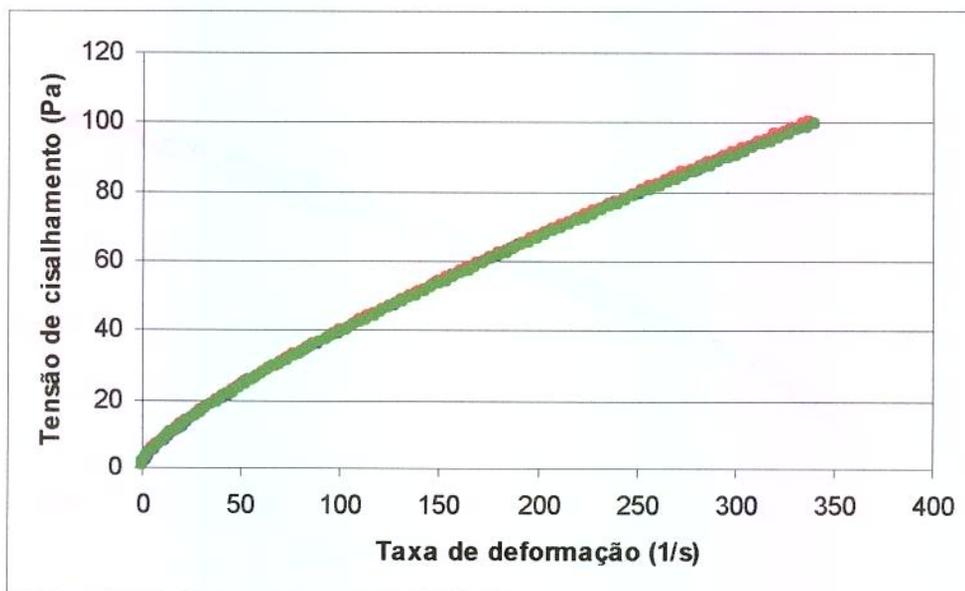


Figura AIII. 5: Reograma da formulação E (55% de sacarose; 0,5% de ácido cítrico e 0,2% de sorbato de potássio) no 1º mês de estocagem. Dados experimentais: ●, subida 1; ●, descida; ●, subida 2

ANEXO – MÉTODOS DE ANÁLISES

Determinação de açúcares totais e redutores

1. Princípio do método:

Fundamenta-se na redução de íons de cobre bivalente, em meio básico, pelos açúcares redutores, glicose e frutose.

2. Objetivo:

O presente método determina o teor de açúcares redutores, totais e não-redutores em bebidas não alcoólicas.

3. Aparelhagem:

- ◆ Balança analítica;
- ◆ Chapa de aquecimento ou bico de Bunsen;
- ◆ Estufa;
- ◆ Banho-Maria.

4. Material:

- ◆ Balões volumétricos de 100, 250 e 1000 ml;
- ◆ Erlenmeyers de 250 e 1000 ml;
- ◆ Funil;
- ◆ Bastão de vidro;
- ◆ Papel de filtro qualitativo;

- ◆ Pipetas volumétricas de 5, 20 e 25 ml;
- ◆ Dessecador;
- ◆ Papel indicador vermelho congo 0,1%: Dissolver 0,1g em 100ml de água destilada.(Faixa de pH → 3,0 a 5,0). Cortar tiras de papel filtro, lavar com a solução de indicador e secar em estufa.
- ◆ Buretas de 50 ml.

5. Reagentes:

- ◆ Solução de ferrocianeto de potássio 0,25 M: Pesar 53,3g de ferrocianeto de potássio, transferir para um balão volumétrico de 500ml e completar o volume;
- ◆ Solução de acetato de zinco 1M: Dissolver 109,75g de acetato de zinco em água destilada. Adicionar 10ml de ácido acético glacial e completar o volume a 500ml com água destilada;
- ◆ Solução de hidróxido de sódio 40% p/p;
- ◆ Solução de hidróxido de sódio 0,1 N;
- ◆ Ácido clorídrico concentrado P.A.;
- ◆ Solução A de Fehling: Dissolver 34,639g de sulfato cúprico em água destilada, adicionar 0,5ml de ácido sulfúrico concentrado, e completar o volume a 500ml com água destilada.
- ◆ Solução B de Fehling: Dissolver 172g de tartarato duplo de sódio e potássio e 50g de NaOH em água destilada. Completar o volume a 500ml com água destilada. Deixar decantar. Filtrar em algodão de vidro.

