



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Conservação da polpa de Açaí através da Tecnologia de Obstáculos e Caracterização Reológica

Deise Alexandre

Engenheira de Alimentos, 1994 (UNESP).

Orientadora: Prof^a. Dra. Míriam Dupas Hubinger

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Rosiane Lopes da Cunha

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Deise Alexandre**, aprovada pela Comissão Julgadora em 04 de junho de 2002.

Campinas, 04 de junho de 2002.

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger
Presidente da Banca

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

Campinas
2002

i UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE 80
Nº CHAMADA T/UNICAMP
AL 27C
V EX
TOMBO BC/ 50610
PROC 16-837/02
C D1
PREÇO R\$ 11,00
DATA 28/08/02
Nº CPD

CM00172533-3

31B1D 253619

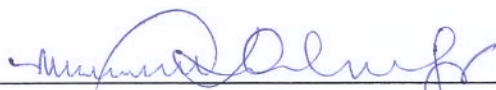
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

AL27c Alexandre, Deise
Conservação de polpa de açaí através da tecnologia de
obstáculos e caracterização viscoelástica / Deise Alexandre. –
Campinas, SP: [s.n.], 2002.

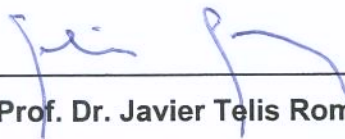
Orientador: Míriam Dupas Hubinger
Co-orientador: Rosiane Lopes Cunha
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

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

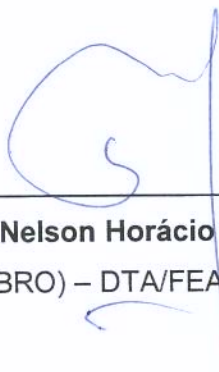
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Míriam Dupas Hubinger
(ORIENTADORA) – DEA/FEA/UNICAMP



Prof. Dr. Javier Telis Romero
(MEMBRO) – UNESP – São José do Rio Preto



Prof. Dr. Nelson Horácio Pezoa García
(MEMBRO) – DTA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Kil Jin Park

(MEMBRO) – FEAGRI/UNICAMP

657462002

AGRADECIMENTOS

À CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, que possibilitou a compra dos seguintes equipamentos: Aqualab (modelo CX-2) e Reômetro Carri-Med CSL² 500.

À Prof^a Dra. Míriam Dupas Hubinger, pela orientação e pela oportunidade a mim destinada.

À Prof^a Dra. Rosiane Lopes da Cunha, pelo auxílio e apoio durante todo o período deste trabalho.

A todos os membros da banca examinadora pelas sugestões no sentido de melhorar a qualidade deste trabalho.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos pelo empréstimo da planta piloto.

Aos professores José Luiz Pereira, Hélia H. Sato e Helena M. A. B. Cardello, pelo suporte técnico concedido.

À técnica do LEP, Joyce, que auxiliou na realização das análises laboratoriais.

Aos técnicos, Ari, Carlão, Chico, Fifa, Norma e Zazá, pela colaboração durante o trabalho.

À Alline, Leila, Lyssa, Mara e Silvânia pela ajuda no processamento do produto.

À Silvânia, pela companhia nas refeições e pela amizade.

À Mara e a Junko, pela companhia nas noites não durmidas e pelos momentos de descontração.

À Ana Luiza e Leila pelo companheirismo e neuroses divididas.

À Anna e Ermelinda, pela atenção e ajuda dada.

À Alessandra, Gisele, Mitie e Simone, que estiveram presentes em mais uma etapa de minha vida.

Aos colegas do LEP, que compartilharam comigo as alegrias e tristezas durante a execução deste trabalho.

*Dedico este trabalho
à minha mãe, a quem devo tudo o que sou hoje,
ao meu irmão e ao meu pai.
E também ao meu “lindinho”,
pelo companheirismo, pela dedicação e,
principalmente, pela paciência.*

ÍNDICE GERAL

Resumo Geral.....	xi
Abstract	xiii
Introdução Geral	xv
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1 AÇAÍ	3
1.2 TECNOLOGIA DE OBSTÁCULOS	8
1.2.1 FATORES.....	9
1.2.2 APLICAÇÕES DA TECNOLOGIA DE OBSTÁCULOS.....	10
1.2.3 ALIMENTOS CONSERVADOS PELA TECNOLOGIA DE OBSTÁCULOS.....	14
1.3 REOLOGIA.....	15
1.3.1 LEI DA VISCOSIDADE DE NEWTON.....	15
1.3.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS.....	16
1.3.3 MODELOS REOLÓGICOS.....	18
1.3.4 VISCOELASTICIDADE LINEAR.....	19
1.3.5 EFEITO DE DESLIZAMENTO.....	21
1.3.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	23
1.3.7 REGRA DE COX-MERZ.....	24
1.3.8 REOLOGIA DE ALIMENTOS.....	24
1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	28
CAPÍTULO 2 – TECNOLOGIA DE OBSTÁCULOS.....	35
2.1 INTRODUÇÃO.....	37
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	39
2.2.1 MATERIAL.....	39
2.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	40
2.2.3 FORMULAÇÕES.....	41
2.2.4 VARIÁVEIS DE CONTROLE.....	42
2.2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	42
2.2.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	45
2.2.7 ANÁLISE SENSORIAL.....	46
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
2.3.1 VIDA-DE-PRATELEIRA.....	47
2.3.1.1 pH.....	47
2.3.1.2 °Brix.....	48
2.3.1.3 Teor de açúcares e atividade de água (a_w).....	49
2.3.1.4 Cor.....	55

2.3.1.5 Análise microbiológica.....	73
2.3.1.6 Acidez total.....	77
2.3.1.7 Atividade enzimática.....	79
2.3.1.8 Análise sensorial.....	81
2.4 CONCLUSÕES.....	89
2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
 CAPÍTULO 3 – REOLOGIA.....	 95
3.1 INTRODUÇÃO.....	97
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	101
3.2.1 MATÉRIA-PRIMA	101
3.2.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	101
3.2.2.1 Determinação da distância entre as placas (<i>gap</i>).....	102
3.2.2.2 Ensaios de escoamento em estado estacionário.....	102
3.2.2.3 Ensaios oscilatórios – estado dinâmico.....	103
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
3.3.1 DETERMINAÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE AS PLACAS (GAP).....	105
3.3.2 CURVAS DE ESCOAMENTO – ESTADO ESTACIONÁRIO.....	107
3.3.2.1 Efeitos de superfície.....	107
3.3.2.2 Comportamento reológico.....	113
3.3.2.3 Viscosidade aparente.....	119
3.3.2.4 Ajuste do modelo matemático.....	121
3.3.2.5 Efeito da temperatura.....	125
3.3.3 ENSAIOS OSCILATÓRIOS – ESTADO DINÂMICO.....	129
3.3.3.1 Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear.....	129
3.3.3.2 Efeitos de superfície e parâmetros reológicos G' e G''	133
3.3.4 REGRA DE COX-MERZ	141
3.4 CONCLUSÕES.....	149
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151
 ANEXO A.....	 155
ANEXO B.....	161

Resumo Geral

O objetivo deste estudo foi melhorar o processo de conservação de polpa de açaí, através da aplicação da tecnologia de obstáculos em condições mais brandas que as encontradas na literatura (Carneiro, 2000) e ampliar os conhecimentos sobre o comportamento reológico da polpa de açaí.

Na aplicação da tecnologia de obstáculos, os seguintes fatores foram utilizados: diminuição do pH a 3,5 pela adição de 0,5% p/p de ácido cítrico, tratamento térmico (82,5°C durante 1 minuto), redução da atividade de água pela adição de sacarose (10, 25 e 40% p/p) e adição de sorbato de potássio (0,075 e 0,15% p/p). Um planejamento experimental completo do tipo fatorial 2^2 foi usado na elaboração das formulações do produto. Adicionalmente, uma formulação de controle, apenas acidificada e tratada termicamente, foi feita. As formulações foram acondicionadas em potes de vidro e armazenadas a 25°C na ausência de luz durante 5 meses. A formulação 2 (0% de sorbato de potássio e 40% de sacarose) foi descartada por problemas microbiológicos no primeiro mês de armazenamento. A formulação 8 (0% de sorbato de potássio e 0% de sacarose) foi rejeitada sensorialmente no primeiro mês de estocagem e a 1 (0% de sorbato de potássio e 10% de sacarose) após 3 meses de estocagem. As formulações 4 (40% de sacarose e 0,15% de sorbato de potássio) e 5 (25% de sacarose e 0,075% de sorbato de potássio) atingiram os 5 meses de estocagem sem contaminação microbiológica e apresentaram boa aceitação sensorial.

No estudo do comportamento reológico da polpa de açaí, um reômetro de tensão controlada Carri-Med CSL² 500, equipado com geometria de placas paralelas em aço inoxidável (superfícies lisa e rugosa) de 4,0cm de diâmetro foi usado. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 10, 25, 40, 55 e 70°C. O produto apresentou comportamento pseudoplástico com tensão residual, sendo este comportamento melhor descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley, após a eliminação da tixotropia. Um comportamento tixotrópico foi observado em todas as temperaturas estudadas. A equação de Arrhenius foi usada para estudar o efeito da temperatura na viscosidade do produto. A baixas tensões de cisalhamento, tanto em escoamento estacionário, como dinâmico foi constatada a presença de deslizamento. A polpa se comportou como um gel fraco, sem dependência da temperatura. A regra de Cox-Merz modificada foi aplicável nos dados das propriedades em estado estacionário e dinâmico da polpa de açaí.

Palavras-chave: açaí, tecnologia de obstáculos, reologia.

Abstract

The objective of this study was to improve the preservation process of the assai pulp through the application of obstacles technology in milder conditions than the ones applied by Carneiro (2000) and to extend the knowledge on rheological behavior of the assai pulp.

In the application of the obstacles technology, the following preservation factors were used: reduction of pH to 3.5 for the addition of 0.5% w/w of citric acid, thermal treatment (82.5°C for 1 min), reduction of the water activity for the addition of sucrose (10, 25 and 40% w/w) and addition of potassium sorbate (0, 0.075 and 0.15% w/w).

A complete experimental planning of factorial type 2^2 was used in the elaboration of the formulations of the product. Additionally, a control formulation, acidified and only thermally treated, was made. The formulations were conditioned in glass flasks and stored at 25°C in the absence of light for 5 months. The formulation 2 (0% of potassium sorbate and 40% of sucrose) was discarded because of microbiologic problems in the first month of storage. The formulation 8 (0% of potassium sorbate and 0% of sucrose) was not accepted sensorially in the first month of storage and 1 (0% potassium sorbate and 10% of sucrose) after 3 months storage. The formulations 4 (40% of sucrose and 0.15% of potassium sorbate) and 5 (25% of sucrose and 0.075% of potassium sorbate) showed a good overall acceptability shelf-life time of 5 months.

In the study of the rheological behavior of the assai pulp, a controlled stress rheometer from Carri-Med CSL² 500, equipped with parallel-plate geometry of stainless steel (smooth and grooved surfaces) of 4.0 cm of diameter was used. The assays were carried through in the temperatures of 10, 25, 40, 55 and 70°C. The product showed shear-thinning behavior with yield stress and the flow curves followed the Herschel-Bulkley model. Thixotropic behavior was observed in all the studied temperatures. The Arrhenius equation was used to study the effect of the temperature on the viscosity. At low shear stress, the presence of slip effects was evidenced (steady and oscillatory state). The assai pulp gave a weak gel-like response independent of the temperature. The modified Cox-Merz rule was applicable to the steady and dynamic properties data on assai pulp.

Key-words: assai, hurdle technology, rheology.

Introdução Geral

O açaí é o fruto da palmeira *Euterpe oleracea* Mart., proveniente do estuário Amazônico. A crescente expansão do mercado consumidor, principalmente no Sul e Sudeste do Brasil, vem despertando grande interesse de investidores e grupos empresariais, entusiasmados com as perspectivas promissoras do produto no mercado interno e externo.

O consumo da polpa de açaí é feito de várias formas, seja como complemento alimentar, acompanhando outras frutas, com açúcar ou cereais, ou mesmo pura. Uma justificativa para a grande aceitação da polpa de açaí é a elevada quantidade de micro nutrientes presente (potássio, cálcio, cobre, entre outros), além do sabor tido como agradável.

Atualmente, a polpa de açaí é conservada pelo processo de congelamento, o que dificulta o controle da contaminação microbiológica e agrega um elevado custo ao produto. Um processo alternativo de conservação seria a aplicação da tecnologia de obstáculos, que é uma opção simples e viável, além de possibilitar a economia de energia e gastos com instalações de câmaras frigoríficas.

O mercado consumidor tem se mostrado cada vez mais exigente, quanto a qualidade dos produtos. Além disso, a procura por produtos com características próximas ao alimento "in natura" vem aumentando, tendo como consequência, o constante aperfeiçoamento e desenvolvimento das tecnologias de conservação de alimentos. Alimentos preservados através dos métodos combinados possuem elevadas propriedades sensoriais e nutritivas, além do baixo custo tecnológico. A estabilidade do produto a temperatura ambiente também é um fator de grande importância, principalmente em países em desenvolvimento, os quais possuem tecnologia e infra-estrutura de estocagem refrigerada deficiente.

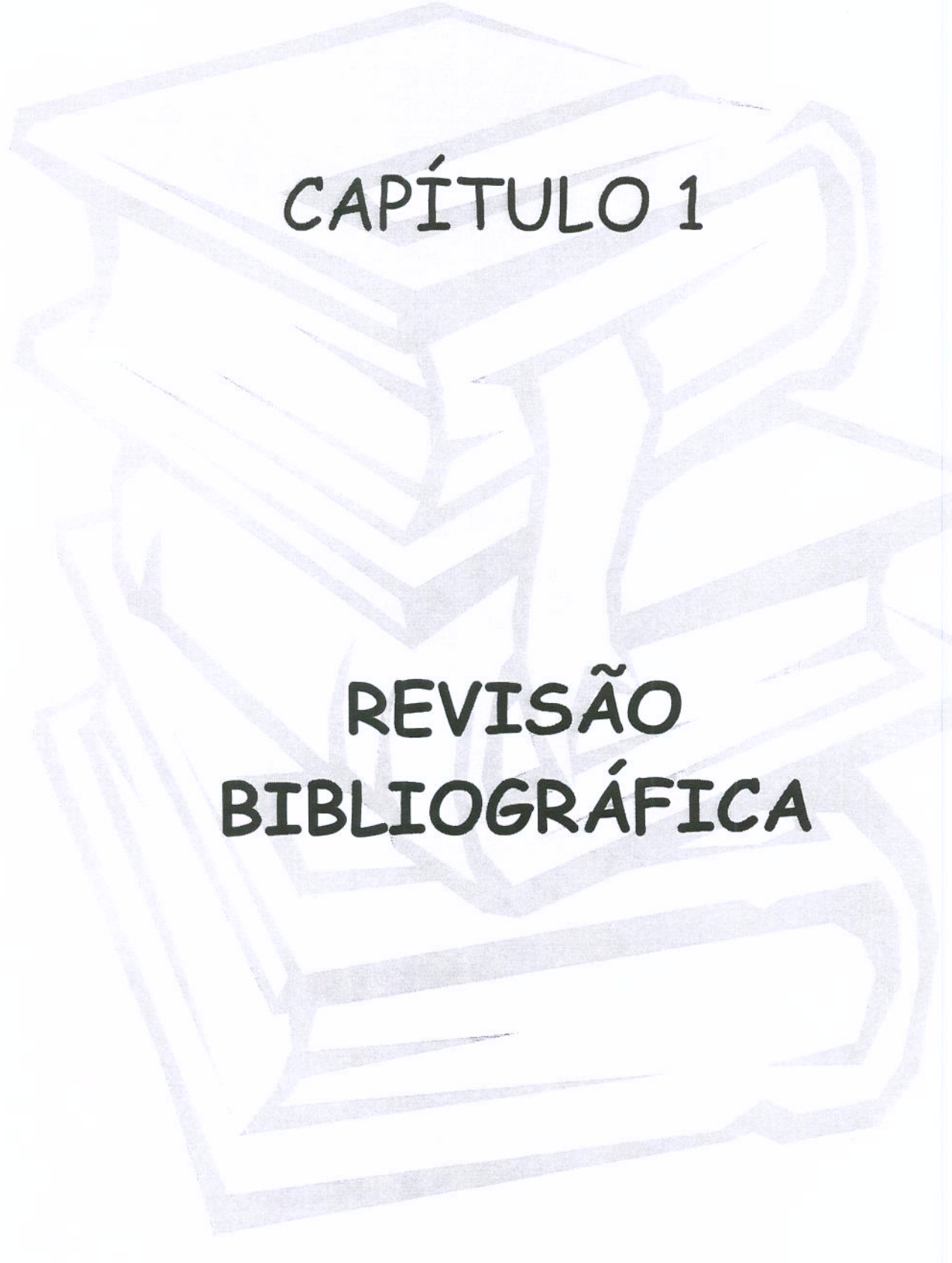
Adicionalmente, as propriedades reológicas da polpa de açaí são essenciais no projeto de equipamentos e processos, além de serem empregadas como medidas de controle de qualidade e de processo.

Como objetivo geral, pode-se afirmar que se pretendeu aprimorar o processo de conservação de polpa de açaí, através da aplicação da tecnologia de barreiras em condições mais brandas às aplicadas por Carneiro (2000). Adicionalmente, ensaios reológicos em estado dinâmico foram realizados, a fim de ampliar os conhecimentos sobre o comportamento reológico da polpa de açaí, auxiliando no desenvolvimento de processos e novos produtos.

De acordo com o exposto anteriormente, o presente estudo teve como objetivos principais:

- verificar a aplicação da tecnologia de barreiras na conservação de polpa de açaí usando os seguintes fatores: redução do pH (adição de ácido cítrico), tratamento térmico brando, diminuição da atividade de água (adição de sacarose) e adição de sorbato de potássio;
- analisar o comportamento do produto durante 5 meses de armazenamento a temperatura ambiente, através de análises físicas, químicas e microbiológicas;
- estudar a aceitação sensorial das formulações obtidas nos tempos de armazenamento de 0, 3 e 5 meses;
- caracterizar o comportamento reológico da polpa não tratada de açaí em estado dinâmico;
- analisar o efeito de escorregamento da polpa de açaí observado por Carneiro (2000) com o uso das superfícies rugosa e lisa através de ensaios em estado estacionário e dinâmico.

A apresentação da dissertação foi feita na forma de capítulos. O capítulo 1 apresenta a revisão bibliográfica; no capítulo 2 faz-se uma introdução sobre o açaí, características gerais, uso da tecnologia de obstáculos, materiais e métodos empregados, resultados e discussão e conclusão. No capítulo 3 discute-se o estudo da reologia da polpa, do mesmo modo desenvolvido em 2. Por fim, são apresentadas as conclusões gerais obtidas do desenvolvimento do presente trabalho.



CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Açaí

O açaizeiro, ou açaí-do-pará (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma das palmeiras mais características do Pará (Figura 1.1), encontrada em quase todo o Estado. Sua maior ocorrência se dá no estuário amazônico, em áreas de várzea, igapó e terra firme (Cavalcante, 1974), locais com umidade permanente em condições não excessivas, as quais não prejudicam o desenvolvimento da palmeira.

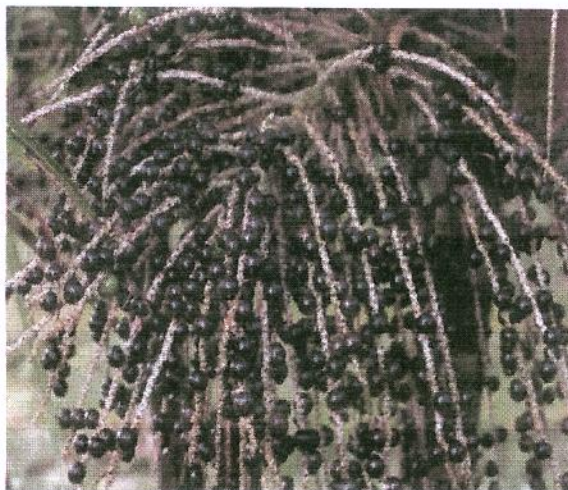


Figura 1.1- Cacho do fruto açaí

O açaizeiro, ou simplesmente açaí, também é conhecido como palmito jussara, pinet, oyasai, pinapalm ou manacá, dependendo da região.

Os principais produtos alimentícios obtidos do açaizeiro, conhecidos e divulgados, são o palmito e o fruto açaí (Costa *et al.*, 1973). Os frutos, os quais se apresentam em cachos, possuem forma arredondada ou ovóide, rica polpa comestível e um caniço duro (Açaí, 2000). A parte comestível do fruto corresponde a 15 - 20 % do seu peso (Rogez *et al.*, 1998).