6. Procedimento:

6.1. Preparo da amostra:

Solução A - Pesar a amostra (10g no caso da polpa de açaí tratada por métodos combinados) juntar 50 ml de água destilada, agitar com bastão de vidro num béquer de 250ml. Acertar o pH até 7,0 com NaOH 0,1N, usando um agitador magnético. Transferir quantitativamente a amostra para o balão de 1000 ml. Antes de completar o volume do balão adicionar 15 ml de ferrocianeto de potássio 0,25 M e 15 ml de acetato de zinco 1 M.

Agitar sem inverter o balão e completar com água destilada. Filtrar com papel de filtro para um erlenmeyer de 1000 ml. O filtrado é a *solução A* que é usada na determinação dos açúcares redutores.

Solução B – Pipetar 50 ml da *solução A* em uma balão de 100 ml. Adicionar 5 ml de HCl P.A. Levar ao banho Maria a 68-70 °C por 5-10 minutos. Em seguida resfrie o balão rapidamente. Introduzir um pedaço do papel indicador vermelho congo no balão volumétrico, e neutralizar com NaOH 40% até que o papel fique violeta. Completar o volume com água e agitar. Essa é a *solução B*, que será titulada para a determinação de açúcares totais.

Título - Pesar analiticamente 0,25 g de glicose e transferir para um balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com água destilada e titular.

6.2. Titulação:

Preparar o licor de fehling em um béquer, misturando partes iguais das soluções A e B de Fehling. Agitar bem com um bastão de vidro.

Colocar a *solução A* em uma bureta de 50 ml. Pipetar 5 ml do licor de Fehling e juntar 5 ml de água no caso dos açúcares redutores, e 3 ml do licor de Fehling e juntar 3 ml de água no caso dos açúcares totais, para um erlenmeyer de 250 ml.

Usando uma chapa de aquecimento ou um bico de Bunsen, levar o licor de Fehling à fervura, iniciar a titulação e observar uma tendência a mudar de cor. Adicionar 1 gota de azul de metileno a 1%. Reinicie a titulação mantendo o titulado sempre fervendo até a virada. O tempo de titulação não deve ultrapassar 3 minutos. Quando o ponto final estiver próximo, a cor azul do sobrenadante começará a desaparecer, aparecendo então o precipitado vermelho de óxido cuproso. Deste ponto em diante continuar a titulação gota a

gota. A virada ocorre quando a cor do azul de metileno desaparecer completamente. Repita o mesmo procedimento com a *solução B*, e com o *título*.

7. Cálculos:

Subtraia a porcentagem de açúcares redutores expressos em glicose, da porcentagem de açúcares totais também expressos em glicose. Multiplique o resultado da subtração por 0,95 (devido a incorporação de uma molécula de água durante a hidrólise). O resultado será a porcentagem de sacarose na amostra.

Determinação de Lipídeos Totais

1. Introdução:

O método detalhado a seguir é uma modificação do método de Bligh e Dyer e tem numerosas vantagens sobre aqueles que empregam aparelhos tipo Soxhlet ou Goldfish: Extrai todas as classes de lipídeos e não unicamente os compostos neutros, o que tem inegável valor nas avaliações dietéticas, pois os lipídeos polares representam um teor relativamente alto nos produtos de trigo e soja. Além disso, os organismos animais não discriminam se os ácidos graxos são fornecidos na forma de fosfolipídeos, glicolipídeos ou triglicerídeos;

Os lipídeos são extraídos sem aquecimento, de modo que os extratos podem ser utilizados para avaliar o grau de deterioração dos lipídeos através do índice de peróxidos e da porcentagem de ácidos graxos livres, em alíquotas do mesmo extrato usado para determinar o teor de lipídeos totais. O teor de carotenóides, de vitamina E, a composição de ácidos graxos, a determinação de esteróides também podem ser determinados no mesmo extrato;

O método pode ser usado tanto com produtos absolutamente secos quanto com produtos com altos teores de água;

As determinações completas são realizadas em tubos de ensaio de modo que podem ser analisadas numerosas amostras de uma só vez.