O açaí tem uma cor típica roxo-violeta, devido à presença de um elevado teor de pigmentos antocianinas (Araújo *et al.*, 1998). Esses pigmentos geralmente apresentam coloração vermelha brilhante em meio ácido, mudando para azul em meio alcalino (Bobbio & Bobbio, 1992). As antocianinas são degradadas por temperatura, presença de luz, oxigênio, ação enzimática, bem como dióxido de enxofre (Rogez, 2000).

As duas antocianinas presentes no açaí são cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo. Amostras de açaí grosso possuem em média 357 mg de antocianinas / 100g de açaí em período de baixa produção, passando este valor para 926 mg / 100g de açaí em período de alta produção (Rogez, 2000).

A frutificação pode ocorrer durante o ano inteiro, sendo a estação seca, de julho a dezembro, o período de maior abundância e também de frutos que fornecem vinho de melhor sabor (Cavalcante, 1974). Comercialmente, esse suco ou “vinho” de açaí é denominado açaí ou polpa de açaí.

O processo de obtenção deste produto se restringe à imersão do fruto em água morna por tempo determinado, a fim de amolecer o mesocarpo antes do despulpamento. Esta etapa é facultativa, pois depende da proveniência dos frutos, seu grau de maturidade e período do ano. O tempo e a temperatura variam amplamente de um fabricante para o outro, sendo que usualmente o tempo varia de 10 a 60 minutos e a temperatura de 25-30°C (temperatura ambiente) a 60°C. Após o amolecimento, o despulpamento é realizado com o auxílio de máquinas (mecânicas ou elétricas), ou manualmente, podendo ser feito com ou sem adição de água. Em seguida, o produto obtido passa por uma peneira (Rogez, 2000), obtendo a polpa para consumo.

Esse suco de açaí é classificado, de acordo com a adição ou não de água e seus quantitativos (% de sólidos totais), em: polpa de açaí (polpa extraída sem adição de água e sem filtração); açaí grosso ou especial (polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando sólidos totais acima de 14 %); açaí médio ou regular (polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando sólidos totais entre 11 e 14 %) e açaí fino ou popular (polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando sólidos totais entre 8 e 11%) (Brasil, 2000).

De acordo com o Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) da polpa de açaí, as características físicas e químicas devem obedecer aos limites apresentados na Tabela 1.1 (Brasil, 2000).

Tabela 1.1 – Características físicas e químicas da polpa de açaí - PIQ

	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
pH	4,00	6,20
Acidez total, em ácido cítrico (g/100g)		0,27 (fino) 0,40 (médio) 0,45 (grosso)
Lipídeos totais (g/100gms)	20,0	60,0
Proteínas (g/100gms)	6,0	-
Açúcares totais (g/100gms)	-	40,0

Obs.: gms = gramas de matéria-seca. Fonte: Brasil (2000).

A polpa de açaí possui um grande mercado em toda a região amazônica, alcançando um consumo significativo, estimado entre 100 mil a 180 mil litros por dia, apenas na cidade de Belém (Açaí, 2000). O consumo diário da polpa de açaí na cidade de Macapá está entre 27 mil e 34 mil litros (Sousa *et al.*, 1999).

A polpa de açaí exerce um papel básico na alimentação da população amazônica, sendo consumido sob a forma de refrescos e sorvetes, ou engrossado com farinha d'água ou de tapioca, acompanhando peixes ou camarão seco, carnes e arroz com feijão, ou ainda puro (Açaí, 2000).

Um resumo da literatura sobre a composição química do açaí médio e grosso está apresentado na Tabela 1.2 (Rogez, 2000; Carneiro 2000).

Tabela 1.2 – Composição química da polpa de açaí (gms = grama matéria seca)

Constituintes	Rogez (2000)	Carneiro (2000)
	suco	
pH	5,23	5,1
Matéria-seca (%)	15,26	14,97
Proteína (g/100 gms)	10,05	9,37
Lípídeos totais (g/100 gms)	52,64	48,05
Açúcares totais (g/100 gms)	2,96	-
Açúcares redutores (g/100 gms)	2,91	-
Sacarose (g/100 gms)	0,05	-
Fibras totais (g/100 gms)	25,22	-
Fibras insolúveis (g/100 gms)	-	15,93
Cinzas (g/100 gms)	3,09	2,55

Fonte: Rogez (2000); Carneiro (2000)

A degradação do açaí é muito rápida e, mesmo sob refrigeração, seu tempo máximo de conservação é de no máximo 12 horas. Um dos fatores responsáveis pela sua alta perecibilidade é a elevada carga microbiana presente no fruto (Sousa *et al.*, 1999). A diversidade da flora microbiana presente no açaí, tanto qualitativa quanto quantitativa, varia em função da procedência (Rogez *et al.*, 1998). No entanto, os padrões microbiológicos para a polpa de fruta devem obedecer aos limites: coliformes fecais, máximo $10^2/\text{g}$ e *Salmonella*, ausente em 25 g (Brasil, 2001).

Paralelamente, outro fator de grande influência na conservação da polpa de açaí é a presença de enzimas de degradação, as quais são responsáveis pelas rápidas alterações de cor e aparecimento do sabor azedo. Destaca-se a peroxidase, por ser a enzima mais termoresistente e, portanto, um excelente indicador da qualidade de tratamento térmico efetuado (Queiroz *et al.*, 1998).

Um estudo sobre a pasteurização do açaí (82,5°C por 1 minuto) com adição de ácido cítrico (pH inferior a 4) foi realizado, proporcionando a destruição completa dos bolores e leveduras, a inativação das enzimas peroxidase e polifenoloxidase, uma redução das bactérias e valores inferiores a 15% de perdas de pigmentos antocianinas. A redução do pH ocasionou perdas menos importantes do que o tratamento térmico, pois as antocianinas são mais estáveis aos valores mais baixos de pH (Rogez, 2000).

1.2 Tecnologia de Obstáculos

A tecnologia de obstáculos, também denominada métodos combinados ou tecnologia de barreiras, foi desenvolvida há muitos anos, como um novo conceito para a produção de alimentos econômicos, saborosos, nutritivos, estáveis e seguros (Grijspawrdt-Vink, 1994).

A preservação de alimentos através de métodos combinados consiste na aplicação de diversos obstáculos, os quais, podem agir de maneira sinérgica, com a finalidade de prevenir ou retardar o crescimento microbiológico, podendo resultar em produtos estáveis à temperatura ambiente (Chirife & Favetto, 1992). A aplicação destes fatores combinados pode ser vantajosa, principalmente, por permitir o emprego de um tratamento menos austero, melhorando a qualidade do produto (Chirife, 1993).

A preservação de alimentos implica em colocar os microrganismos em um meio hostil, com o intuito de inibir seu crescimento, diminuir sua sobrevivência ou causar sua morte. As possíveis respostas dos microrganismos a este meio hostil determinam se eles podem crescer ou morrer. Recentes avanços têm sido realizados em relação a estas respostas considerando a homeostase, exaustão metabólica e reação de estresse dos microrganismos e a aplicação da tecnologia de obstáculos (Leistner, 2000).

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 (Grijspawrdt-Vink, 1994; Leistner & Gorris, 1995).

Outro fenômeno de importância prática é a exaustão metabólica dos microrganismos, que pode causar a “auto-esterilização” do alimento. Uma explicação geral para este comportamento pode ser que os microrganismos que não podem crescer

irão morrer, e eles morrerão mais rapidamente se a estabilidade é próxima ao ponto inicial de crescimento, a temperatura de estocagem é alta, conservantes estão presentes e os microrganismos estão danificados. Aparentemente, microrganismos em alimentos estáveis preservados por tecnologia de obstáculos se esforçam para restaurar os mecanismos homeostáticos e superar o meio hostil. Para isto, eles usam toda sua energia, o que os torna metabolicamente exaustos, causando sua morte. Isto conduz à auto-esterilização de tais alimentos (Leistner, 2000).

Algumas bactérias tornam-se mais resistentes ou mais nocivas quando submetidas ao estresse, pois podem produzir proteínas que dificultam a aplicação da tecnologia de obstáculos. Por isto, a preservação multidirecionada de alimentos poderia ser uma solução para evitar a síntese destas proteínas, que poderia comprometer a estabilidade microbiológica e a segurança de alimentos preservados por tecnologia de obstáculos. Neste caso, vários fatores seriam aplicados simultaneamente, tornando mais difícil esta síntese (Leistner, 2000).

1.2.1 Fatores

Um conjunto de obstáculos é inerente para cada alimento seguro e estável, o qual difere em qualidade e intensidade, dependendo do produto em particular (Leistner, 2000).

As barreiras mais importantes utilizadas são alta ou baixa temperatura, redução da atividade de água, acidificação, diminuição do potencial redox, flora competitiva e conservante (Leistner & Gorris, 1995).

Pesquisas em processos combinados têm proporcionado excelentes resultados na América Latina, através do programa CYTED-D (Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento) (Leistner, 1992). O programa CYTED-D desenvolveu um subprograma de identificação de importantes alimentos de umidade intermediária (AUI) (Aguilera & Parada, 1992). Em 10 países da América Latina, foram pesquisados alimentos tradicionais preservados pela tecnologia de obstáculos e identificados 260 diferentes itens provenientes de frutas, vegetais, peixe, produtos lácteos, carne e cereais, os quais apresentavam freqüentemente uma alta atividade de água, às vezes $> 0,97$ e que eram estáveis a temperatura ambiente (25 - 30°C) por vários meses (Leistner & Gorris, 1995). A Tabela 2.1 apresenta os principais fatores e respectivas combinações utilizadas na

preservação dos alimentos selecionados na América Latina, de acordo com o programa CYTED-D (Aguilera & Chirife, 1994; Welte *et al.*, 1994).

Tabela 2.1 – Principais fatores utilizados na América Latina para a preservação de alimentos tradicionais por Métodos Combinados.

Produto	Fatores						
	a_w	pH	F	t	Def.	Conserv.	Flora C.
Frutas e vegetais	x	x	x	-	-	x	x
Carnes	x	x	x	-	x	x	x
Pescado	x	x	x	x	x	-	-
Leite e derivados	x	x	x	x	-	x	x
Panificação	x	-	x	-	-	x	-
Miscelânea	x	x	x	-	-	x	-

Simbologia: a_w = atividade de água; F = tratamento térmico brando; t = refrigeração branda; Def. = defumação; Conserv. = conservantes; Flora C. = flora competitiva. Fonte: Aguilera & Chirife, 1994; Welte *et al.*, 1994.

A deterioração é melhor prevenida pela redução do pH e pela presença de um preservante de um ácido fraco, simultaneamente (Gould, 1996). Os ácidos fortes não afetam o pH da mesma forma que os ácidos fracos, pois estes permeiam através das membranas. Entre os ácidos fracos usados, pode-se citar o ácido sórbico, propiônico e benzoico. (Alzamora, 1997).

O ácido sórbico e seus sais são usados amplamente como preservante de produtos alimentícios, sendo que o sorbato tem sido considerado um agente antimicrobiano mais efetivo do que outros como o benzoato e propionato (Sofos, 1989).

De acordo com a resolução nº 04/88 – CNS/MS de 24 de novembro de 1988 referente a aditivos intencionais, a quantidade máxima de sorbato de potássio permitida para produtos de frutas é 0,20g/100 ml (ou g/100g).

1.2.2 Aplicações da Tecnologia de Obstáculos

Os procedimentos tradicionais de preservação de alimentos implicam no uso de condições extremas, tais como altos níveis de açúcar ou sal, altas temperaturas, alta acidificação ou aplicação de secagem, causando danos irreparáveis nas propriedades organolépticas dos alimentos (Chirife, 1993).

A Tabela 2.2 apresenta algumas limitações dos métodos convencionais de preservação de alimentos (Chirife, 1993; Aguilera & Chirife, 1994).

Tabela 2.2 – Algumas limitações dos métodos tradicionais de preservação dos alimentos baseados em um tipo de obstáculo.

<i>Método</i>	<i>Obstáculo</i>	<i>Limitações</i>
Secagem	a_w	- Perda de sabor, formato e cor - Textura pobre - Lenta/incompleta reidratação
Liofilização	a_w	- Custos
Enlatamento	Inativação térmica	- Perda de qualidade - Custo da embalagem e energia
Salga	a_w	- Alto conteúdo de sal - Textura pobre (carnes)
Acidificação (natural/artificial)	pH	- Mudança de sabor devido à alta acidez
Conservantes	Ação antimicrobiana	- Problemas de origem legal e de saúde pública
Refrigeração/Congelamento	Baixa temperatura (congelamento + a_w)	- Custo de energia - Ausência de cadeia do frio

Fonte: Chirife, 1993; Aguilera & Chirife, 1994.

A fim de minimizar estas alterações, vêm sendo desenvolvidos alimentos com atividade de água mais elevada, baseados na combinação de outros fatores para a prevenção do desenvolvimento microbiológico. Neste caso podem ser enquadrados os alimentos de umidade intermediária (AUI) e os alimentos auto-estáveis (AAE) ou prontos para consumo.

Há várias definições encontradas na literatura para alimentos de umidade intermediária (AUI). Os AUI são definidos como alimentos estáveis ao armazenamento sem refrigeração ou processamento térmico, podendo ainda ser consumidos sem reidratação. Apresentam atividade de água variando de 0,65 a 0,85 e umidade entre 15 e 40% (Aguilera & Parada, 1992). Os AUI apresentam características organolépticas indesejáveis por causa da secagem intensa ou dos altos níveis de soluto necessários para reduzir a atividade de água suficientemente. Esta é a razão para que combinações de redução de atividade de água com outros fatores, incluindo tratamento térmico brando,

sejam desenvolvidas, possibilitando o uso de atividade de água mais elevada com baixas concentrações de soluto (Gould, 1996).

Os Alimentos Auto Estáveis (AAE) são basicamente uma extensão dos AUI, possuindo níveis mais altos de atividade de água, devido à utilização de um número maior de fatores combinados. Alguns exemplos de AAE são as frutas de alta umidade que são estáveis a atividade de água maior que 0,92 (Alzamora, 1997). Conseqüentemente, estas frutas apresentam a mesma estabilidade dos alimentos de umidade intermediária (AUI), porém com características organolépticas mais atrativas, próximas aos alimentos frescos (Alzamora *et al.*, 1993).

Os fatores de preservação e as respectivas concentrações usadas para a obtenção de produtos de frutas de alta umidade estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Principais fatores usados na tecnologia de produtos de frutas de alta umidade

<i>Fator</i>	<i>Intensidade do fator</i>
A_w (ajustada por mistura ou imersão em soluções de sacarose, glicose, maltodextrina, xarope de milho, etc.)	0,94 – 0,98
pH (ajustado pela adição de ácido fosfórico ou cítrico)	3,0 – 4,1
Tratamento térmico brando	
- Branqueamento	Vapor saturado (100°C)
- Envase a quente	
Conservantes	
- Sorbato de potássio ou benzoato de sódio	0 – 1500 ppm

Fonte: Daza *et al.*, 1996.

A preservação de alimentos através da aplicação da tecnologia de obstáculos é realizada tanto para o melhoramento de produtos tradicionais, quanto para o desenvolvimento de novos alimentos (Leistner, 1992).

A Figura 2.1 mostra alguns exemplos dos fatores utilizados na tecnologia de obstáculos. O exemplo (a) ilustra o princípio e representa um alimento que contém seis barreiras: alta temperatura de processamento (F), baixa temperatura de estocagem (t), baixa atividade de água (a_w), acidificação (pH), baixo potencial redox (E_h) e conservantes. Alguns microrganismos presentes podem superar alguns fatores, porém nenhum pode

superar todas barreiras usadas simultaneamente, por isto o alimento é microbiologicamente estável e seguro.

No entanto, o exemplo (a) é somente um caso teórico, porque todas as barreiras são da mesma intensidade. O exemplo (b) apresenta uma situação mais provável, pois a estabilidade deste produto é baseada em barreiras com diferentes intensidades. Neste produto, as principais barreiras são a a_w e os conservantes, enquanto a temperatura de estocagem, o pH e o potencial redox são menos importantes. Estas cinco barreiras são suficientes para inibir os tipos usuais e quantidade de microrganismos associados com tal produto. Quando há poucos microrganismos presentes no início (exemplo c), então menos intensas ou poucas barreiras são suficientes para a estabilidade do produto.

Por outro lado, como no exemplo (d), se por causa das condições higiênicas desfavoráveis, muitos microrganismos estão inicialmente presentes, nem mesmo as barreiras usuais conseguem prevenir a deterioração do produto. O exemplo (e) ilustra um alimento com elevada quantidade de nutrientes e vitaminas, que favorece o crescimento de microrganismos (efeito trampolim). Nos exemplos (d) e (e), deve-se adicionar outras barreiras, ou intensificar as barreiras já presentes para assegurar a estabilidade do produto (Leistner & Gorris, 1995).

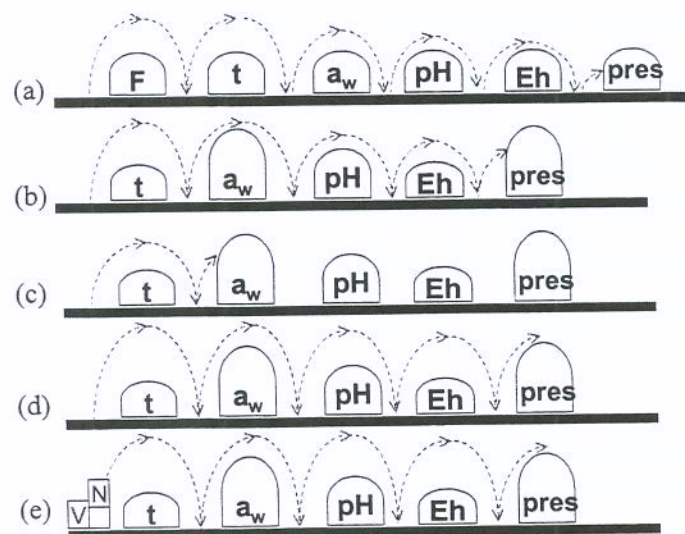


Figura 2.1 - Ilustração de 6 exemplos do efeito de barreiras. Fonte: Leistner & Gorris, 1995.

Símbolos: F= tratamento térmico; t=baixa temperatura armazenagem; a_w = baixa atividade de água; Eh= potencial redox; pres= conservantes; V= vitaminas; N= nutrientes

1.2.3 Alimentos conservados pela Tecnologia de Obstáculos

A preservação da polpa de açaí foi estudada por Carneiro (2000) utilizando a combinação dos seguintes fatores: tratamento térmico (70°C por 3 minutos), diminuição do pH para $\leq 3,6$ pela adição de ácido cítrico, sorbato de potássio (0,2%) e redução da a_w (0,89 – 0,97) pela adição de sacarose. O resultado obtido foi um produto microbiologicamente estável por 5 meses à temperatura de 25°C.

Lombard *et al.* (2000) concluíram que é possível prolongar a vida de prateleira do pão cozido sul africano de 1, para no mínimo 7 dias, aplicando a tecnologia de obstáculos. O fator mais importante para a estabilidade microbiológica foi a adição de glicerol (120 e 180 g/kg de farinha), obtendo um produto com $a_w < 0,94$, porém considerado não ideal sensorialmente.

Um estudo sobre a preservação e estabilidade do “*keema*” caprino foi realizado por Karthikeyan *et al.* (2000), através da combinação dos seguintes fatores: a_w a 0,9 (adição de proteína isolada de soja), pH a 5,8 (adição de ácido láctico), embalagem à vácuo, tratamento térmico e adição de 500 ppm de ácido ascórbico, 500 ppm de ácido sórbico e 100 ppm de nitrito de sódio. O produto, estocado à temperatura ambiente, apresentou estabilidade microbiológica e aceitabilidade sensorial até o terceiro dia, enquanto o “*keema*” não-tratado somente no primeiro dia.

Forni *et al.* (1997) estudaram a influência dos xaropes com maltose, sacarose e sorbitol na estabilidade da cor de damasco desidratado osmoticamente ($a_w=0,86$) e posteriormente congelado. A desidratação com o xarope de maltose apresentou melhor resultado, pois a cor manteve-se estável durante a estocagem refrigerada (-20°C) por 8 meses.

Através de um estudo sobre os pigmentos antocianinas da ameixa constatou-se a inativação de enzimas de escurecimento através da aplicação de um tratamento térmico de 150 s com injeção direta de vapor. O produto estocado, por 90 dias em temperatura ambiente, em sistema ($a_w=0,98$ com sacarose e 0,1% de benzoato) com pH a 2,95 apresentou melhor retenção do pigmento, bem como estabilidade microbiana (Wesche-Ebeling *et al.*, 1996).