2. Material:

- ◆ Tubos de 250×25 mm (capacidade ≈ 70 ml)*;
- ◆ Tubos de 150×15 mm (capacidade ≈ 30 ml)*;
- ◆ Agitador rotativo para tubos;
- ◆ Centrífuga de baixa rotação;
- ◆ Funis e filtros de papel pequenos.

3. Reagentes:

- ◆ Metanol P.A.;
- ◆ Clorofórmico P.A.;
- ◆ Sulfato de sódio anidro P.A.;
- ◆ Solução de sulfato de sódio 1,5 % em água.

4. Procedimento:

Produtos com teores de gordura acima de 20% (leite integral em pó, extrato hidrossolúvel de soja, amendoim, sementes, etc.) pesar entre 2,0 e 2,5g. Produtos com porcentagem menor de 20% pesar entre 3,0 e 3,5g. É essencial que as amostras estejam completamente moídas. Transferir as quantidades pesadas para os tubos de 70ml e adicionar exatamente 10ml de clorofórmio, 20ml de metanol e 8ml de água destilada. Tampar hermeticamente. Os volumes de solvente que foram adicionados (10, 20, e 8ml) correspondem a uma relação em volume de 1:2:0,8; clorofórmio:metanol:água. Nessa proporção os três coexistem em uma solução homogênea. Colocar os tubos no agitador rotativo por 30 minutos. Em seguida, adicionar exatamente 10ml de clorofórmio e 10ml da solução de sulfato de sódio 1,5%, tampar e agitar vigorosamente por 2 minutos. A adição de mais clorofórmio e mais

água muda a proporção para 2:2:1,8, causando a separação total do clorofórmio que carrega os lipídeos (camada inferior), portanto, todos os lipídeos da amostra ficam dissolvidos em 20ml de clorofórmio. Deixar separar as camadas de forma natural ou centrifugar a 1000rpm por 2 minutos para acelerar a separação. Descartar a camada superior e filtrar rapidamente a inferior (para evitar a evaporação do clorofórmio) num tubo de 30ml. Se o filtrado estiver opaco ou com gotículas de água, adicionar aproximadamente 1g de sulfato de sódio anidro, tampar e agitar para remover os traços de água. Filtrar novamente, a solução deve ficar límpida. Medir exatamente 5ml do filtrado e transferir para um béquer de 50ml previamente pesado (ou plaquinhas de Petri). Colocar o béquer em estufa a 100°C até evaporar o solvente (de 15 a 20 minutos). Resfriar em dessecador e pesar.

obs.: Quando as amostras contém água acima de 10%, a relação de solventes 1:2:0,8 deve ser feita considerando a água fornecida pela amostra. Para tanto, é necessário conhecer a umidade da amostra.

5. Cálculos:

$$\% \text{ lipídeos totais} = \frac{P \times 4 \times 100}{G}$$

onde:

G = peso da amostra em gramas

P = peso dos lipídeos (em gramas) contidos nos 5ml.

Determinação da Acidez Total

1. Introdução:

A acidez total fixa e volátil, em uma bebida não alcoólica é resultante dos ácidos orgânicos do próprio alimento, dos adicionados intencionalmente durante o processamento e daqueles resultantes das alterações químicas do produto. Portanto, a determinação da acidez total

pode fornecer dados valiosos na apreciação do processamento e do estado de conservação da bebida.