A influência da pasteurização na cor de sucos de “grapefruit” foi estudada por Lee & Coates (1999). A pasteurização a 91°C alterou levemente os 3 parâmetros (L^* , a^* e b^*) de cor no suco, tornando a cor mais clara e luminosa. Por outro lado, os principais carotenóides (beta caroteno e licopeno) não apresentaram alteração após a pasteurização.

Um trabalho realizado com purê de banana mostrou que tanto o crescimento da flora microbiológica nativa, como o da inoculada, pode ser prevenido por até 120 dias de estocagem ajustando a_w a 0,97, pH a 3,4, adicionando 250 ppm de ácido ascórbico, 100 ppm de sorbato de potássio, 400 ppm de bissulfito de sódio e aplicando um leve tratamento térmico (Guerrero *et al.* 1994).

1.3 Reologia

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais: é o estudo da maneira que os materiais respondem a uma tensão ou deformação aplicada. As propriedades reológicas exercem fator primordial no processo industrial, pois além de serem empregadas como medida de controle de qualidade, no projeto de equipamentos e processos, também são essenciais no desenvolvimento e aceitação do produto pelo consumidor.

1.3.1 Lei da Viscosidade de Newton

Isaac Newton introduziu o conceito de viscosidade em 1687, dando atenção para líquidos e apresentou as hipóteses associadas com o escoamento simples de fluidos entre duas placas paralelas. A viscosidade é sinônimo de atrito interno e é uma medida da resistência ao escoamento. A força por unidade de área requerida para produzir o movimento é denominada por tensão de cisalhamento, a qual é proporcional à taxa de deformação, $\dot{\gamma}$.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

onde: - σ - tensão de cisalhamento (Pa)

- η - viscosidade (Pa.s).

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

Os fluidos que se comportam de acordo com o postulado de Newton (equação 1.1) são denominados fluidos Newtonianos (Barnes *et al.*, 1989).

1.3.2 Comportamento Reológico de Fluidos não-Newtonianos

Todos os fluidos que não seguem o comportamento Newtoniano podem ser denominados de não-Newtonianos e serem convenientemente classificados como independentes, ou dependentes do tempo, ou ainda viscoelásticos (Figura 3.1).

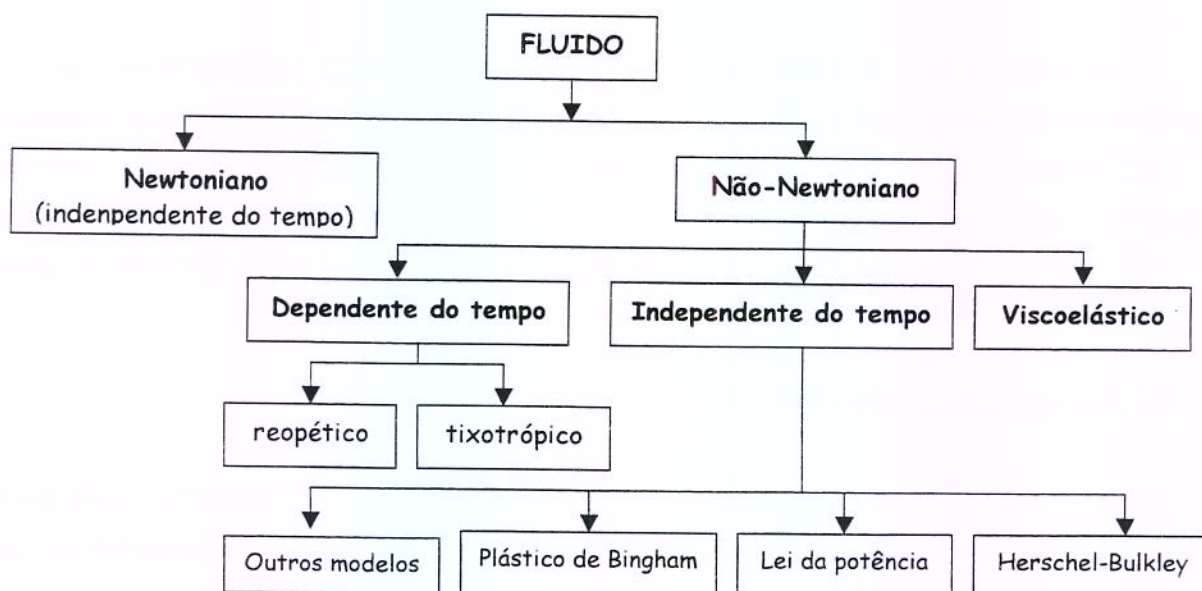


Figura 3.1 - Classificação do comportamento reológico de fluidos (Steffe, 1996)

A viscosidade aparente (quociente entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação) de fluidos não-Newtonianos independentes do tempo depende somente da taxa de deformação a temperatura e concentração constante. Estes fluidos ainda são subdivididos em duas categorias:

- aqueles que apresentam uma tensão inicial σ_0 que precisa ser vencida para iniciar o escoamento (Herschel-Bulkley e plástico de Bingham);

- aqueles que não apresentam uma tensão inicial σ_0 que precisa ser vencida para iniciar o escoamento (dilatante e pseudoplástico).

Não há dúvida sobre a utilidade do conceito de tensão residual em algumas situações práticas, mas sua existência é questionável. Para suspensões e soluções diluídas, pode-se afirmar que o escoamento ocorre à tensões bem pequenas, não havendo tensão residual. Para sistemas mais concentrados, particularmente para materiais como géis, margarinas e sorvetes, pode-se questionar se a tensão residual existe ou não. Contudo há evidências experimentais que sugerem que até mesmo os sistemas concentrados escoam à tensões muito baixas (Barnes *et al.*, 1989).

A Figura 3.2 apresenta as curvas de escoamento típicas de fluidos independentes do tempo.

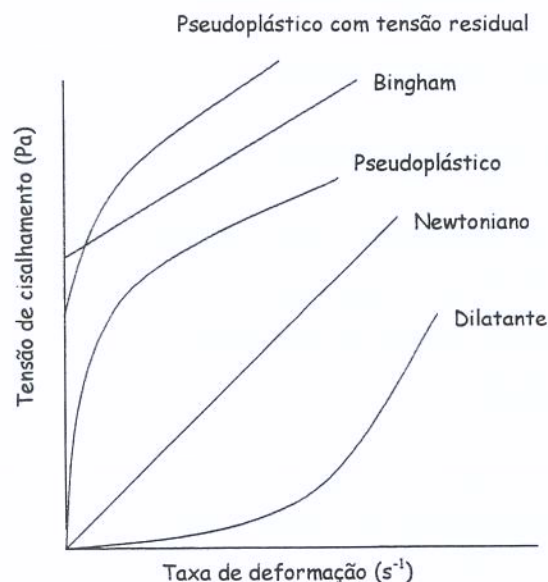


Figura 3.2 - Curvas típicas de escoamento de fluidos independentes do tempo

A maioria dos alimentos independentes do tempo apresenta comportamento pseudoplástico, tal como: os purês de frutas e hortaliças (Barbosa-Cánovas *et al.*, 1993). Este comportamento não-Newtoniano pode ser atribuído à presença de substâncias de alto peso molecular em solução e/ou aos sólidos dispersos na fase fluida (Rao, 1977).

Nos fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo, a viscosidade aparente varia tanto com a taxa de deformação, quanto com a duração de sua aplicação, sendo subdivididos em duas categorias: tixotrópico e reopético. A temperatura e taxa de

deformação constante, se a viscosidade aparente diminui com o tempo, então o fluido é tixotrópico; no entanto, se a viscosidade aparente aumenta com o tempo o fluido é denominado reopético. Em geral, purês de frutas apresentam comportamento tixotrópico mostrando decréscimo da viscosidade com o tempo de cisalhamento.

1.3.3 Modelos reológicos

Uma relação geral para descrever o comportamento de fluidos não-Newtonianos é o modelo Herschel-Bulkley (equação 1.2).

$$\sigma = \sigma_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (1.2)$$

onde: k é o índice de consistência (Pa.s^n)

n é o índice de comportamento de escoamento

σ_0 é a tensão residual (Pa)

Este modelo é apropriado para muitos fluidos alimentícios. Os fluidos Newtonianos, lei da potência (pseudoplástico quando $0 < n < 1$ ou dilatante quando $1 < n < \infty$) e plástico de Bingham podem ser considerados como casos especiais da equação do modelo Herschel-Bulkley.

A Tabela 3.1 apresenta os valores dos parâmetros em cada caso especial e também alguns exemplos de cada tipo de fluido (Steffe, 1996).

Tabela 3.1 - Fluido Newtoniano, lei da potência, plástico de Bingham, como casos especiais do modelo Herschel-Bulkley (equação 1.2)

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

Fonte: Steffe, 1996.

1.3.4 Viscoelasticidade linear

A palavra viscoelástico significa a existência simultânea de propriedades viscosas e elásticas em um material. É razoável dizer que os materiais reais são viscoelásticos, isto é, possuem ambas as propriedades (Barnes *et al.*, 1989).

A análise de um material viscoelástico é simples quando a relação entre a tensão e a deformação é linear em qualquer instante ou frequência, sendo apenas função do tempo e independente da magnitude da tensão ou deformação aplicada (Ferry, 1980).

A teoria linear é aplicável às pequenas deformações e as propriedades típicas de fluidos viscoelásticos podem ser interpretadas, através da utilização de combinações de um elemento sólido ideal obedecendo à lei de Hooke e um elemento fluido ideal obedecendo à lei de Newton.

A determinação das respostas de viscoelasticidade linear de materiais possibilita a elucidação da estrutura molecular de materiais. Além disso, em alguns casos os parâmetros do material são úteis no controle de qualidade de produtos industriais (Barnes *et al.*, 1989).

Os ensaios dinâmicos são úteis na caracterização da conformação macromolecular e das interações intermoleculares em solução (Lopes da Silva *et al.*, 1992). Em um experimento dinâmico, uma tensão ou deformação oscilatória senoidal a uma frequência ω é aplicada no material e a diferença de fase entre a tensão e deformação oscilatória, bem como a taxa de amplitude é medida (Ma & Barbosa-Cánovas, 1993). A deformação do material é uma função do tempo definida como:

$$\gamma = \gamma_o \text{ sen } (\omega t) \quad (1.3)$$

Onde γ_o é a amplitude máxima de deformação. A tensão correspondente (σ) pode ser representada como:

$$\sigma = \sigma_o \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (1.4)$$

Onde σ_o é a amplitude máxima de tensão e δ é o ângulo de fase entre a deformação e a tensão. A tensão correspondente à equação 1.4 pode ser expressa como:

$$\sigma = \gamma_o [G' \text{ sen } (\omega t) + G'' \cos (\omega t)] \quad (1.5)$$

Onde G' e G'' são os módulos de armazenamento e dissipação de energia, respectivamente, sendo ambos os módulos função da frequência e podem ser expressos da seguinte forma (Steffe, 1996):

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right) \cos (\delta) \quad (1.6)$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right) \text{ sen } (\delta) \quad (1.7)$$

$$G''(\omega)/G'(\omega) = \tan (\delta) \quad (1.8)$$

Os dados experimentais de G' e G'' podem ser graficados em função da frequência (ω) produzindo o “espectro mecânico”, cuja interpretação é análoga ao espectro de relaxação, considerando que baixas frequências correspondem a grandes intervalos de

tempo e vice-versa (Giboreau *et al.*, 1994). A Figura 3.3 mostra um espectro mecânico completo para polímeros de alto peso molecular.

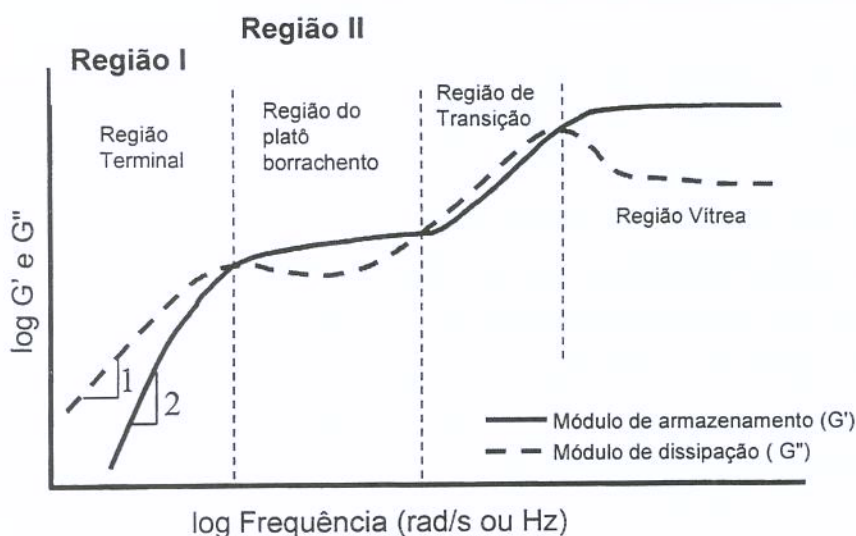


Figura 3.3 - Espectro mecânico típico de sistemas poliméricos.

1.3.5 Efeito de deslizamento

Um dos problemas mais comuns encontrados na realização de ensaios reológicos é o efeito de deslizamento, que é decorrente do tipo de sistema estudado. Este efeito pode ser observado tanto em ensaios em estado estacionário como em estado dinâmico. Em muitos casos, é necessário caracterizar este efeito, pois ele é observado em escoamento de tubos e canais livres. No entanto, ele deve ser eliminado para o estudo das interações entre a microestrutura e o escoamento do material.

O deslizamento ocorre no escoamento de sistemas com mais de uma fase, devido ao deslocamento da fase dispersa da vizinhança do sólido, levando à medida de viscosidade menor que a real. É uma consequência de forças químicas, viscoelásticas, fluidodinâmicas e estéricas, agindo na fase dispersa adjacente à parede (Barnes, 1995).

As seguintes condições geralmente conduzem a grandes e significativos efeitos de deslizamento:

- Partículas grandes;

- Grande dependência da viscosidade na concentração da fase dispersa, paredes lisas e dimensões de escoamento pequenas;
- Taxas de escoamento ou velocidades baixas, e
- Partículas e paredes com cargas eletrostáticas e a fase contínua eletricamente condutiva.

Os efeitos de deslizamento podem ser favorecidos pela gravidade em sistemas que apresentam alguma tendência à sedimentação (suspensões) ou à formação de uma camada de creme com o tempo (emulsões). As geometrias de placas paralelas e cone-placa, que são sistemas alinhados horizontalmente, são mais vulneráveis ao deslizamento, porque as dispersões que têm um tipo de microestrutura que pode escorregar, freqüentemente, de alguma maneira se separam por ação da gravidade.

A Figura 3.4 mostra algumas formas típicas de curvas de escoamento em vários tipos de viscosímetros, quando há deslizamento. Todas elas mostram o contorno característico de uma forma sigmóide dupla parcial ou completa. Normalmente é esperada uma simples descida de um platô Newtoniano a baixas taxas de deformação, seguida de uma região lei da Potência e novamente um platô Newtoniano a altas taxas de deformação (assumindo a inexistência de dilatância). É interessante observar que curvas de sigmóides duplas são possíveis somente quando dois mecanismos pseudoplásticos estão presentes, como por exemplo, uma suspensão floculada em um líquido pseudoplástico (Barnes, 1995).

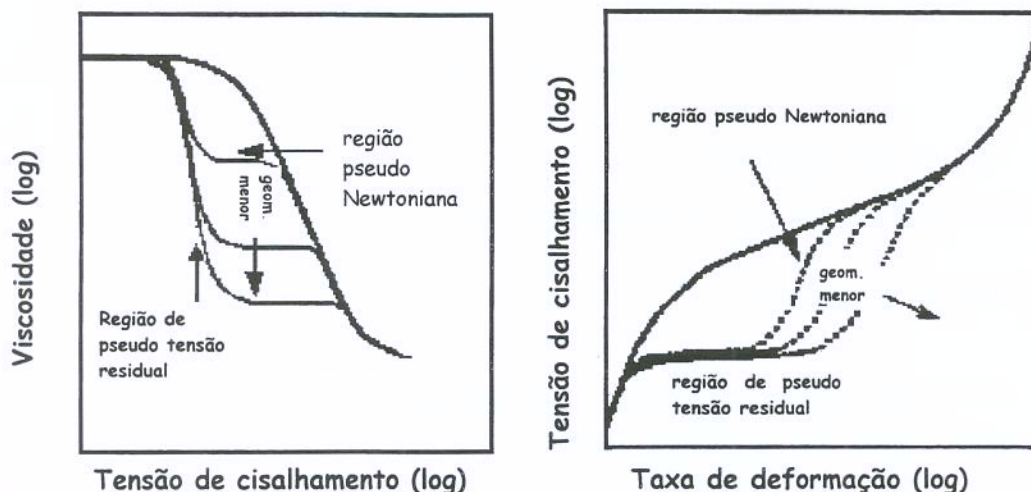


Figura 3.4 - Típico comportamento de deslizamento na parede como encontrado em várias geometrias de reômetros (Fonte: Barnes, 1995).

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

Uma forma de constatar a presença do deslizamento é a realização de ensaios com diferentes distâncias entre as geometrias, pois este evento faz com que a viscosidade medida entre as geometrias com tamanhos diferentes resulte em diferentes valores. Em particular, a viscosidade aparente diminui com o tamanho da geometria (Barnes, 1995).

Pode-se tentar eliminar o deslizamento alterando o caráter físico ou químico da parede. Geralmente, uma alteração física é realizada pela presença de ranhuras ou tornando a superfície áspera (Barnes, 1995).

1.3.6 Influência da temperatura

A influência da temperatura na viscosidade de fluidos Newtonianos pode ser expressa em termos da equação do tipo Arrhenius (equação 1.9), envolvendo a temperatura absoluta (T), a constante universal dos gases (R), e a energia de ativação da viscosidade (E_a) (Steffe, 1996).

$$\mu = f(T) = A \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (1.9)$$

Com fluidos não-Newtonianos, a viscosidade aparente a uma taxa de deformação específica é usada ao invés da viscosidade (Rao, 1977).

1.3.7 Regra de Cox-Merz

A relação empírica (equação 1.10), conhecida como “regra de Cox-Merz” (Cox-Merz, 1958), pode ser útil para materiais que são testados mais facilmente através de ensaios oscilatórios ao invés de condições estacionárias (Steffe, 1996). Nesta relação, observa-se que a viscosidade complexa é igual a viscosidade em estado estacionário, quando a taxa de deformação e frequência são iguais.

$$\eta^* = \eta \bigg|_{\omega = \dot{\gamma}} \quad (1.10)$$

Bistany & Kokini (1983) não conseguiram aplicar a regra de Cox-Merz para vários alimentos. No mesmo trabalho, no entanto, uma relação modificada da regra de Cox-Merz (equação 1.11) foi efetivamente capaz de relacionar as propriedades reológicas dinâmicas e estacionárias:

$$\eta^* = C' (\eta)^{\alpha'} \bigg|_{\omega = \dot{\gamma}} \quad (1.11)$$

Onde C' , α' , são constantes empíricas determinadas através de dados experimentais (Steffe, 1996).

1.3.8 Reologia de Alimentos

Bhattacharya (1999) estudou as propriedades de escoamento dependentes e não-dependentes do tempo da polpa de manga. O produto apresentou característica pseudoplástica com tensão residual e propriedades tixotrópicas. A tensão residual do purê de manga apresentou sensibilidade à temperatura, diminuindo rapidamente com o aumento da temperatura.

De acordo com estudos realizados por Grigelmo-Miguel *et al.* (1999), suspensões de fibra dietética de pêssego (5 a 20%) apresentaram comportamento pseudoplástico

seguindo o modelo da lei da potência. O modelo de Arrhenius descreveu o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente, sendo que esta aumentou potencialmente com a concentração na faixa de temperatura de 15 – 65°C. A pseudoplasticidade diminuiu linearmente com a concentração.

As propriedades reológicas da polpa tratada com enzima pectinase em diferentes tempos (30-150 min) e temperaturas (25-30°C) de tratamento, e várias concentrações de enzima foram estudadas por Bhattacharya & Rastogi (1998). As polpas de manga, tratada e não-tratada, apresentaram comportamento pseudoplástico e tensão residual. O índice de comportamento do fluido aumentou com o tempo de tratamento e/ou concentração de enzima. A viscosidade aparente diminuiu significativamente com o aumento da concentração de enzima.

Grigelmo Miguel & Martin-Belloso (1999) estudaram a influência da substituição parcial ou total de pectina comercial por fibras dietéticas de pêssgo nas propriedades físicas de geléias de morango. As geléias apresentaram um comportamento pseudoplástico descrito pelo modelo lei da potência e o coeficiente de consistência e a pseudoplasticidade aumentaram com o conteúdo de fibras dietéticas.

Carneiro (2000) estudou as propriedades de escoamento em estado estacionário da polpa de açaí no intervalo de temperatura de 10 – 70°C, que apresentou comportamento pseudoplástico à 25°C com uma pequena tensão residual, reopexia à 10°C e tixotropia a partir de 55°C. Em todos os casos, o modelo Herschel-Bulkley foi o que melhor descreveu o comportamento do produto. O efeito de deslizamento entre a amostra e a geometria de medida foi verificado para tensões de cisalhamento menores que 7,0 Pa e taxas de deformação inferiores a 20s⁻¹.

A presença de grande quantidade de lipídeos associada a compostos de alto peso molecular (fibras provenientes da parede vegetal) leva a este comportamento anômalo e pode proporcionar ao produto características viscoelásticas peculiares. Apesar de ser um fruto, o açaí apresenta uma composição química particular, rica em lipídeos, mostrando um comportamento reológico diferente em comparação às frutas em geral.

O efeito de deslizamento foi estudado em emulsões óleo-água e água-óleo com o uso de diferentes geometrias de medida: cone-placa de superfície lisa (ângulos de 1° e

4°) e placa-placa de superfície rugosa. Nos ensaios em estado estacionário, o efeito de deslizamento entre a geometria e a amostra foi constatado à baixas tensões de cisalhamento, pois a viscosidade obtida com a geometria cone-placa de superfície lisa foi menor que a viscosidade medida com a geometria placa-placa de superfície rugosa. A altas tensões de cisalhamento, os dados obtidos a partir dos três sistemas de medida mostraram resultados similares. Os ensaios oscilatórios também foram influenciados pelo efeito de deslizamento. A região de viscoelasticidade linear apresentou uma faixa mais ampla com o uso da geometria de superfície rugosa. No geral, os dados de módulo de armazenamento vs frequência obtidos com o uso da geometria rugosa foram superiores aos obtidos com os sistemas de geometria lisa (Pal, 2000).

As propriedades reológicas de dois tipos de pasta de amendoim foram estudadas. Ambas se comportaram como materiais plásticos com tensão residual de 24 Pa (suspensão sem estabilizante) e 370 Pa (suspensão com estabilizante). As suspensões não apresentaram intervalo de viscoelasticidade linear. A suspensão estabilizada se comportou como um sólido, sendo o módulo de armazenamento bem maior que o módulo de dissipação e quase independentes da frequência. O efeito de deslizamento foi altamente reduzido pela utilização de geometria de placas paralelas com superfície rugosa (Citerne *et al.*, 2001).

Guerrero *et al.* (1998) realizaram um estudo sobre as propriedades reológicas no intervalo de viscoelasticidade linear de emulsões óleo em água em diferentes concentrações: palmitato de sacarose entre 1 e 5% com balanço hidrofílico-lipofílico de 15, óleo de girassol (60-80%) e água. Através das medidas oscilatórias realizadas, constatou-se que um aumento na concentração de palmitato de sacarose produziu um aumento das propriedades viscoelásticas, inclusive da região de platô, sugerindo uma intensificação da rede elástica.

Um estudo realizado com molhos de tomate (26 – 30°Brix) à 40°C caracterizou o produto como altamente pseudoplástico ($n=0,28$) com elevada tensão residual (78 – 212 Pa). Através de ensaios oscilatórios, verificou-se que os molhos tiveram um comportamento de gel fraco, apresentando G' maior que G'' e ambos aumentando com a frequência aplicada. A regra de Cox-Merz não foi aplicada para relacionar os dados de viscosidade dinâmica e aparente, mas os dados puderam ser relacionados com o uso de

um fator de multiplicação na frequência (regra de Cox-Merz modificada) (Rao & Cooley, 1992).

As viscosidades, dinâmica e em estado estacionário, foram estudadas em alguns alimentos comerciais por Yu & Gunasekaran (2001). A regra de Cox-Merz modificada foi aplicada para o leite condensado, Ketchup, maionese e creme de queijo. Por outro lado, os dados de viscosidade de iogurte não pode ser relacionado nem pela regra de Cox-Merz modificada.

Estudos realizados sobre a mostarda, margarina e maionese foram realizados por Bistany & Kokini (1983). Observou-se que a viscosidade dinâmica foi muito maior que a viscosidade em estado estacionário. Conseqüentemente, a regra de Cox-Merz não foi obedecida.

1.4 Referências Bibliográficas

- [1]. AÇAÍ. www.bibvirt.futuro.usp.br/acervo/paradidat/frutas/acai/acai.htm. 18 maio 2000.
- [2]. AGUILERA, J. M.; CHIRIFE, J. Combined Methods for the Preservation of Foods in Latin América and the CYTED-D Project. **Journal of Food Engineering**, v.22, n.1-4, p.433-444, 1994.
- [3]. AGUILERA, J. M.; PARADA, E. CYTED-D AHI: An Ibero American project on intermediate moisture foods and combined methods technology. **Food Research International**, v.25, n.2, p.159-165, 1992.
- [4]. ALZAMORA, S. M. Preservación I – Alimentos conservados por fatores combinados. In: AGUILERA, J. M. **Temas en Tecnología de Alimentos**. México: Instituto Politécnico Nacional, 1997, v.1, Cap.2, p.45-88.
- [5]. ALZAMORA, S. M.; TAPIA, M. S.; ARGÁIZ, A; WELTI, J. Application of combined methods technology in minimally processed fruits. **Food Research International**, Oxford, v.26, n.2, p.125-130, 1993.
- [6]. 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**. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia – PADCT – CDT, 1998.
- [7]. BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; IBARZ, A.; PELEG, M. Propiedades reológicas de alimentos fluidos. Revision. **Alimentaria**, n. 241, p. 39-49, abril, 1993.
- [8]. BARNES, H. A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.56, p. 221-251, 1995.
- [9]. BARNES, H. A; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Amsterdam / Oxford / New York / Tokyo: Elsevier, 1989. 199p.

- [10]. BHATTACHARYA, S. Yield stress and time-dependent rheological properties of mango pulp. **Journal of Food Science**, v.64, n.6, p.1029-1033, 1999.
- [11]. BHATTACHARYA, S.; RASTOGI, N. K. Rheological Properties of Enzyme-treated Mango Pulp. **Journal of Food Engineering**, v.36, n.3, p.249-262, 1998.
- [12]. BISTANY, K. L.; KOKINI, J. L. Comparison of steady rheological properties and small amplitude dynamic viscoelastic properties of fluid food materials. **Journal of Texture studies**, v.14, p. 113-124, 1983.
- [13]. BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1992. 223p.
- [14]. BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução Normativa n° 1, de 7 de janeiro de 2000. *Diário Oficial da União*, 10 jan. 2000.
- [15]. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC n° 12, de 2 de janeiro de 2001. **Diário Oficial da União**, 02 jan. 2001.
- [16]. CARNEIRO, F. R. B. D. **Conservação de Polpa de Açaí por Métodos Combinados**. Campinas, 2000. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [17]. CAVALCANTE, P. B. **Frutas Comestíveis da Amazônia II**. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 1974. v.3.
- [18]. CHIRIFE, J. Physicochemical aspects of food preservation by combined factors. **Food Control**, Oxford, v.4, n.4, p.210-215, 1993.
- [19]. CHIRIFE, J.; FAVETTO, G. J. Some physico-chemical basis of food preservation by combined methods. **Food Research International**, Oxford, v.25, n.5, p.389-396, 1992.
- [20]. CITERNE, G. P.; CARREAU, P. J.; MOAN, M. Rheological properties of peanut butter. **Rheologica Acta**, v.40, p.86-96, 2001.

- [21]. 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 açaizeiro e seus produtos**. 2.ed. Belém: IDESP, 1973. 313p.
- [22]. COX, W. P.; MERZ, E. H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. **Journal of Polymer Science**, v.28, p.619-622, 1958.
- [23]. FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 641p.
- [24]. FORNI, E.; SORMANI, A.; SCALISE, S.; TORREGGIANI, D. The influence of sugar composition on the colour stability of osmodehydrofrozen intermediate moisture apricots. **Food Research International**, v.30, n.2, p.87-94, 1997.
- [25]. GIBOREAU, A.; CUVELIER, G.; LAUNAY, B. Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. **Journal of Texturie Studies**, v.25, n.2, p.119-137, june, 1994.
- [26]. GOULD, G. W. Methods for preservation and extension of shelf life. **International Journal of Food Microbiology**, v.33, p.51-64, 1996.
- [27]. GRIGELMO-MIGUEL, N.; IBARZ-RIBAS, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Rheology of peach dietary fibre suspensions. **Journal of Food Engineering**, v.39, n.1, p.91-99, 1999.
- [28]. GRIGELMO-MIGUEL, N.; MARTÍN-BELLOSO, O. Influence of fruit dietary fibre addition on physical and sensorial properties of strawberry jams. **Journal of Food Engineering**, v.41, n.1, p.13-21, 1999.
- [29]. GRIJSPAARDT-VINK, C. Food preservation by hurdle technology. **Food Technology**, Chicago, v.48, n.12, p.28, Dec., 1994.
- [30]. GUERRERO, A.; PARTAL, P.; GALLEGOS, C. Linear viscoelastic properties of sucrose ester-stabilized oil-in-water emulsions. **Journal of Rheology**, v.42, n.6, p.1285-1596, Nov/Dec., 1998.

- [31]. GUERRERO, S.; ALZAMORA, S. M.; GERSCHENSON, L. N. Development of a Shelf-Stable Banana Purée by Combined Factors: Microbial Stability. **Journal of Food Protection**, v.57, n.10, p.902-907, 1994.
- [32]. 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**, v.54, p.9-15, 2000
- [33]. LEE, H. S.; COATES, G. A. Thermal Pasteurization Effects on Color of Red Grapefruit Juices. **Journal of Food Science**, v.64, n.4, p.663-666, 1999.
- [34]. LEISTNER, L. Food preservation by combined methods. **Food Research International**, v.25, n.2, p.151-158, 1992.
- [35]. LEISTNER, L. Basic aspects of food preservation by hurdle technology. **International Journal of Food Microbiology**, v.55, n.1-3, p.181-186, Apr., 2000.
- [36]. LEISTNER, L.; GORRIS, G. M. Food preservation by hurdle technology. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v.6, n.21, p.41-46, Feb., 1995.
- [37]. LOMBARD, G. E.; WEINERT, I. A. G.; MINNAAR, A.; TAYLOR, J. R. N. Preservation of South African Steamed Bread Using Hurdle Technology. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.33, n.2, p.138-143, 2000.
- [38]. LOPES DA SILVA, J. A.; GOLÇALVES, M. P.; RAO, M. A. Rheological Properties of high-methoxyl pectin and locust bean gum solutions in steady shear. **Journal Food Science**, v.57, n.2, p.443-448, 1992.
- [39]. MA, L.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Review: rheological properties of food gums and food gum mixtures. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v.33, n.2, p.133-163, 1993.
- [40]. PAL, R. Slippage during the flow of emulsions in rheometers. **Colloids and Surfaces**, v.162, p. 55-66, 2000.

- [41]. 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.171-172.
- [42]. RAO, M. A. Rheology of Liquids Foods – a Review. **Journal of Texture Studies**, v.8, p.135-168, 1977.
- [43]. RAO, M. A.; COOLEY, H. J. Rheological behavior of tomato pastes in steady end dynamic shear. **Journal of Texture Studies**, v.23, p. 415-425, 1992.
- [44]. ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, composição e melhoramento da conservação**. Pará, Universidade Federal do Pará, 2000. 313p.
- [45]. 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, in press, 1998.
- [46]. SOFOS, J. N. **Sorbate Food Preservatives**. Florida, CRC, 1989. 237p.
- [47]. SOUSA, C. L.; MELO, G. M. C.; ALMEIDA, S. C. S. Avaliação da qualidade do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) comercializado na cidade de Macapá – AP. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v.17, n.2, p.127-136, jul./dez., 1999.
- [48]. STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. Michigan: Freeman Press, 2.ed., 1996. 418p.
- [49]. TAPIA DE DAZA, M. S.; ALZAMORA, S. M.; CHANES, J. W. Combination of preservation factors applied to minimal processing of foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.36, n.6, p.629-659, 1996.
- [50]. WELTI, J.; TAPIA DE DAZA, M. S.; AGUILERA, J. M.; CHIRIFE, J.; PARADA, E.; LÓPEZ MALO, A.; LÓPEZ, L. C.; CORTE, P. Classification of intermediate

moisture foods consumed in Ibero-America. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v.34, n.1, p. 53-63, 1994.

- [51]. WESCHE-EBELING, P.; ARGÁIZ-JAMET, A.; HERNÁNDEZ-PORRAS, L. G.; LÓPEZ-MALO, A. Preservation factors and processing effects on anthocyanin pigments in plums. **Food Chemistry**, v.57, n.3, p.399-403, 1996.
- [52]. YU, C.; GUNASEKARAN, S. Correlation of dynamic and steady flow viscosities of food materials. **Applied Rheology**, v.11, n.3, p.134-140, 2001.

CAPÍTULO 2

TECNOLOGIA DE OBSTÁCULOS

2.1 Introdução

O açaí é o fruto da palmeira *Euterpe oleracea* Mart., nativa da Amazônia. A demanda da polpa de açaí no mercado nacional cresceu muito nos últimos anos, despertando grande interesse em investimentos e pesquisas sobre o assunto. Este aumento pode ser atribuído às propriedades nutricionais e valor calórico do açaí, pois é um alimento rico em proteínas, fibras, lipídeos, vitamina E e minerais como manganês, cobre, boro e cromo. Além disso, este fruto possui um elevado teor de pigmentos antocianinas, que são benéficos à saúde, pois favorecem a circulação sanguínea e protegem o organismo contra a arteriosclerose (Rogez, 2000).

A degradação do açaí é muito rápida e, mesmo sob refrigeração, seu tempo máximo de conservação é de 12 horas. O fator responsável pela sua alta perecibilidade é a elevada carga microbiana (Sousa *et al.*, 1999), juntamente com a degradação enzimática, responsável pelas alterações de cor e aparecimento do sabor azedo (Queiroz *et al.*, 1998).

Atualmente, a conservação da polpa de açaí é feita pelo processo de congelamento (Rogez, 2000), que agrega um elevado custo ao produto. Em países em desenvolvimento, a cadeia do frio costuma ser deficiente e os alimentos que não necessitam de refrigeração diminuem gastos, através da economia de energia durante a distribuição e estocagem (Leistner, 1992). Outros procedimentos tradicionais de preservação de alimentos implicam no uso de condições extremas, tais como altos níveis de açúcar ou sal, altas temperaturas, alta acidificação ou aplicação de secagem, causando danos irreparáveis às propriedades organolépticas dos alimentos (Chirife, 1993).

Um processo alternativo de conservação seria a aplicação da tecnologia de obstáculos, que é uma opção simples e viável, além de possibilitar o processamento “in situ”, a economia de energia e gastos com instalações de câmaras frigoríficas.

O conceito de tecnologia de obstáculos não se refere somente à estabilidade microbiológica, mas também à aplicação de fatores de preservação para inibir ou retardar reações bioquímicas e físico-químicas indesejáveis de cor, textura, sabor e valor nutritivo

(Tapia de Daza *et al.*, 1996). No entanto, esta área, que aborda os aspectos de qualidade dos alimentos, tem sido muito menos explorada do que o aspecto de segurança (Leistner, 1994).

Os fatores mais importantes utilizados na tecnologia de obstáculos são: alta ou baixa temperatura, redução da atividade de água, acidificação, diminuição do potencial redox, flora competitiva e conservante (Leistner & Gorris, 1995). Quando o objetivo é a diminuição de consumo de energia, então os fatores que a utilizam, tal como refrigeração, são substituídos por barreiras (atividade de água, pH ou potencial redox) que não consomem energia e ainda garantem a estabilidade e segurança do alimento (Leistner, 1992). O uso das interações entre atividade de água-conservantes-pH-tratamento térmico brando tem demonstrado êxito na preservação de frutas dentro do contexto de processamento mínimo (Tapia de Daza *et al.* 1996).

O presente estudo teve como objetivo, aprimorar o processo de conservação de polpa de açaí, através da aplicação da tecnologia de obstáculos em condições mais brandas que as aplicadas por Carneiro (2000), utilizando os seguintes fatores: diminuição do pH a 3,5 pela adição de 0,5% p/p de ácido cítrico, tratamento térmico com a finalidade de reduzir a carga microbiana inicial e a atividade enzimática, redução da atividade de água pela adição de sacarose (10, 25 e 40% p/p) e adição de sorbato de potássio (0,075 e 0,15% p/p) para controle da flora microbiana.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Material

De acordo com a classificação (Brasil, 2000), a matéria-prima utilizada foi polpa de açaí média congelada (sacos de 1kg) proveniente da cidade de Tomé-Açu do estado do Pará adquirida da Cooperativa Agrícola Mista de Tomé-Açu (lote 28 – safra de 2000). A caracterização da polpa de açaí está apresentada na Tabela 2.1. A necessidade do desenvolvimento do trabalho com a polpa congelada foi devido à alta perecibilidade do fruto, associada à distância do seu local de plantio e processamento.

Tabela 2.1– Caracterização físico-química da polpa de açaí.

Análise	Resultado
Umidade (%)	86,01 ± 0,31
Proteína (%)	1,50 ± 0,11 / 10,69 ± 0,66*
Lipídeos (%)	6,75 ± 0,15 / 48,24 ± 0,12*
Cinzas (%)	0,43 ± 0,03 / 3,04 ± 0,24*
Fibras (%)	4,37 ± 0,16 / 31,67 ± 2,06*
Açúcar (%)	0,50 ± 0,03 / 3,55 ± 0,20*
pH	5,2 ± 0,1
Acidez (% ácido cítrico)	0,31 ± 0,0
°Brix	3,2 ± 0,1
Atividade de água	0,994 ± 0,002

* em g / 100 g de matéria-seca

De acordo com a classificação da polpa de açaí, a matéria-prima analisada é um açaí médio, pois apresenta sólidos totais entre 11 e 14 % (Brasil, 2000). Observa-se que os dados apresentados na Tabela 2.1 concordam com os obtidos por Carneiro (2000) e Rogez (2000).

Em relação à caracterização microbiológica, a polpa de açaí apresentou uma contagem total de mesófilos de $4,1 \cdot 10^4$ UFC/ml, bolores e leveduras igual a $1,5 \cdot 10^3$ UFC/ml e coliformes totais de 21 NMP/ml. Não foi detectada a presença de coliformes

fecais (< 3 NMP/ml), nem de *Salmonella* (ausência em 25g) nas amostras. Os resultados estão dentro dos limites microbiológicos permitidos para polpas e produtos de frutas.

Os seguintes fatores foram utilizados como barreiras: ácido cítrico (p.a) da Synth, tratamento térmico brando (82,5°C por 1 minuto), sacarose (Açúcar União, Copersucar) e sorbato de potássio USP (p.a.), Merse Ltda.

2.2.2 Planejamento Experimental

Um planejamento experimental completo do tipo fatorial 2^2 apresentado na Tabela 2.2 foi aplicado, para a elaboração das formulações do produto.

Tabela 2.2 – Níveis das variáveis codificadas e não codificadas do planejamento fatorial.

<i>Variável Independente</i>	<i>Nível</i>	
	<i>Não-codificada</i>	<i>Codificada</i>
Concentração de sacarose (% p/p)	10	-1
	25	0
	40	1
Sorbato de potássio (% p/p)	0	-1
	0,075	0
	0,15	1

A Tabela 2.3 mostra a concentração de sacarose e de sorbato de potássio das formulações elaboradas neste estudo com a polpa de açaí pela aplicação da tecnologia de obstáculos. O planejamento foi composto de 7 ensaios, sendo 3 pontos centrais, que foram realizados aleatoriamente. Também foi elaborada uma formulação 8 de controle (acidificada e tratada termicamente), sem adição de sorbato de potássio, nem de sacarose, que não fez parte do planejamento experimental.

Tabela 2.3- Formulações elaboradas com a polpa de açaí.