Os métodos que avaliam a acidez total resumem-se em titular com solução padronizada de alcali, a acidez de bebida não alcoólica, empregando a fenolftaleína como indicador do ponto final da titulação.

O potenciômetro pode ser usado na titulação, até que a solução atinja 8,1, que é o ponto de viragem da fenolftaleína.

2. Aparelhagem:

- ◆ Potenciômetro

3. Material:

- ◆ Pipeta volumétrica de 10ml;
- ◆ Bureta de 25cm com divisões de 0,1ml;
- ◆ Erlenmeyer de 250ml ou béquer de 150ml.

4. Reagentes:

- ◆ Solução de hidróxido de sódio 0,100N;
- ◆ Solução de fenolftaleína a 1% em álcool etílico, neutralizada com hidróxido de sódio até cor ligeiramente rosa.

5. Procedimento:

Pipetar 10ml (ou pesar quantidades convenientes) da amostra em erlenmeyer (ou béquer) e juntar 90ml de água destilada. Titular com solução de hidróxido de sódio até coloração rosa empregando 2 ou 3 gotas de fenolftaleína.

6. Cálculos:

$$\text{g de ácido cítrico anidro/100ml} = \frac{\text{litros de NaOH} \times N \times 64 \times 100}{\text{ml de amostra}}$$

onde:

N= normalidade da solução de NaOH

64 = equivalente-grama do ácido cítrico anidro

O resultado geralmente é expresso em g de ácido cítrico anidro/100ml. Quando o ácido predominante é conhecido, o resultado deve ser expresso em g de ácido predominante/100ml. Assim expressar em: g/100ml ou g/100g.

Determinação de cinzas

1. Introdução:

A cinza dos alimentos é o resultado inorgânico remanescente da queima da matéria orgânica. A cinza obtida não corresponde necessariamente à mesma composição da substância mineral presente no alimento em si, isso devido às perdas por volatilização ou mesmo pela interação entre os componentes. O perfil da cinza pode ser considerado como medida geral de qualidade e freqüentemente é utilizado como critério na identificação dos alimentos. A cinza contém cálcio, magnésio, ferro, fósforo, chumbo, mercúrio e outros componentes minerais.

2. Princípio do método:

Fundamenta-se na perda de peso que ocorre quando o produto é incinerado a 525 °C, com destruição da matéria orgânica, sem apreciável decomposição dos constituintes do resíduo mineral ou perda por volatilização.

3. Aparelhagem:

- ◆ Mufla;
- ◆ Balança analítica.

4. Material:

- ◆ Pipeta volumétrica;
- ◆ Dessecador;
- ◆ Cadinho de porcelana ou de platina.

5. Procedimento:

Pesar 3,0 g de amostra em cadinhos previamente tarados e colocá-los em estufa a 60 °C por 24 horas. Transferir os cadinhos para a mufla a 525 °C, e deixar por 24 horas. Deixar esfriar em dessecador e pesar.

6. Cálculo:

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

Expressar em g/100g.

Determinação de pectina

1. Introdução:

Presentes em pequenas quantidades em relação a outras substâncias que ocorrem nas paredes celulares, as pectinas são comuns a todas estas paredes e também estão presentes nas camadas intercelulares. Constituem cerca de 1 a 4% dos polossacarídeos das paredes celulares, embora sejam mais abundantes em tecidos especializados de determinadas plantas, assim, a casca de frutas cítricas contém 30% de pectina, a polpa de maçã 15% e a casca de cebola de 11 a 12%.

Os termos substâncias pécnicas, pectina, ácido pécnico e ácido pectínico são usados para descrever vários tipos de pectinas.

Como grupos de substâncias, as pectinas são bioquimicamente menos bem definidas que outros polossacarídeos, mas, em geral, são menores, com pesos moleculares situados entre 60.000 e 90.000. A molécula matriz é um polímero do ácido 1-4 beta D-galacturônico.