<i>Formulação</i>	<i>Sacarose (% p/p)</i>	<i>Sorbato de potássio (% p/p)</i>
1	10	0
2	40	0
3	10	0,15
4	40	0,15
5	25	0,075
6	25	0,075
7	25	0,075
8	0	0

2.2.3 Formulações

No preparo das formulações foi aplicado o procedimento descrito a seguir:

- a. O descongelamento rápido da polpa de açaí foi feito com o auxílio de um forno microondas. Cuidados foram tomados para que as condições do procedimento (potência 7 por 3,5 minutos) garantissem que a polpa não atingisse temperatura elevada;
- b. A polpa descongelada foi retirada das embalagens e acondicionada em um tachó encamisado com agitador (Planta de Processos do Departamento de Tecnologia de Alimentos);
- c. Após a homogeneização da polpa, uma quantidade suficiente de ácido cítrico foi adicionada (0,5% p/p), para obter um pH de 3,5.
- d. A polpa foi tratada termicamente a 82,5°C durante 1 minuto (Rogez, 2000), com monitoramento de um termômetro digital para o controle da temperatura e um cronômetro para controle do tempo;
- e. A sacarose e o sorbato de potássio foram adicionados na polpa pasteurizada, previamente pesada e acondicionada em recipientes assépticos, de acordo com o planejamento elaborado (Tabela 2.2). Em seguida, após a homogeneização da mistura, a formulação foi rapidamente acondicionada em potes de vidro esterilizados de 100ml. O acondicionamento foi feito a quente, tomando o cuidado de deixar um “*headspace*” mínimo em todos os frascos. Este procedimento foi repetido para todas as formulações.
- f. Os potes foram armazenados na ausência de luz em uma BOD (Biologic Oxygen Demand, marca Tecnal) à temperatura controlada de 25°C.
- g. Mensalmente, análises de controle foram feitas durante os 5 meses de armazenamento, como discriminado no item 2.2.5.

2.2.4 Variáveis de Controle

As variáveis de controle analisadas foram: sólidos solúveis, pH, acidez total, atividade de água, cor, flora microbiológica (contagem total, bolores e leveduras, coliformes totais, coliformes fecais e *Salmonella*), atividade enzimática e teor de açúcares, redutores e não-redutores.

Mensalmente, o produto foi controlado em relação às variáveis acima mencionadas, por um período de 5 meses, de acordo com os métodos de análise apresentados no item 2.2.5.

A análise sensorial do produto foi realizada nos tempos zero, 3 e 5 meses de armazenamento.

2.2.5 Métodos Analíticos

A seguir, estão apresentadas as metodologias utilizadas para as análises das formulações e caracterização da matéria-prima.

↳ Determinação da atividade de água (a_w)

A determinação foi direta através do uso do instrumento Aqualab, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., Pullman, WA) acoplado a um banho termostático, para manter constante a temperatura durante as medições em triplicata, com uma variação aceitável da ordem de $\pm 0,003$.

↳ Determinação de açúcares

O método de análise utilizado para determinação de açúcares foi o de Lane-Eynon (Rangana, 1977), com análises em triplicata.

↳ Determinação do potencial de hidrogênio (pH)

Foi determinado pela medida direta em pHmetro, modelo pH 300 (Analyser Com. e Ind. Ltda., Brasil) a 25°C, em triplicata.

☞ Determinação dos sólidos solúveis (°Brix)

Foi realizada pela leitura direta em um refratômetro de bancada (Zeiss, West, Germany) à temperatura de 25°C.

☞ Determinação de cor

Foi determinada com o auxílio do espectrofotômetro de bancada Color Quest II, marca Hunter Lab (Hunter Assoc. Laboratory, VA, USA). O sistema de leitura de cor utilizado foi de 3 parâmetros: a^* ($+a^*$ = vermelho e $-a^*$ = verde), b^* ($+b^*$ = amarelo e $-b^*$ = azul) e L^* (L^* = 0 para o preto e L^* = 100 para o branco) definidos pelo CIE.

O módulo de calibração de reflectância especular incluída (RSIN) foi utilizado, devido à opacidade da amostra. Os padrões usados na calibração foram: branco (no C6299; data: 03/96; $X=77,46$; $Y=82,08$; $Z=88,38$) e cinza (no C6299G; data: 03/96; $X=47,71$; $Y=50,83$; $Z=54,94$), um iluminante D65 e um ângulo de detecção de 10°. A leitura foi feita em cubeta de quartzo com caminho ótico de 2 cm e volume de 50ml. A leitura foi feita em quadruplicata, sendo realizada duas leituras intercaladas de cada lado da cubeta.

Na representação através das coordenadas cilíndricas, as variáveis utilizadas são L^* (medida direta do aparelho), C^* e H^* , onde C^* é o croma (saturação) e H^* é o tom, sendo definidas pelas equações 2.1 e 2.2. (Calvo & Duran, 1997).

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2.1)$$

$$H^* = \arctan (b^*/a^*) \quad (2.2)$$

☞ Determinação da acidez total

A acidez foi determinada pelo método acidimétrico da A.O.A.C. n° 942.15B (Hebrich, 1990), utilizando-se solução de NaOH 0,01N na titulação. A acidez foi expressa em porcentagem de ácido cítrico.

↳ Determinação da microbiota

As amostras foram analisadas quanto ao desenvolvimento de bolores e leveduras, contagem total de mesófilos, coliformes totais e fecais e *Salmonella*, segundo a metodologia da APHA (Vanderzant & Splittstoesser, 1992). As análises foram feitas em duplicata.

↳ Determinação da atividade enzimática

A determinação da atividade enzimática foi realizada segundo Khan & Robinson (1994). Este método utiliza o guaiacol como substrato doador de hidrogênio, sendo este sensível na determinação da atividade residual da peroxidase após um tratamento térmico. Portanto, a absorbância do tetraguaiacol em função do tempo foi medida com o auxílio de um espectrofotômetro de UV-visível modelo DU-70 da marca Beckman (Beckman Instruments, Inc. – USA). As medidas foram realizadas em triplicata.

Primeiramente, a amostra foi centrifugada a 12520 g por 10 minutos à temperatura de 4°C e o sobrenadante foi mantido sob refrigeração até o momento de uso. Uma alíquota de 0,1 ml do extrato enzimático (sobrenadante filtrado em algodão) foi adicionada a uma mistura contendo 1,2 ml de solução tampão fosfato de sódio 0,05M (pH 6,0), 0,4 ml de solução de peróxido de hidrogênio (0,33% em solução tampão fosfato de sódio) e 1,5 ml de solução de guaiacol (1% em solução tampão fosfato de sódio). A taxa inicial de aumento da absorbância foi usada para o cálculo da atividade enzimática. O cálculo da atividade enzimática foi feito pela equação 2.3 (Santos, 2001).

$$\text{Atividade enzimática (U/g de amostra)} = x.d.1000/v \quad (2.3)$$

Onde: x = variação da absorbância por minuto

 d = diluição do extrato enzimático

 v = volume de amostra do extrato enzimático

O método apresentou problemas com relação às leituras no espectrofotômetro, pois os valores de leitura de absorbância no branco decresceram com o tempo de reação, ao invés de permanecerem constantes. Portanto, para o cálculo da atividade, o valor do

branco foi somado ao valor de atividade enzimática determinada, para compensar a descoloração observada.

↳ Determinação de lipídeos

O método de análise utilizado para determinação de lipídeos foi o de Bligh & Dyer (1959), com análises em triplicata.

↳ Determinação de cinzas

A determinação foi feita, em triplicata, pelo método 940.26 da A.O.A.C. (Hebrich, 1990).

↳ Determinação de proteínas

A determinação foi realizada, em triplicata, pelo método de Kjeldahl (Rangana, 1977).

↳ Determinação do teor de fibras

Foi determinado, em triplicata, pela metodologia da A.A.C.C. (1975).

↳ Determinação de sólidos totais

A determinação foi obtida por diferença com a análise de umidade.

2.2.6 Análise dos Resultados

Os dados foram analisados através da aplicação do módulo Experimental Design do programa Statistica (Statsoft, versão 5.0), utilizando análise de variância (ANOVA) para a validação dos modelos. Nesta análise foram verificadas as formulações que apresentaram melhor estabilidade em relação às variáveis de controle, utilizando metodologia de superfície de resposta. O módulo ANOVA/MANOVA foi usado para analisar os dados ao longo do tempo de armazenamento de cada formulação, com análise da variância e teste de Tukey, para verificar se haviam diferenças significativas entre dois tempos diferentes de armazenamento. O nível de confiança utilizado foi de 95%.

2.2.7 Análise Sensorial

A análise sensorial foi realizada com teste de aceitação utilizando 30 provadores não-treinados. A ficha empregada foi de escala hedônica não-estruturada de 9 pontos, ancoradas nos seus extremos com os termos “gostei muitíssimo” e “desgostei muitíssimo”. As amostras servidas aleatoriamente foram avaliadas com relação aos atributos de: aparência, sabor, aroma e impressão global, em cabines individuais. O produto foi colocado sob refrigeração no mínimo 12 horas antes do início do teste de aceitação e apresentado de forma monádica em copos plásticos. Os resultados foram avaliados pela análise de variância e teste de Tukey. O produto foi analisado nos tempos de armazenamento: 0, 3 e 5 meses.

2.3 Resultados e Discussão.

2.3.1 Vida-de-prateleira

Nos tópicos a seguir, os parâmetros utilizados no acompanhamento da vida-de-prateleira serão abordados, com as respectivas análises estatísticas em relação ao planejamento experimental e à análise de variância (teste de Tukey).

As variáveis controladas foram: sólidos solúveis, pH, acidez total, atividade de água, cor, flora microbiológica (contagem total, bolores e leveduras, coliformes totais, coliformes fecais e *Salmonella*), atividade enzimática, teor de açúcares, redutores e não-redutores e análise sensorial.

2.3.1.1 pH

A Tabela 3.1 mostra os valores de pH das formulações durante os 5 meses de armazenamento.

Tabela 3.1 - Valores de pH das formulações durante os 5 meses de vida-de-prateleira.

Formulação	Tempo de armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
1	3,4	3,6	3,7	3,5	3,6	3,8
2	3,5	3,6	3,7	3,4	3,6	3,8
3	3,6	3,8	3,9	3,6	3,8	3,9
4	3,7	3,9	4,0	3,7	3,9	4,0
5	3,6	3,8	3,8	3,5	3,7	3,8
6	3,5	3,8	3,8	3,5	3,7	3,9
7	3,6	3,8	3,8	3,5	3,7	3,9
8	3,5	3,7	3,7	3,4	3,6	3,8

Na Tabela 3.1 pode-se observar que houve um leve aumento do pH, que pode ser atribuído principalmente à adição de sorbato de potássio. Isto ficou muito evidente analisando os efeitos significativos principais ($p < 0,05$) das variáveis sobre o pH (Figura 3.1), pois o sorbato teve um pronunciado efeito positivo no pH das formulações ao longo do período de armazenamento. A adição de sorbato de potássio no alimento normalmente ocasiona um aumento do pH em aproximadamente 0,1 a 0,5 unidades de pH dependendo

da quantidade, pH e tipo de produto (Padilla-Zakour & Anderson, 1998; Sofos, 1989). Entretanto, a sacarose apresentou um pequeno efeito positivo somente a partir do primeiro mês de armazenamento. O efeito do sorbato de potássio sobre o pH foi muito similar entre os diferentes tempos de armazenamento.

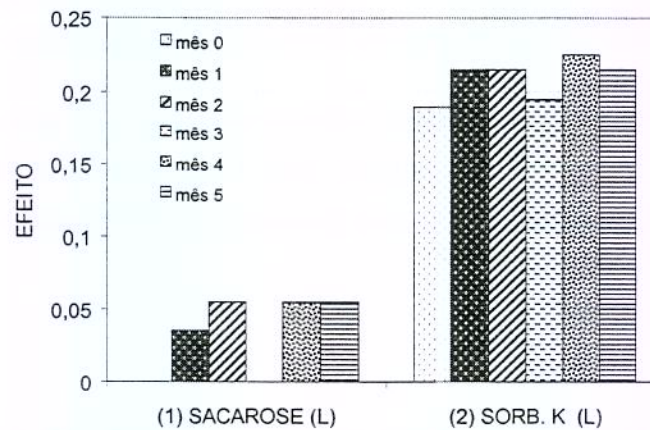


Figura 3.1 - Efeitos significativos das variáveis principais sobre o pH das formulações durante o armazenamento ($p < 0,05$).

2.3.1.2 Teor de sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)

A Tabela 3.2 mostra os valores dos sólidos solúveis de todas as formulações, obtidos durante os 5 meses de armazenamento.

Tabela 3.2 – Valores médios dos sólidos solúveis (°Brix) das formulações durante o armazenamento.

Formulação	Tempo de armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
1	16,2 ^a	16,3 ^a	16,0 ^a	15,9 ^a	15,8 ^a	16,2 ^a
2	46,3 ^{a,b}	47,4 ^a	45,8 ^b	46,5 ^{a,b}	46,4 ^{a,b}	46,4 ^{a,b}
3	16,0 ^{a,b}	16,4 ^a	15,7 ^b	16,0 ^{a,b}	15,7 ^b	15,8 ^b
4	46,2 ^{a,c}	47,1 ^b	45,9 ^a	46,7 ^{b,c}	46,2 ^{a,c}	46,5 ^c
5	31,3 ^a	32,4 ^b	31,4 ^a	31,5 ^a	31,4 ^a	31,7 ^{a,b}
6	31,2 ^a	32,4 ^b	31,3 ^a	31,5 ^a	31,5 ^a	31,9 ^a
7	31,3 ^a	33,2 ^b	31,4 ^a	31,3 ^a	31,2 ^a	32,0 ^a
8	4,5 ^a	4,5 ^a	3,9 ^a	4,2 ^a	4,4 ^a	4,4 ^a

Letras iguais significam que não há diferenças significativas entre os diferentes tempos de armazenamento ($p < 0,05$).

Pode-se verificar (Tabela 3.2) que os valores de sólidos solúveis foram basicamente função da concentração de sacarose adicionada e praticamente constantes durante este período, constatando que não houve consumo de substrato por parte dos microrganismos.

2.3.1.3 Teor de açúcares e atividade de água (a_w)

A Figura 3.2 apresenta a variação do teor de açúcares redutores das formulações com os respectivos desvios-padrão durante os 5 meses de armazenamento do produto. Esta análise não foi feita para a formulação 8, pois não houve adição de sacarose à mesma.

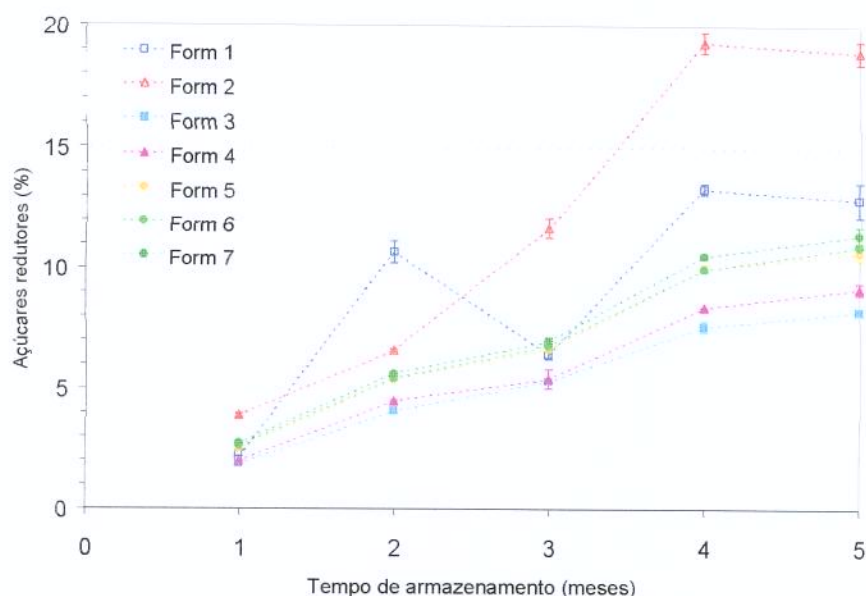


Figura 3.2 – Valores médios do teor de açúcar redutor das formulações durante o armazenamento.

Verificou-se um aumento do teor de açúcares redutores ao longo do tempo de armazenamento para todos os casos (Figura 3.2), devido à lenta hidrólise da sacarose na polpa de açaí acidificada. Observou-se que as formulações sem adição de sorbato de potássio (1 e 2) apresentaram um maior teor de açúcares redutores em relação às formulações com adição do conservante. O aumento da concentração de sacarose levou a um aumento do teor de açúcares redutores, mas o aumento da concentração de sorbato de potássio causou uma inibição da hidrólise da sacarose. Ambos os fatores (sacarose e sorbato de potássio) apresentaram relação com o tempo de estocagem. Uma diminuição da velocidade de hidrólise da sacarose foi observada nos 2 últimos meses de armazenamento para todas as formulações. A formulação 1 teve toda a sacarose adicionada hidrolisada no quarto mês, enquanto que as demais não alcançaram nem 50% do total após 5 meses de armazenamento. Carneiro (2000) também observou que o tempo de estocagem influenciou na hidrólise da sacarose adicionada à polpa de açaí. Torrezan (1996) observou que a hidrólise da sacarose foi influenciada tanto pelo tempo de armazenamento quanto pela quantidade de ácido cítrico adicionada em polpa de goiaba preservada por métodos combinados.

O aumento da quantidade de açúcares redutores causou a diminuição da atividade de água durante o período de armazenamento. A diminuição da atividade de água é atribuída à hidrólise ácida da sacarose, que produz glicose e frutose, aumentando o número de moles de soluto (Chirife, 1993).

A Figura 3.3 apresenta a atividade de água durante os 5 meses de armazenamento. A atividade de água da formulação 3 (10% sacarose e 0,15% sorbato de potássio) apresentou menor variação, pois o aumento da quantidade de açúcares redutores foi pequeno. Por outro lado, as formulações com adição de maiores concentrações de sacarose (formulações 2 e 4) apresentaram um decréscimo maior da atividade de água entre o início e final de armazenamento.

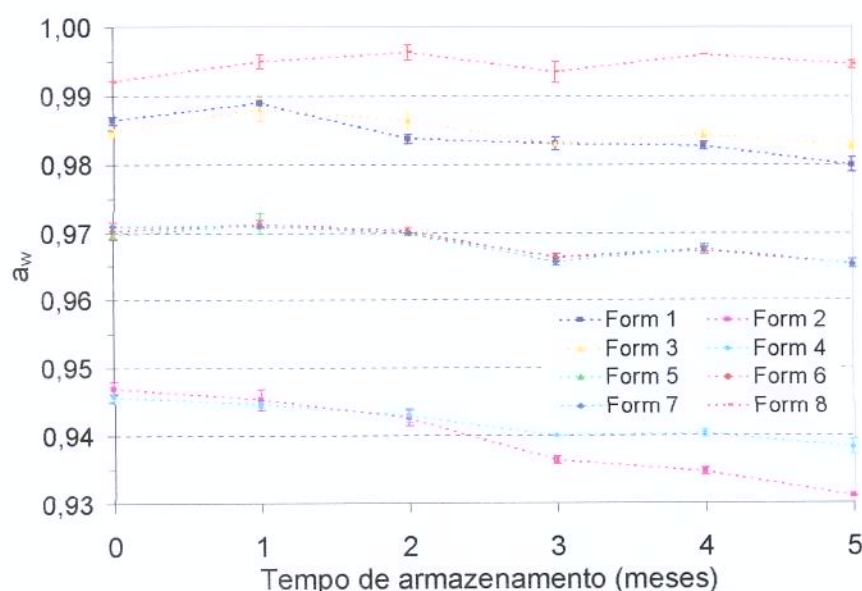


Figura 3.3 - Valores médios de atividade de água referentes aos 5 meses de armazenamento.

As formulações com maior quantidade de sacarose (2 e 4) apresentaram um decréscimo um pouco maior da atividade de água que as demais formulações. A atividade de água mínima alcançada após 5 meses de armazenamento foi de 0,931 pela formulação 2 (40% sacarose e 0% sorbato de potássio), que teve uma redução de 1,7% em relação ao tempo zero. Apesar do decréscimo da atividade de água, as formulações podem ser consideradas produtos de alta umidade, pois apresentaram valores de

atividade de água superiores a 0,92. O crescimento de bactérias, fungos e leveduras não é inibido somente pela redução da atividade de água a estes níveis, sendo necessária a utilização de outros fatores (Alzamora, 1997).

A estabilização da atividade de água após 3 meses de armazenamento (exceto formulação 2) foi decorrência da diminuição da velocidade de hidrólise da sacarose. Apesar do aumento do teor de açúcares redutores, esta quantidade não foi suficiente para reduzir a atividade de água a níveis perceptíveis após os 3 meses de estocagem.