Duas propriedades das pectinas recebem atenção: a capacidade de formação de gel e a atração iônica. A capacidade de formação de gel depende, em primeiro lugar, da estrutura que forma o ácido poligalacturônico. Os ésteres metílicos dos ácidos urônicos são um dos fatores mais importantes para a geleificação das pectinas.

Os resíduos dos ácidos urônicos não esterificados no polímero mantém as suas moléculas afastadas, prejudicando a formação de gel, embora esta repulsão possa ser vencida com íons cálcio. As substâncias pécnicas, de modo geral, atuam como trocadores catiônicos e esta propriedade está relacionada com a quantidade de resíduos de ácidos urônicos livres.

2. Princípio do método:

Baseia-se na neutralização das cargas dos resíduos de ácidos urônicos livres pelos íons cálcio, provocando a geleificação da pectina e sua precipitação.

3. Aparelhagem:

- ◆ Balança analítica;
- ◆ Banho-Maria;
- ◆ Estufa.

4. Material:

- ◆ Balões volumétricos de 100, 500 e 1000ml;
- ◆ Béquer de 800ml;
- ◆ Erlenmeyer de 500ml;
- ◆ Placas de petri;
- ◆ Dessecador;
- ◆ Funil de vidro;
- ◆ Papel Whatman nº 4.

5. Reagentes:

- ◆ Ácido acético: solução aproximadamente 1N;
- ◆ Cloreto de cálcio: solução aproximadamente 2N;
- ◆ Ácido clorídrico: solução 0,05N.
- ◆ Solução de nitrato de prata a 1%;
- ◆ Solução de hidróxido de sódio 1N.

6. Procedimento:

Pipetar 25 ml (polpa de açaí) de amostra (ou pesar a quantidade conveniente em um béquer de 1000ml e juntar cerca de 400ml de solução de HCl 0,05N. Ferver lentamente durante 1 hora, recolocando a solução de HCl perdida na evaporação. Esfriar, transferir o conteúdo do béquer para uma balão de 500ml e completar o volume com água destilada. Agitar bem e filtrar para um erlenmeyer de 500ml, usando papel de filtro Whatman nº 4. Após agitação, pipetar alíquotas de 100ml em béqueres de 100ml, adicionar 300ml de água destilada, 10ml da solução de hidróxido de sódio, agitando continuamente e deixar em repouso durante uma noite. Juntar 50ml da solução de ácido acético e, após 5 minutos, juntar em cada béquer 50ml da solução de cloreto de cálcio sob agitação, esperar uma hora e auquecer à ebulição durante 1 minuto. Filtrar em papel de filtro Whatman e lavar com água quase em ebulição, até que todo o cloreto seja eliminado (testar com AgNO_3). Transferir o resíduo do filtro

para placas de alumínio previamente taradas, evaporar em banho-Maria até a secura e deixar durante uma noite em estufa a 100°C. Deixar esfriar em dessecador e pesar.

7. Cálculo:

O teor de pectina é calculado pela fórmula:

$$\text{g de pectado de cálcio/100ml} = \frac{\text{g de pectado de cálcio} \times 100}{\text{ml de amostra}}$$

Expressar a pectina, como pectado de cálcio em g/100ml ou g/100g.

Determinação de proteínas

1. Introdução:

As proteínas são determinadas avaliando-se o nitrogênio total da amostra pelo método de Kjeldahl. O termo proteína bruta (ou total) envolve um grande grupo de substâncias com estruturas semelhantes, porém com funções fisiológicas diferentes. Baseado no fato de as proteínas terem porcentagem de nitrogênio quase constante, em torno de 16%, o que se faz é determinar o nitrogênio e por meio de um fator de conversão, que é calculado tomando-se como base o valor médio de 16% de teor de nitrogênio contido na maioria das substâncias, transformar o resultado em proteína bruta.

No método de Kjeldahl determina-se o nitrogênio contido na matéria orgânica, incluindo o nitrogênio protéico propriamente dito e outros compostos nitrogenados não protéicos, tais como: aminas, amidas, lecitina, nitrilas, aminoácidos. Neste caso o resultado será dado como proteína bruta (ou total).