2.3.1.4 Cor

O sistema de leitura de cor CIELab* foi usado para verificar possíveis alterações durante a estocagem do produto, tendo como padrão a polpa de açaí não tratada.

As Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 apresentam os valores médios obtidos na análise de cor da polpa de açaí não tratada e das formulações (1 a 7).

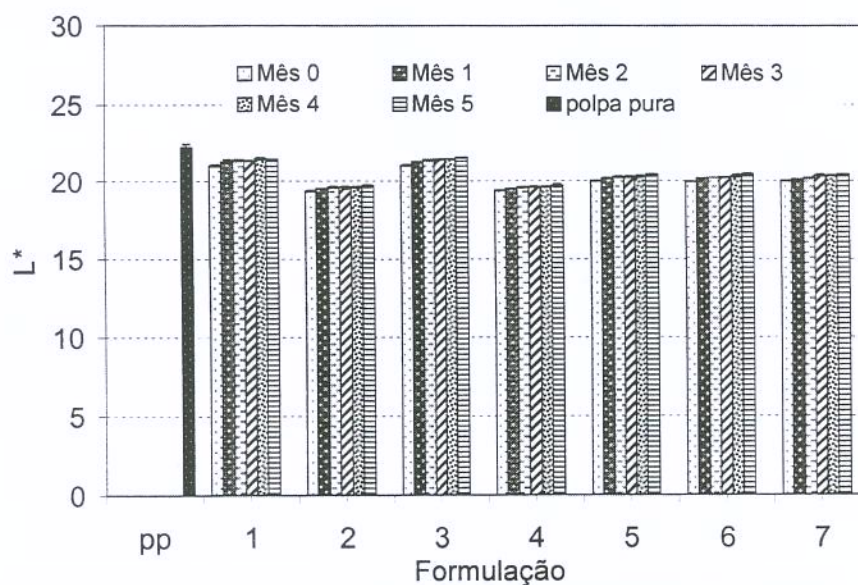


Figura 3.4 - Valores de luminosidade L* durante o armazenamento.

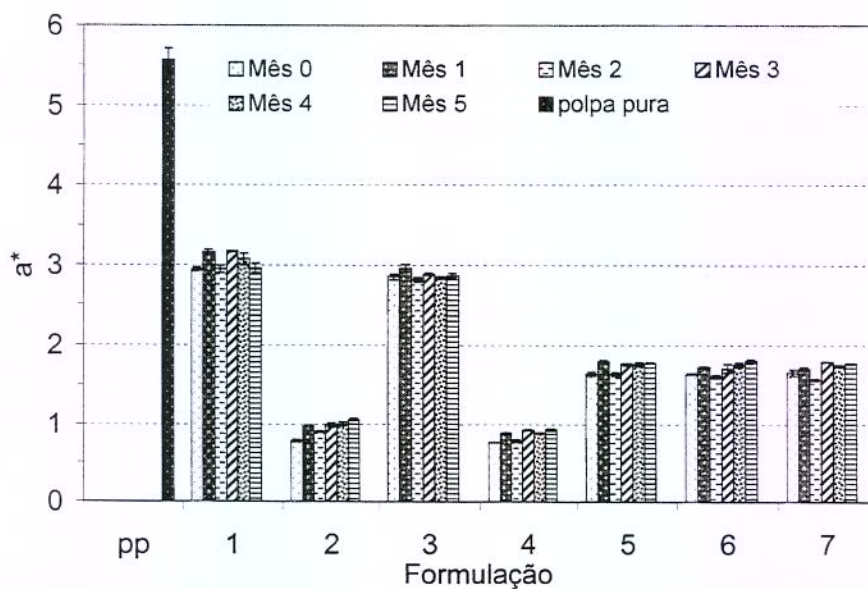


Figura 3.5 - Valores do parâmetro a^* durante o armazenamento.

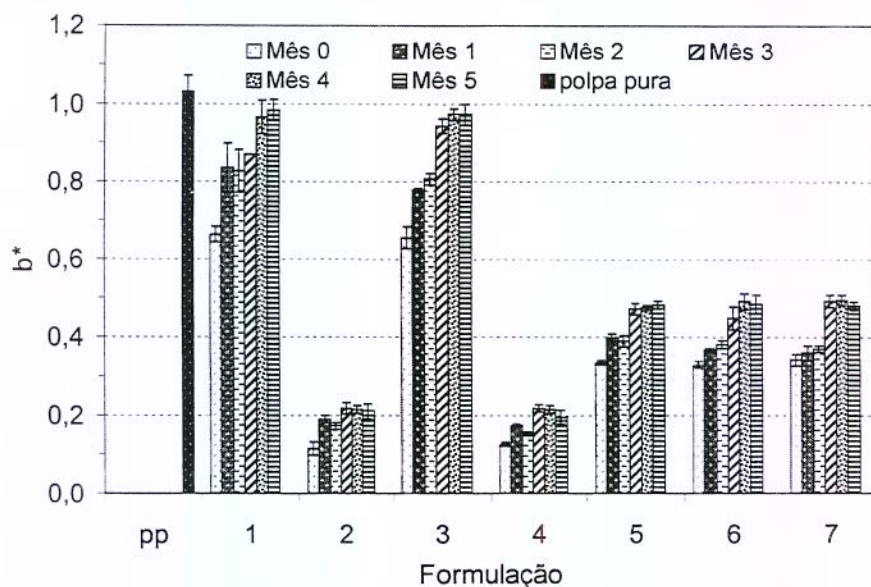


Figura 3.6 - Valores do parâmetro b^* durante o armazenamento.

A Tabela 3.3 mostra a análise estatística (Teste de Tukey) de L^* para todas as formulações durante os 5 meses de armazenamento.

Tabela 3.3 - Valores médios de L* durante o armazenamento.

Formulação	Tempo armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
1	20,99 ^a	21,24 ^b	21,37 ^{b,c}	21,30 ^{b,d}	21,46 ^c	21,40 ^{c,d}
2	19,37 ^a	19,51 ^b	19,61 ^{b,c}	19,59 ^b	19,61 ^{b,c}	19,70 ^c
3	21,00 ^a	21,21 ^b	21,36 ^c	21,40 ^{c,d}	21,42 ^d	21,51 ^e
4	19,40 ^a	19,52 ^b	19,59 ^{b,c}	19,62 ^c	19,62 ^c	19,72 ^d
5	19,99 ^a	20,17 ^b	20,25 ^c	20,27 ^c	20,29 ^c	20,40 ^d
6	19,96 ^a	20,13 ^b	20,19 ^b	20,23 ^{b,c}	20,30 ^c	20,42 ^d
7	20,00 ^a	20,09 ^b	20,17 ^c	20,34 ^{d,e}	20,31 ^d	20,40 ^e
8	21,79 ^a	22,10 ^b	22,39 ^c	22,19 ^b	22,30 ^c	22,38 ^c

Letras iguais significam que não há diferenças significativas entre os diferentes tempos de armazenamento ($p < 0,05$).

Em todas as formulações, o parâmetro L* aumentou significativamente ($p < 0,05$) do tempo zero ao segundo mês de estocagem. As formulações 1 e 2, sem adição de sorbato de potássio, permaneceram estáveis a partir do segundo mês de estocagem, enquanto as demais (3, 4, 5, 6 e 7) continuaram a mostrar um aumento da luminosidade até o final do armazenamento, sendo que este efeito pode ser atribuído à presença do sorbato de potássio. Carneiro (2000) observou comportamento inverso no estudo da polpa de açaí, pois a luminosidade diminuiu com o tempo de armazenamento.

A Figura 3.7, apresenta os efeitos significativos principais das variáveis sobre o parâmetro de cor L* durante todo o armazenamento.

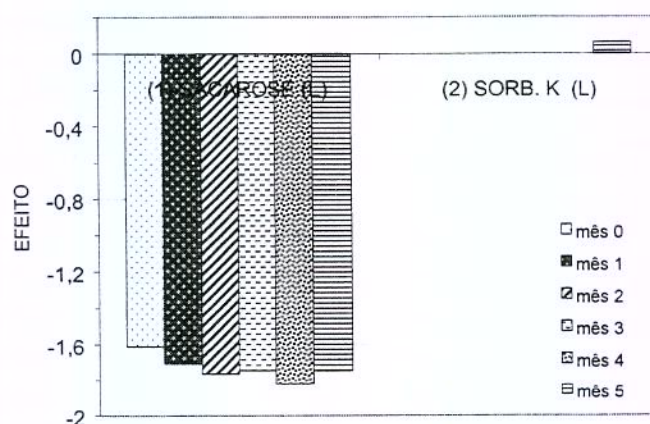


Figura 3.7 - Efeitos significativos das variáveis sobre o parâmetro L^* de cor durante o armazenamento ($p < 0,05$).

O parâmetro L^* é a luminosidade da cor variando de 0 para a preta e 100 para a branca. Observa-se que somente a sacarose afetou significativamente L^* durante todo o armazenamento. O efeito da sacarose foi negativo, implicando em um decréscimo do parâmetro L^* com o aumento de sua concentração, sendo que L^* foi dependente do tempo de armazenamento (aumentou) até o segundo mês de estocagem. Verificou-se que a concentração de sorbato de potássio só foi significativa no último mês de armazenamento, apresentando um pequeno efeito positivo (aumento) sobre o L^* . Através de um estudo de preservação de polpa de goiaba por métodos combinados (Torrezan, 1996), observou-se também que L^* diminuiu com o aumento da concentração de sacarose. Comportamento similar a este foi observado por Carneiro (2000) no estudo de conservação de polpa de açaí com adição de sacarose nas concentrações de 25, 35, 45 e 55% p/p.

A Figura 3.8 mostra as superfícies de resposta em relação ao parâmetro L^* , que relacionam a concentração de sorbato de potássio e sacarose no início e final de armazenamento. Pela análise dos gráficos de superfície de resposta, pode-se observar que os valores de L^* e o efeito da sacarose também aumentaram após 5 meses de armazenamento. No entanto, este foi um aspecto positivo, pois a luminosidade das amostras aumentou, tornando-a mais próximas à da polpa não tratada (23,59).

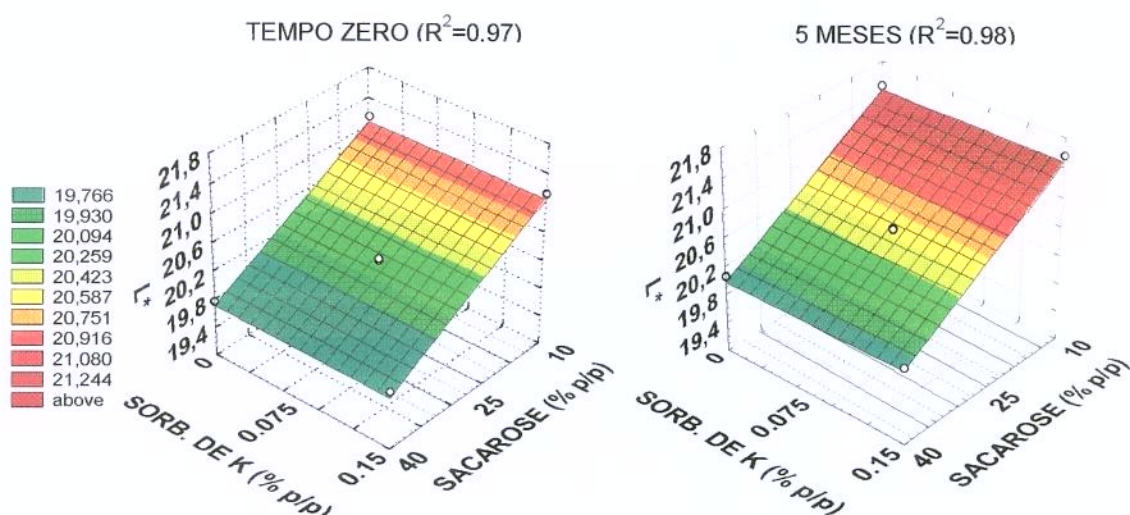


Figura 3.8 – Superfície de resposta do parâmetro L^* para zero e cinco meses de armazenamento.

A Tabela 3.4 mostra a análise estatística (teste de Tukey) de a^* para todas as formulações durante os 5 meses de armazenamento. As formulações 1, 3 e 5 permaneceram estáveis a partir do segundo mês de armazenamento, enquanto as demais formulações (2, 4, 6 e 7) ainda aumentaram até o fim do armazenamento. As formulações que se estabilizaram no segundo mês tinham menor concentração de sacarose, com exceção da 5.

Tabela 3.4 - Valores médios de a^* durante o armazenamento.

Formulação	Tempo armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
1	2,95 ^a	3,16 ^b	2,95 ^a	3,17 ^b	3,08 ^b	2,97 ^a
2	0,78 ^a	0,99 ^b	0,91 ^c	0,99 ^b	1,01 ^b	1,07 ^d
3	2,85 ^{a,c}	2,96 ^b	2,81 ^a	2,89 ^c	2,84 ^{a,c}	2,87 ^{a,c}
4	0,76 ^a	0,89 ^b	0,78 ^a	0,93 ^c	0,89 ^b	0,93 ^c
5	1,64 ^a	1,79 ^b	1,64 ^a	1,76 ^b	1,76 ^b	1,78 ^b
6	1,64 ^a	1,73 ^b	1,61 ^a	1,71 ^b	1,75 ^{b,c}	1,80 ^c
7	1,65 ^a	1,71 ^b	1,57 ^c	1,79 ^d	1,75 ^{b,e}	1,77 ^{d,e}
8	4,01 ^a	4,10 ^b	4,06 ^{a,b}	4,05 ^{a,b}	4,12 ^b	4,14 ^b

Letras iguais significam que não há diferenças significativas entre os diferentes tempos de armazenamento ($p < 0,05$).

A Figura 3.9 apresenta os efeitos significativos ($p < 0,05$) do parâmetro a^* durante todo o período de armazenamento. O parâmetro a^* (componente vermelho-verde) também foi fortemente influenciado pela adição da sacarose, tendo um efeito negativo, que diminuiu com o tempo de armazenamento. Comportamento similar foi observado em polpa de açaí conservada pela tecnologia de obstáculos (Carneiro, 2000). O sorbato de potássio também apresentou um pequeno efeito significativo negativo no tempo zero, quarto e quinto mês de armazenamento. A diminuição do parâmetro a^* pode ser atribuído à menor quantidade proporcional de antocianinas nas formulações, pois a quantidade de polpa de açaí diminuiu com a adição da sacarose.

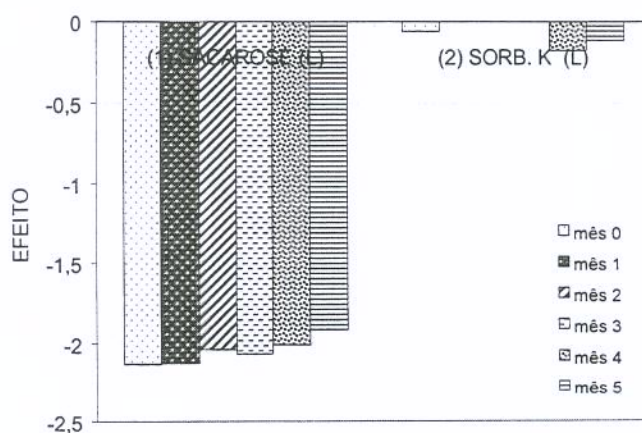


Figura 3.9 - Efeitos significativos das variáveis sobre o parâmetro a^* de cor durante o armazenamento ($p < 0,05$).

A Figura 3.10 mostra as superfícies de resposta em relação ao parâmetro a^* , que relacionam a concentração de sorbato de potássio e sacarose no início e final de armazenamento. Pela análise dos gráficos de superfície de resposta, verificou-se que o parâmetro a^* mostrou um pequeno aumento durante o armazenamento, porém todos os valores foram inferiores ao da polpa não tratada (5,56).

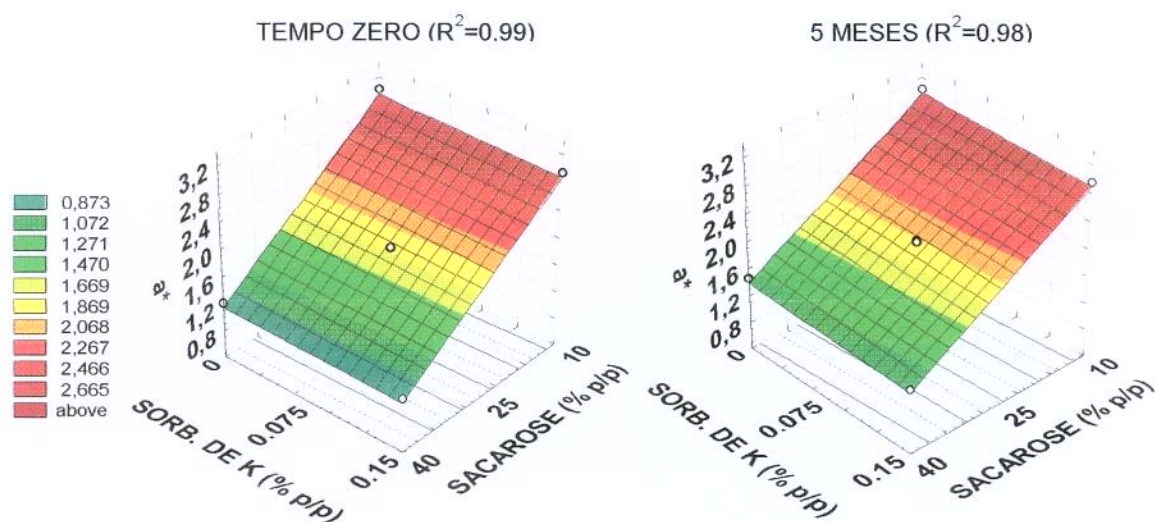


Figura 3.10 – Superfície de resposta do parâmetro a^* para zero e cinco meses de armazenamento.

A Tabela 3.5 apresenta a análise estatística de b^* para todas as formulações durante o armazenamento. De acordo com a Tabela 3.5, todas as formulações tiveram um aumento significativo dos valores de b^* durante o armazenamento. Um aumento mais pronunciado foi observado do segundo para o terceiro mês de armazenamento, intensificando a cor amarela das formulações.

Tabela 3.5 - Valores médios de b^* durante o armazenamento.

Formulação	Tempo armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
1	0,66 ^a	0,84 ^b	0,83 ^b	0,87 ^b	0,97 ^c	0,98 ^c
2	0,12 ^a	0,19 ^{b,c}	0,17 ^b	0,22 ^c	0,22 ^c	0,21 ^c
3	0,66 ^a	0,78 ^b	0,81 ^b	0,94 ^c	0,97 ^c	0,97 ^c
4	0,13 ^a	0,17 ^b	0,15 ^b	0,22 ^c	0,22 ^{c,d}	0,20 ^d
5	0,34 ^a	0,40 ^b	0,39 ^b	0,47 ^c	0,48 ^c	0,48 ^c
6	0,33 ^a	0,37 ^{a,b}	0,38 ^b	0,45 ^c	0,49 ^d	0,49 ^{c,d}
7	0,34 ^a	0,36 ^a	0,37 ^a	0,49 ^b	0,50 ^b	0,48 ^b
8	0,88 ^a	1,01 ^b	1,12 ^c	1,16 ^{c,d}	1,21 ^d	1,20 ^d

Letras iguais significam que não há diferenças significativas entre os diferentes tempos de armazenamento ($p < 0,05$).

A Figura 3.11 apresenta os efeitos significativos principais do parâmetro b^* (componente amarelo-azul) durante todo o armazenamento. A sacarose apresentou efeito negativo em todo o armazenamento, diminuindo ao longo da estocagem. Isto implica que a adição da sacarose diminuiu a coloração amarela da polpa de açaí. O sorbato de potássio mostrou afetar significativamente ($p < 0,05$) apenas no último mês de estocagem.

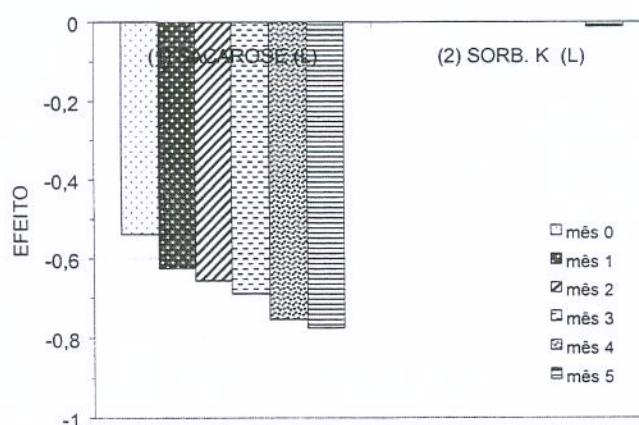


Figura 3.11 - Efeitos significativos das variáveis sobre o parâmetro b^* de cor durante o armazenamento ($p < 0,05$).