Há uma pequena inexatidão no uso do fator 6,25 nos produtos complexos, visto que os componentes de formulações tem fatores de 5,71 para soja, 5,70 para trigo, 5,95 para arroz, 6,38 para leite, etc. Dependendo da proporção, e uso do fator 6,25 poderá resultar um teor aumentado ou diminuído de proteína, entretanto, enquanto não houver acordo entre pesquisadores o fator 6,25 continuará a ser usado para qualquer fórmula alimentar.

2. Princípio de método:

Proteínas e compostos nitrogenados decompostos na presença de H_2SO_4 concentrado a quente (sulfato de potássio aumenta o ponto de ebulição do ácido sulfúrico de 180 para $400^\circ C$) produzem sulfato de amônia.

O sulfato de amônia em presença de solução de hidróxido de sódio libera NH_3 que é recebido na solução de ácido bórico.

A amônia na solução de ácido bórico é titulada com solução de HCl com normalidade conhecida e assim determina-se o teor de nitrogênio na amostra. Para cálculo de proteína bruta basta multiplicar o resultado pelo fator geral (6,25) ou específico (leite, arroz, etc.).

3. Aparelhagem:

- ◆ Conjunto digestor-destilador e Kjeldahl;
- ◆ Balança analítica;

4. Material:

- ◆ Balão de Kjeldahl de 800ml de capacidade;
- ◆ Pipeta volumétrica de 10ml;
- ◆ Bureta de 25ml de capacidade com divisões de 0,1ml;
- ◆ Proveta de 100ml;

- ◆ Erlenmeyer de 250ml.

5. Reagentes:

- ◆ Sulfato de cobre pentaidratado P.A.;
- ◆ Sulfato de potássio P.A.;
- ◆ Ácido sulfúrico concentrado P.A.;
- ◆ Solução aquosa de hidróxido de sódio a 50% (p/v);
- ◆ Solução de ácido bórico com indicadores: pesar 20g de ácido bórico P.A., transferir para um balão volumétrico de 1000ml, adicionar 6ml de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1%, 15ml de solução alcoólica de verde bromocresol a 0,1%, agitar e completar o volume com água;
- ◆ Solução padrão de ácido clorídrico 0,1N.

6. Procedimento:

Pesar quantitativamente em tubo de digestão: Semi-micro Kjeldahl: aproximadamente 0,2g de amostra; Macro Kjeldahl: aproximadamente 1g de amostra. Acrescentar mistura catalisadora mais ácido sulfúrico: Semi-micro Kjeldahl: 2g de catalisador + 5ml de H_2SO_4 ; Macro Kjeldahl: 10g de catalisador + 20 ml de H_2SO_4 . Passar os tubos para o bloco digestor, aquecer inicialmente a 50-100°C e aumentar a temperatura de 50°C a cada 15 min até atingir 350/400°C, observando sempre o comportamento da amostra em função da sua composição. Digerir até que o conteúdo dos tubos esteja transparente, de cor verde-azulado, e a partir daí aquecer mais 30 min. Deixar esfriar os tubos e adicionar com cuidado: Semi-micro Kjeldahl - aproximadamente 10ml de água destilada por tubo; Macro Kjeldahl - aproximadamente 50/100ml de água destilada por tubo. Colocar o tubo já diluído no destilador, neutralizar com NaOH 50% (aparecimento de cor escura do óxido de cobre formado). Recolher o destilado em erlenmeyer com H_3BO_3 2% com indicador misto. Semi-micro Kjeldahl: 10ml de ácido bórico com indicador misto. 15/20 ml NaOH 50%; Macro Kjeldahl: 20ml de ácido bórico com indicador misto aproximadamente 60 60ml de NaOH 50%. Recolher 100/150ml do destilado dependendo do teor de nitrogênio na amostra.

Titular o destilado usando HCl 0,02 ou 0,1N até que o indicador vire da cor verde para lilás, o que dá um pH ao redor de 4,5.