A Figura 3.12 mostra as superfícies de resposta em relação ao parâmetro b^* , que relacionam a concentração de sorbato de potássio e sacarose no início e final do armazenamento. Pela análise dos gráficos de superfície de resposta, pode-se observar um aumento dos valores de b^* e também uma intensificação do efeito durante o

armazenamento. Praticamente o mesmo comportamento foi observado durante todo o período de estocagem. Neste caso, também se pode dizer que a alteração da cor não foi negativa, pois os resultados ainda apresentaram valores inferiores à polpa não tratada (1,03).

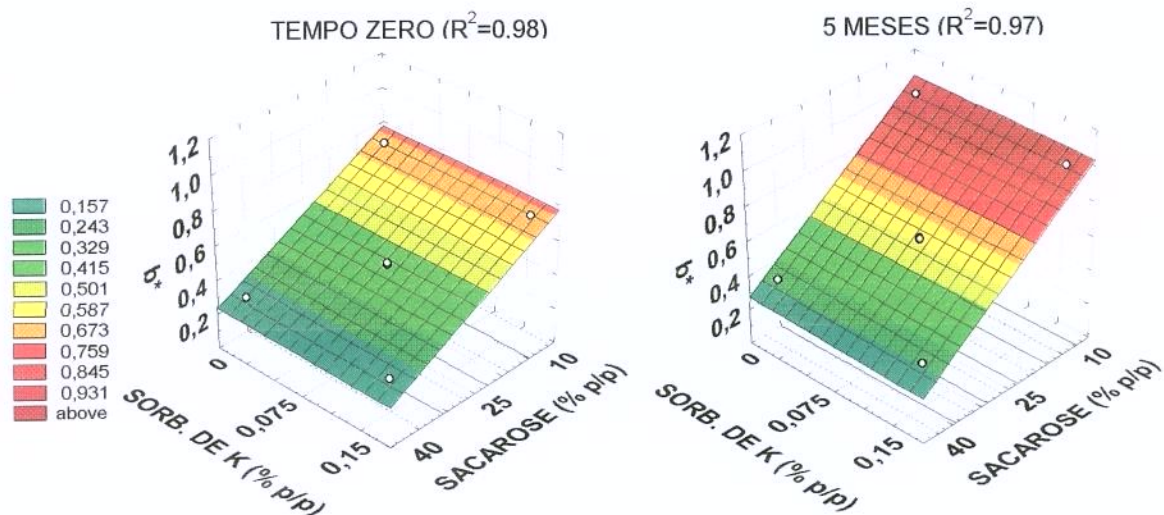


Figura 3.12 – Superfície de resposta do parâmetro b^* para zero e cinco meses de armazenamento.

A Tabela 3.6 apresenta os valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* da formulação 8 (0% S e 0% de SK) ao longo do armazenamento.

Tabela 3.6 - Valores médios de L^* , a^* e b^* da formulação 8 durante o armazenamento.

Parâmetro	Tempo armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
L^*	21,79 ^a	22,10 ^b	22,39 ^c	22,19 ^b	22,30 ^c	22,38 ^c
a^*	4,01 ^a	4,10 ^b	4,06 ^{a,b}	4,05 ^{a,b}	4,12 ^b	4,14 ^b
b^*	0,88 ^a	1,01 ^b	1,12 ^c	1,16 ^{c,d}	1,21 ^d	1,20 ^d

Letras iguais significam que não há diferenças significativas entre os diferentes tempos de armazenamento ($p < 0,05$).

Através dos resultados dos parâmetros de cor obtidos pela formulação 8 (Tabela 3.6), pode-se analisar o efeito da pasteurização na polpa de açaí pura. Pode-se verificar

claramente que a polpa tratada termicamente e acidificada (formulação 8) apresentou grande redução da luminosidade (L^*) em relação à polpa não tratada. O parâmetro a^* também diminuiu, implicando na redução da cor vermelha após a acidificação e tratamento térmico. Por outro lado, o parâmetro b^* quase não foi alterado, tendo apenas um leve decréscimo em relação ao valor da polpa não tratada. O escurecimento e a diminuição da cor vermelha pode ser atribuída à oxidação e degradação térmica das antocianinas. O comportamento ao longo do armazenamento foi similar às outras formulações, apresentando aumento dos parâmetros.

Um estudo com purê de pêssego observou que o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico do purê de pêssego causou diminuição do parâmetro L^* (escurecimento do produto), diminuição dos valores de b^* e aumento dos valores de a^* (Garza *et al.*, 1999). Através destes resultados, verifica-se que o tratamento térmico afetou o principal componente de cor tanto do purê de pêssego, como da polpa de açaí, pois os respectivos parâmetros b^* (purê de pêssego) e a^* (polpa de açaí), principais constituintes de cor, foram alterados.

A avaliação de cor do sistema CIELab* em coordenadas cilíndricas é representado pelos fatores luminosidade (L^*), croma (C^*) e ângulo de tom (H^*). O parâmetro L^* se refere à luminosidade e o croma (C^*) se refere à reflexão a um dado comprimento de onda e indica quanto a cor difere do cinza. O tom (H^*) é o característica da cor que é descrita como verde, azul, amarelo, ou vermelho (Pomeranz & Meloan, 1987).

A Figura 3.13 mostra os valores do ângulo de tom (H^*) ao longo do armazenamento de todas as formulações. No tempo zero de armazenamento, as formulações 2 e 4 apresentaram valores de tom menores que a polpa não tratada (0,18), enquanto as demais formulações mostraram valores maiores. A partir do primeiro mês de armazenagem, todas as formulações apresentaram aumento do tom, que foi se intensificando ao longo do armazenamento. De acordo com o valor do ângulo de tom, a formulação 2 (40% de sacarose) foi a que mais se aproximou da polpa não tratada. O ângulo de tom foi mais influenciado pelo parâmetro b^* , que foi o menos influenciado pelo tratamento térmico, diminuiu com a adição de sacarose e aumentou lentamente com o tempo de armazenamento. Carneiro (2000) observou que uma formulação com 35% de sacarose apresentou valores mais próximos à polpa não tratada.

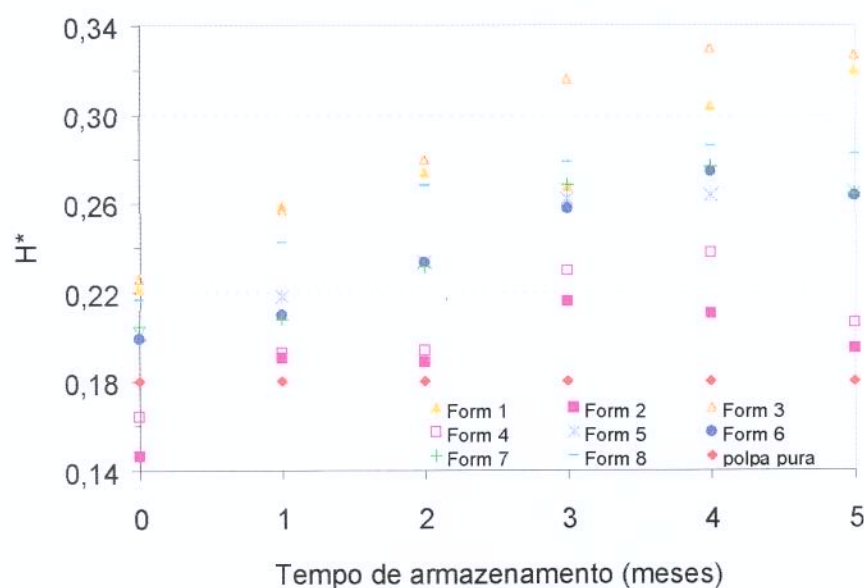


Figura 3.13 - Valores de H^* para as formulações durante o armazenamento.

A Figura 3.14 apresenta os valores do croma (C^*) ao longo do armazenamento para todas as formulações. O croma, que representa a intensidade da cor, diminuiu com a pasteurização e acidificação (formulação 8), pois o valor do croma foi de 5,65 para a polpa não tratada. Pode-se verificar que quanto maior a quantidade de sacarose (formulações 2 e 4), menor é o valor do croma, implicando que a sacarose também diminuiu a intensidade da cor da polpa. Como os valores de a^* foram maiores que os de b^* , o croma foi mais influenciado por este parâmetro, apresentando um comportamento similar ao parâmetro a^* . Carneiro (2000) obteve resultados similares.

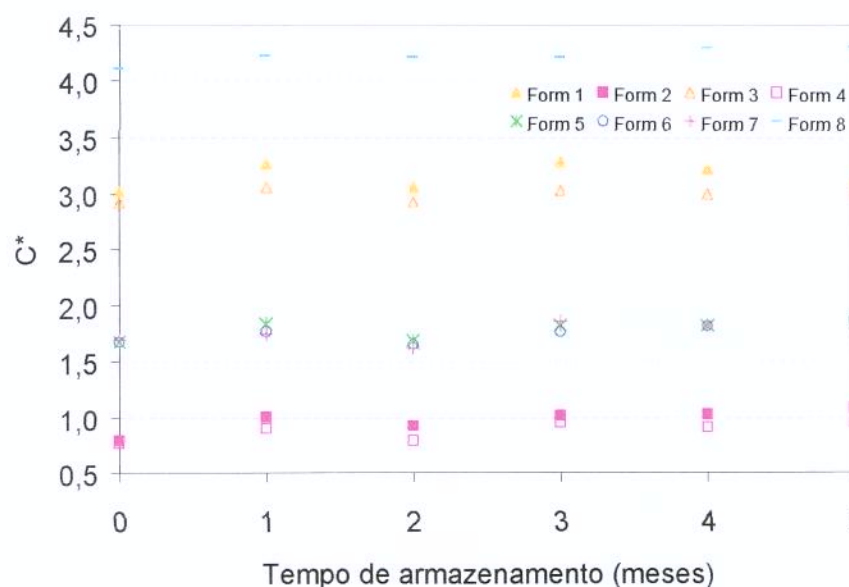


Figura 3.14 - Valores de C^* para as formulações durante o armazenamento.

2.3.1.5 Análise microbiológica

As Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9 mostram os resultados das análises da contagem total de mesófilos, de bolores e leveduras e de coliformes totais, respectivamente, que se mostraram estáveis durante os 5 meses de armazenamento. O pH da polpa de açaí é superior a 5, sendo propício para o desenvolvimento tanto de bactérias, como de fungos e leveduras. Com o intuito de reduzir a carga microbiana inicial, o pH foi reduzido e um tratamento térmico foi aplicado. A polpa pasteurizada (formulação 8) teve a contagem total de mesófilos diminuída em 99,8% da contagem inicial ($4,1 \times 10^4$ UFC/ml). Verificou-se também que a contagem de bolores e leveduras e coliformes totais apresentou uma redução muito satisfatória. O abacaxi em fatias tratado termicamente com vapor saturado por 2 minutos mostrou uma redução similar em relação à contagem de mesófilos totais (Alzamora *et al.*, 1989). Uma redução de aproximadamente 60% da carga microbiana foi obtida pela pasteurização de mamão (*Carica papaya* L.) em fatias com vapor saturado por 30 segundos (López-Malo, *et al.*, 1994).

Tabela 3.7 - Resultados da análise de mesófilos totais (UFC/ml) das formulações durante o armazenamento.

Form	Tempo de armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
1	$3,5 \times 10^2$	$8,0 \times 10$	$1,1 \times 10^2$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$
2	$5,0 \times 10$	$5,0 \times 10$	$2,0 \times 10$	$1,0 \times 10^2$	$< 1 \times 10$	$9,0 \times 10$
3	$4,2 \times 10^2$	$6,0 \times 10$	$1,9 \times 10^2$	$5,0 \times 10$	$1,8 \times 10^2$	$1,9 \times 10^2$
4	$2,5 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$	$1,8 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$	$1,9 \times 10^2$
5	$1,7 \times 10^2$	$9,0 \times 10$	$1,3 \times 10^2$	$1,4 \times 10^2$	$< 1 \times 10$	$9,0 \times 10$
6	$1,7 \times 10^2$	$1,5 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$6,0 \times 10$	$1,2 \times 10^2$	$< 1 \times 10$
7	$2,0 \times 10$	$1,1 \times 10^2$	$3,0 \times 10$	$1,0 \times 10^3$	$8,0 \times 10$	$5,0 \times 10$
8	$6,0 \times 10$	$2,5 \times 10^2$	$1,8 \times 10^2$	$< 1 \times 10$	$9,0 \times 10$	$< 1 \times 10$

Tabela 3.8 - Resultados da análise de bolores e leveduras (UFC/ml) das formulações durante o armazenamento.

Form	Tempo de armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
1	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$
2	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$
3	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$
4	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$
5	$< 1 \times 10$	$< 1,5 \times 10^2$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$
6	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$
7	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$
8	$< 1 \times 10$	$< 3,0 \times 10^2$	Incontável (10^{-1})	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$	$< 1 \times 10$

Tabela 3.9 - Resultados da análise de coliformes totais (NMP/ml) das formulações durante o armazenamento.

Form	Tempo de armazenamento (meses)					
	0	1	2	3	4	5
1	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
2	< 3	< 3	< 3	4	4	< 3
3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
4	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
5	< 3	< 3	< 3	4	4	< 3
6	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
7	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
8	< 3	< 3	< 3	4	4	< 3

Todas as formulações tiveram ausência de coliformes fecais (< 3 NMP/ml) e de *Salmonella* durante os 5 meses de armazenamento, indicando que não houve contaminação durante o processamento e armazenamento.

A atividade antimicrobiana dos conservantes e ácidos orgânicos, como o ácido cítrico e sórbico, é principalmente atribuída à fração não-dissociada. Parte da efetividade do sorbato de potássio pode ser devida à sua solubilidade na forma não-dissociada, que diminui o potencial da membrana celular, causada pela acidificação interna e conseqüente redução da entrada de substrato. A redução do pH aumenta as proporções não-dissociadas de ácido cítrico e sórbico, tornando-os mais efetivos como conservantes (López-Malo *et al.*, 1994).

Através do uso dos seguintes fatores na preservação da papaia minimamente processada por métodos combinados: tratamento térmico brando (vapor saturado por 30 segundos), redução da atividade de água (0,963), diminuição do pH (3,5) e adição dos conservantes sorbato de potássio (1000 ppm) e bissulfito de sódio (150 ppm), foi possível obter um produto estável microbiologicamente por 5 meses, sem crescimento na contagem total de mesófilos e uma quantidade extremamente baixa de bolores e leveduras (López-Malo *et al.*, 1994).

Guerrero *et al.* (1994) também observaram um decréscimo na contagem total de mesófilos e bolores e leveduras durante 102 dias de estocagem no purê de banana preservado por métodos combinados ($a_w=0,97$; pH=3,4; 100 ppm de sorbato de potássio; 400 ppm NaHSO₃; 250 ppm ácido ascórbico e tratamento térmico brando).

Purê de banana conservado pela tecnologia de barreiras (branqueamento; pH=3,4, $a_w=0,97$, adição de 1000 ppm de sorbato de potássio) não apresentou crescimento microbiano durante 60 dias de estocagem nas temperaturas de 15, 25 e 35° C (Castañón *et al.*, 1999).

No caso da polpa de açaí, os resultados indicaram que todas as formulações permaneceram estáveis microbiologicamente e de acordo com os padrões estabelecidos, durante todo o período de armazenamento. De uma maneira geral, os resultados das análises de mesófilos totais (Tabela 3.7) mostraram uma variação, apresentando decréscimo e aumento durante o armazenamento. Por outro lado, a quantidade de

bolores e leveduras e coliformes totais (Tabela 3.8 e Tabela 3.9) se manteve estável após 5 meses de armazenamento. As condições brandas aplicadas (atividade de água variando de 0,931 a 0,983; pH mínimo de 3,5; adição de sorbato de potássio de 0 a 1500 ppm e tratamento térmico brando) foram suficientes para diminuir a carga microbiana inicial a níveis aceitáveis, mantendo a estabilidade durante o armazenamento.

2.3.1.6 Acidez total

A Figura 3.15 apresenta os resultados de acidez total e os respectivos desvios padrão de todas formulações durante os 5 meses de armazenamento do produto.

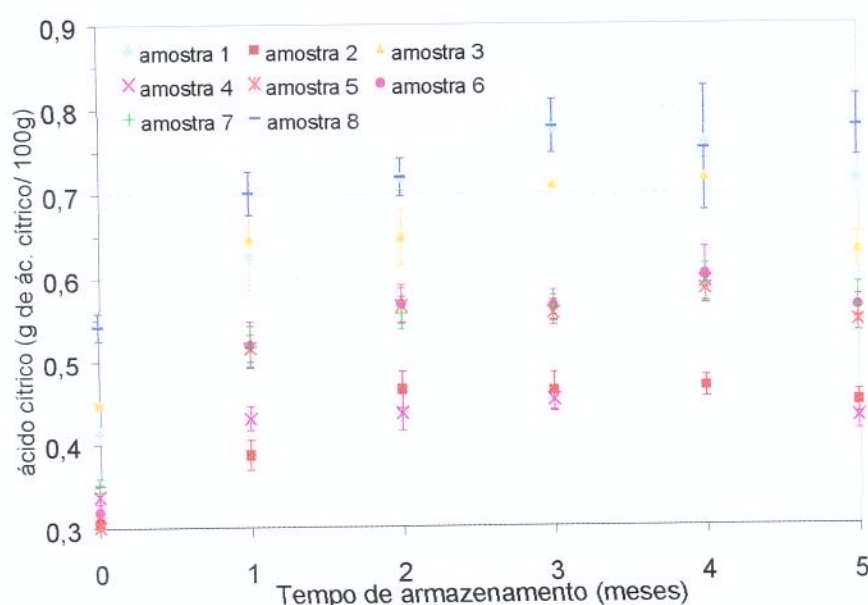


Figura 3.15 - Acidez total das formulações durante o armazenamento.

Pela Figura 3.15, observa-se que a formulação 1 (10% sacarose e 0% sorbato de potássio) mostrou o maior aumento da acidez entre todas as formulações. A presença de sorbato de potássio fez com que o aumento da acidez das formulações 3 (10% sacarose e 0,15% sorbato de potássio) e 4 (40% sacarose e 0,15% sorbato de potássio) fosse menor que os das 1 (10% sacarose e 0% sorbato de potássio) e 2 (40% sacarose e 0% sorbato de potássio). Por outro lado, as formulações com menor quantidade de sacarose (1 e 3) tiveram um aumento muito maior da acidez que as formulações com maior quantidade (2 e 4). Porém deve-se considerar que as formulações com maiores quantidades de sacarose também possuem menor quantidade de polpa de açaí, com

conseqüentemente menos produto para acidificar. Isto pode ser visto claramente pela análise dos efeitos principais (Figura 3.16), no qual observa-se que o efeito da sacarose é muito mais pronunciado que o do sorbato de potássio sobre a acidez titulável.

A sacarose e o sorbato não apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$) no tempo zero de armazenamento. A partir do primeiro mês de armazenamento, a sacarose apresentou um efeito significativo negativo, permitindo concluir que o aumento na concentração da sacarose diminuiu a acidez do produto. O sorbato de potássio também apresentou efeito negativo após 2, 3, e 5 meses de armazenamento, porém efeito positivo no primeiro e quarto mês.

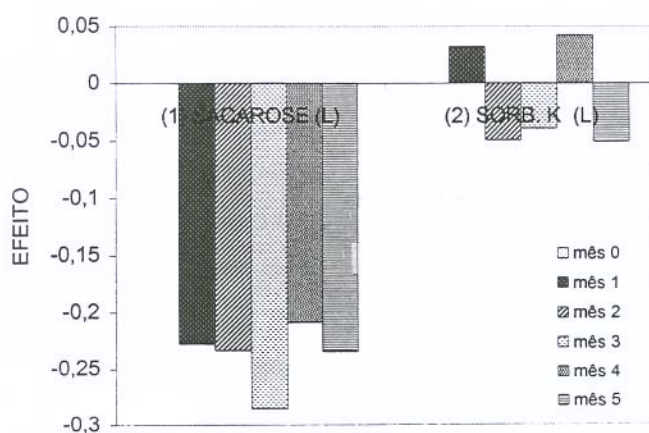


Figura 3.16 - Efeitos das variáveis sobre acidez do produto durante o armazenamento ($p < 0,05$).

A análise estatística (Teste de Tukey) da acidez mostrou que as formulações 1, 2, 5 e 7 não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) a partir do segundo mês de armazenamento, enquanto que as formulações 4, 6 e 8 a partir do primeiro mês.