7. Cálculo:

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

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

Expressar o resultado em g / 100ml ou em g / 100g.

Determinação de fibras

1. Introdução:

Entende-se por fibra dietária todos os constituintes dos alimentos resistentes à ação hidrolítica das enzimas digestivas, pela sua própria estrutura ou por terem sofrido modificação física e químicas, espontâneas ou provocadas.

Pode-se dividir os componentes da fibra dietária nos seguintes grupos de substâncias naturais: celulose, hemicelulose (xilanas, glicomananas); substâncias pécticas (galacturonanas, arabinanas, galactanas, arabinogalactanas); xiloglicanas (amilóides); ligninas (polímeros fenólicos); componentes da pele e do pelo dos animais.

Além desses constituintes naturais podemos encontrar, ainda, em alimentos processados, polissacarídeos indigeríveis usados como aditivos (polissacarídeos, derivados de algas ou “gomas”, celulosas modificadas, amidos modificados, plásticos).

Dentre os métodos propostos para a avaliação da fibra dietária temos: métodos baseados no resíduo da digestão enzimática e métodos baseados nos resíduos de extração por detergentes.

O método usado no presente estudo foi um método enzimático que serve para a determinação de fibras dietárias solúveis e insolúveis.

2. Reagentes:

- ◆ Tampão fosfato 0,1M; pH 6,0
- ◆ Solução fosfato de sódio bibásico 0,2M
- ◆ HCl 4M
- ◆ NaOH 2M
- ◆ Etanol 95% v/v
- ◆ Etanol 78% v/v
- ◆ Acetona pura
- ◆ Enzimas: α -amylase, protease, amyloglucosidase.

3. Procedimento:

Pesar \pm 1,0g de amostra em um erlenmeyer, adicionar 50ml de tampão fosfato pH 6,0 e 0,1ml de α -amylase. Agitar em seguida. Cobrir o erlenmeyer com papel alumínio e colocar em banho Maria a 95°C por 15 min. Agitar a cada 5 minutos. Retirar do banho e esperar esfriar. Acertar o pH a 7,5 \pm 0,2 com NaOH (0,1 a 0,2 N). Adicionar 5mg de protease, cobrir o erlenmeyer com papel alumínio e colocar-lo no shaker a 60°C por 60 minutos. Retirar do shaker e esperar esfriar. Acertar o pH a 4,0-4,6 com HCl \approx 0,1N. Adicionar 0,3ml de amyloglucosidase, cobrir novamente com papel alumínio e colocar no shaker a 60°C por mais 60 minutos. Seguir o procedimento para resíduo (fibra insolúvel) e/ou filtrado (fibra solúvel).

1. RESÍDUO (FIBRA INSOLÚVEL)

Lavar com etanol 95% por 2 vezes e com acetona por mais duas. Deixar secar em estufa a 105°C até peso constante ou “overnight”. Pesquisar depois de frio em dessecador.

2. FILTRADO (FIBRA SOLÚVEL)

Ajustar o volume do combinado: filtrado + água de lavagens para 100ml. Adicionar 400ml de etanol 95% morno. Deixar precipitar por uma hora. Filtrar em cadinho seco e de peso conhecido com celite. Lavar com 10ml de etanol 78% por 2 vezes, 10ml de etanol 95% por 2 vezes e 10ml de acetona mais duas vezes. Secar a 105°C “overnight”. Pesquisar depois de frio em dessecador.

PREPARO DOS CADINHOS COM CELITE PARA A FILTRAÇÃO

Nunca usar sulfocrômica. Para cadinhos novos lavar com ácido nítrico 10%; para reutilização lavar com ácido nítrico 30%. Após a lavagem com o ácido, lavar com acetona. Levar à estufa a 100°C para secar. Pesquisar $\pm 4,0g$ de celite seca no cadinho, lavar com água e levar à estufa a 100°C para secar. Pesquisar depois de frio, e usá-los na filtração das amostras.

3. Cálculo: direto, em % de fibras.