2.3.1.7 Atividade enzimática

Um tratamento térmico foi realizado com a finalidade de reduzir a atividade enzimática da peroxidase, para prevenir ou retardar alterações indesejáveis no produto. A atividade enzimática da polpa de açaí foi de $8,9 \times 10^8 \pm 2,8 \times 10^7$ U/g de amostra e após a pasteurização foi reduzida para $5,6 \times 10^6$ U/g de amostra. Pode-se dizer que o tratamento

térmico foi muito eficiente na redução da atividade enzimática, pois foi obtida uma diminuição de 99,4%, apesar deste tratamento ter causado alterações na cor do produto.

A Tabela 3.10 mostra a análise estatística da atividade enzimática para todas as formulações durante os 5 meses de armazenamento. Exceto por alguns pontos discrepantes que não foram considerados, a atividade enzimática das formulações 2, 3, 4, 5, 6 e 8 não mostrou diferença significativa com o tempo de armazenamento. Por outro lado, as formulações 1 e 7 tiveram uma maior variação, apresentando tanto aumento quanto diminuição da atividade enzimática no decorrer do armazenamento. Apesar desta variação os valores iniciais e finais (tempo zero e após 5 meses) não apresentaram diferença significativa.

A formulação 8 (0% S e 0% SK) mostrou maiores valores de atividade enzimática, enquanto as formulações com maiores concentrações de sacarose tiveram menores valores de atividade enzimática. Este comportamento poderia ser explicado pela diminuição da quantidade de polpa de açaí com o aumento da concentração de sacarose. Em se tratando do sorbato de potássio, uma diminuição da atividade enzimática foi observada com sua adição (formulações 3 e 4), quando comparadas às respectivas formulações sem adição de sorbato de potássio (1 e 2).

Tabela 3.10 - Valores médios de atividade enzimática (U/g amostra) do produto durante o armazenamento.

Formulação	TEMPO DE ARMAZENAMENTO (MESES)					
	0	1	2	3	4	5
1	$3,6 \times 10^{6a,d}$	$3,5 \times 10^{6a}$	$2,1 \times 10^{6b}$	$3,5 \times 10^{6a}$	$4,5 \times 10^{6c}$	$4,0 \times 10^{6d}$
2	$1,7 \times 10^{6a,b}$	$2,0 \times 10^{6a,c}$	$1,4 \times 10^{6b}$	$1,9 \times 10^{6a,c}$	$2,2 \times 10^{6c}$	$1,9 \times 10^{6a}$
3	$3,1 \times 10^{6a}$	$3,4 \times 10^{6a,b}$	$3,2 \times 10^{6a}$	$3,3 \times 10^{6a}$	$4,2 \times 10^{6b}$	$2,9 \times 10^{6a}$
4	$1,8 \times 10^{6a}$	$1,8 \times 10^{6a}$	$1,3 \times 10^{6b}$	$1,5 \times 10^{6a,b}$	$1,5 \times 10^{6a,b}$	$1,4 \times 10^{6b}$
5	$2,5 \times 10^{6a}$	$2,7 \times 10^{6a}$	$2,2 \times 10^{6b}$	$2,7 \times 10^{6a}$	$2,8 \times 10^{6a}$	$2,7 \times 10^{6a}$
6	$3,3 \times 10^{6a}$	$3,5 \times 10^{6a}$	$3,1 \times 10^{6a}$	$3,2 \times 10^{6a}$	$3,9 \times 10^{6a}$	$3,1 \times 10^{6a}$
7	$5,5 \times 10^{6a}$	$6,8 \times 10^{6b}$	$4,1 \times 10^{6c}$	$5,5 \times 10^{6a}$	$7,6 \times 10^{6d}$	$5,5 \times 10^{6a}$
8	$5,6 \times 10^{6a,c}$	$8,1 \times 10^{6b}$	$3,8 \times 10^{6c}$	$7,1 \times 10^{6a,b}$	$8,4 \times 10^{6b}$	$7,9 \times 10^{6b}$

Letras iguais significam que não há diferenças significativas entre os diferentes tempos de armazenamento ($p < 0,05$).

Um tratamento térmico (88-90°C por 24 segundos) realizado em purê de goiaba inibiu completamente a atividade da peroxidase. No entanto, este tratamento ocasionou alterações na cor do produto, tornando-o diferente do purê fresco (Yen & Lin, 1996).

2.3.1.8 *Análise sensorial*

Após 2 semanas de armazenamento, as formulações 1 (10% sacarose e 0% sorbato de potássio) e 8 (0% sacarose e 0% sorbato de potássio) apresentaram odor alterado e presença de grumos. Alguns frascos da formulação 2 (40% sacarose e 0% sorbato de potássio) apresentaram pontinhos brancos na superfície do produto. Estas alterações podem ser atribuídas ao desenvolvimento de fungos e leveduras, pois as bactérias, em geral, requerem uma faixa de pH externo entre 4 – 9 para poder crescer. Por outro lado, os fungos e leveduras exibem maior tolerância, podendo desenvolver-se em faixas de pH externo entre 1,5 – 11 e 1,5 – 8, respectivamente (Alzamora, 1997). Conseqüentemente, a formulação 2 foi descartada para a realização da análise sensorial.

A. Avaliação sensorial

Os resultados obtidos no estudo de vida-de-prateleira (0, 3 e 5 meses) das diferentes formulações estão apresentados na Figura 3.17. A comparação entre as médias de aceitação atribuídas às diferentes formulações, para os atributos de cor, aroma, sabor e impressão global, foi feita pela diferença mínima significativa (DMS) obtida pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

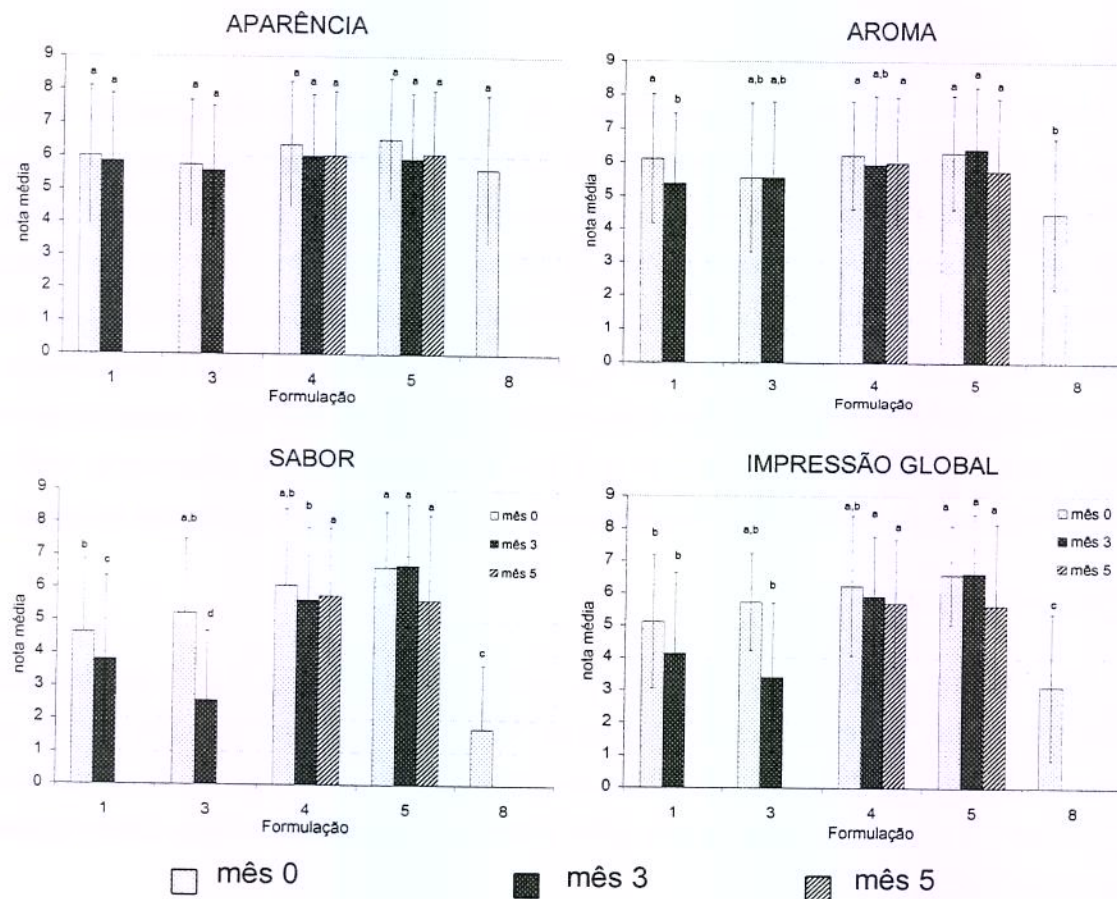


Figura 3.17 – Médias de aceitação atribuídas às diferentes formulações durante 5 meses de armazenamento. Letras iguais significam que não há diferenças significativas entre os diferentes tempos de armazenamento ($p < 0,05$).

No tempo de estocagem igual a zero, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as formulações com relação a aparência, mas a formulação 8 foi significativamente inferior às demais com relação ao aroma. A formulação 8 (0% sacarose e 0% sorbato de potássio) foi a mais rejeitada em relação ao sabor e à impressão global.

Como a formulação 8 teve notas médias inferiores ao valor central da escala em 3 atributos (tempo de estocagem igual a zero), esta foi descartada para a análise após 3 meses de estocagem. Após 3 meses de estocagem, também não houve diferença significativa entre as formulações em relação à aparência. Com relação ao aroma, as formulações 1 e 5 tiveram diferença significativa, sendo a formulação 5 a mais aceita. A formulação 5 foi melhor aceita em relação ao sabor, seguida da 4 e, finalmente 1 e 3, que

foram as mais rejeitadas. É interessante notar que as formulações com menor teor de açúcar foram as mais rejeitadas (1 e 3). Na impressão global, as formulações 4 e 5 não tiveram diferença significativa, tendo médias superiores às 1 e 3. Como as formulações 1 e 3 tiveram valores de atributos inferiores a nota de corte (5), elas foram descartadas para a análise de vida de prateleira de 5 meses.

Após 5 meses de armazenamento, as formulações 4 e 5 não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) em nenhum atributo.

No geral, pode-se dizer que as formulações 4 e 5 foram aceitas sensorialmente pelos provadores após 5 meses de armazenamento com médias superiores à 5,6 para todos os atributos avaliados. No entanto, a aceitação da formulação 5 (25% de sacarose e 0,075% sorbato de potássio) foi diminuindo ao longo do armazenamento até se encontrar similar à formulação 4 (40% de sacarose e 0,15% de sorbato de potássio) no quinto mês de estocagem. Esta inversão de aceitação pode ser atribuída à quantidade de polpa de açaí e de sacarose da formulação 5. Como a quantidade de polpa foi menor e a quantidade de sacarose foi elevada na formulação 4, a alteração sensorial foi menos perceptível. Além disso, a concentração de sorbato de potássio da formulação 4 foi maior.

Por outro lado, as formulações 1 e 3 não tiveram aceitação nem com 3 meses de estocagem e a formulação 8 nem com 2 semanas, visto que as médias atribuídas ao sabor foram inferiores à nota de corte. Observou-se que independente da concentração de sorbato de potássio (0 ou 0,15% p/p), o produto foi rejeitado sensorialmente, sendo a concentração de sacarose determinante na aceitação do produto.

B. Correlação entre aceitação e tempo de estocagem

Os valores médios de aceitação dos atributos de aparência, aroma, sabor e impressão global das formulações 4 e 5 durante o armazenamento estão apresentados na Figura 3.18.

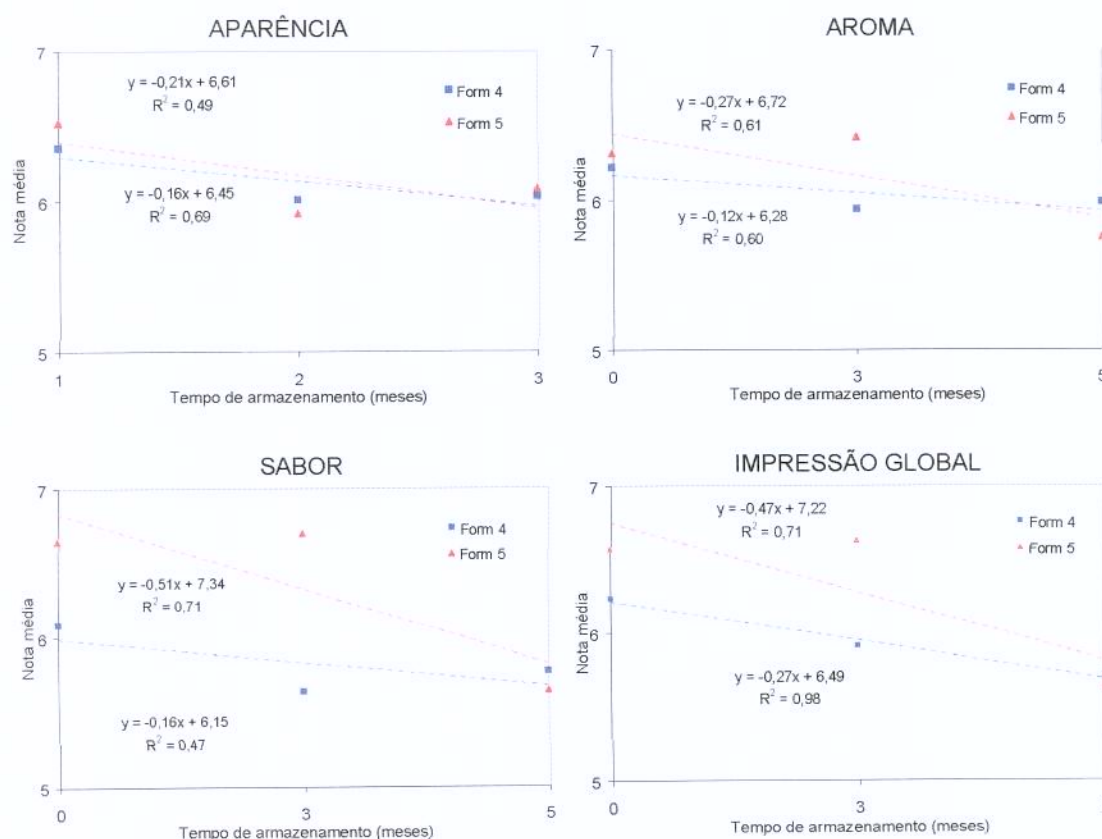


Figura 3.18 – Regressão linear para as médias de aceitação durante o armazenamento para as formulações 4 e 5.

Na Figura 3.18, pode-se dizer que o valor médio de aceitação de todos os atributos diminuiu ao longo do período de armazenamento, entretanto, todos foram superiores a 5. No entanto, a queda de aceitação da formulação 5 foi mais pronunciada que a da 4 em todos os atributos estudados. É interessante observar que além do *coeficiente angular ser mais pronunciado na formulação 5*, esta também obteve maior aceitação no tempo inicial. Em se tratando da formulação 4, os coeficientes de determinação obtidos para os atributos de aparência ($R^2=0,69$) e impressão global ($R^2=0,98$) são considerados muito bons segundo Burgard & Kuznicki (1990), o qual afirma

que correlações positivas e negativas superiores a 0,6 são consideradas muito boas e correlações entre 0,4 e 0,6 moderadas. Por outro lado, os atributos de sabor ($R^2=0,47$) e aroma ($R^2=0,60$) tiveram correlação moderada. Para a formulação 5, os coeficientes de determinação obtidos para os atributos de sabor ($R^2=0,71$), aroma ($R^2=0,61$) e impressão global ($R^2=0,71$) foram muito bons. Por outro lado, o atributo de aparência ($R^2=0,49$) teve correlação moderada.

Apesar da cor ter sido alterada pela aplicação dos fatores da tecnologia de obstáculos, este aspecto pode não ter apresentado efeito negativo sobre a aceitação do produto. De acordo com a análise sensorial, as diferentes formulações 4 e 5 não apresentaram diferença significativa entre elas e as notas médias foram superiores a 5,8 com relação ao atributo aparência.

2.4 Conclusões

O tratamento térmico com acidificação foi bastante satisfatório, pois reduziu a contagem total de mesófilos em 99,8% e a atividade enzimática da peroxidase em 99,4%. Entretanto, este tratamento alterou os parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) da polpa de açaí diminuindo a luminosidade e a intensidade das cores vermelha e amarela. A adição de sacarose e sorbato de potássio também diminuiu os parâmetros de cor em relação à cor da polpa não tratada. A adição de sorbato de potássio teve um efeito significativo ($p < 0,05$) no aumento do valor do pH.

Com relação ao tempo de armazenamento, o pH, o °Brix e a atividade enzimática da peroxidase se mantiveram praticamente estáveis durante os 5 meses de armazenamento. A atividade de água diminuiu ao longo do armazenamento, devido à hidrólise da sacarose em meio ácido. De maneira geral, quanto maior a quantidade de sacarose, maior foi a redução da atividade de água, sendo que a presença do sorbato de potássio diminuiu esta redução. A formulação 2 (40% de sacarose e 0% de sorbato de potássio) apresentou a menor atividade de água, que foi igual a 0,931, após os 5 meses de armazenamento. Os parâmetros de cor aumentaram significativamente ($p < 0,05$) e todas as formulações permaneceram estáveis microbiologicamente durante todo o armazenamento, indicando que os fatores aplicados foram satisfatórios em relação à estabilidade microbiológica.

O estudo da vida-de-prateleira das polpas tratadas estocadas à temperatura de 25°C revelou que as características físico-químicas e microbiológicas avaliadas, sob as condições estudadas, não foram parâmetros determinantes do seu tempo de vida útil, pois não foi possível o descarte das amostras somente pelos resultados obtidos destas análises.

Os resultados mostraram que a adição de sorbato foi essencial na conservação da polpa de açaí, sendo possível a preservação da polpa de açaí por 5 meses de estocagem, através da aplicação dos seguintes conjuntos de fatores: 40% de sacarose e 0,15% de sorbato de potássio (formulação 4); ou 25% de sacarose e 0,075% de sorbato de potássio (formulação 5), mas a tendência indica que a formulação 4 poderia ser aceita por mais tempo.

2.5 Referências Bibliográficas

- [1].A.A.C.C. (American Association of Cereal Chemists). **Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists**. St. Paul, 1975.
- [2].ALZAMORA, S. M. Preservation I – Alimentos conservados por fatores combinados. In: Aguilera, J. M. **Temas en Tecnología de Alimentos**. México: Instituto Politécnico Nacional, 1997, v.1, Cap.2, p.45-88.
- [3].ALZAMORA, S. M.; GERSCHENSON, L. N.; CERRUTTI, P.; ROJAS, A. M. Shelf-stable pineapple for long-term non-refrigerated storage. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.22, n.5, p.233-236, 1989.
- [4].BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry**, v.37, n.8, p.911-917, 1959.
- [5].BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução Normativa nº 1, de 7 de janeiro de 2000. **Diário Oficial da União**, 10 jan. 2000.
- [6].BURGARD, D. R.; KUZNICKI, J. T. **Chemometrics: chemical and sensory data**. Boston: CRC, 1990. 196p.
- [7].CALVO, C.; DURÁN, L. Propiedades Físicas II – Ópticas y color. In: AGUILERA, J.M. **Temas en Tecnología de Alimentos**. México: Ed. Instituto Politécnico Nacional, 1997. v.1, cap.7, p.261-288.
- [8].CARNEIRO, F. R. B. D. **Conservação de Polpa de Açaí por Métodos Combinados**. Campinas, 2000. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [9].CASTAÑÓN, X.; ARGAIZ, A.; LÓPEZ-MALO, A. Effect of storage temperature on the microbial and color stability of banana puree with addition of vanillin or potassium sorbate. **Food Science and Technology International**, v.5, n.1, p.51-58, 1999.
- [10]. CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Campinas: Unicamp, 1999. 212p

- [11]. CHIRIFE, J. Physicochemical aspects of food preservation by combined factors. **Food Control**, Oxford, v.4, n.4, p.210-215, 1993.
- [12]. GARZA, S.; IBARZ, A.; PAGÁN, J.; GINER, J. Non-enzymatic browning in peach puree during heating. **Food Research International**, v.32, p. 335-343, 1999.
- [13]. GUERRERO, S.; ALZAMORA, S. M.; GERSCHENSON, L. N. Development of a Shelf-Stable Banana Purée by Combined Factors: Microbial Stability. **Journal of Food Protection**, v.57, n.10, p.902-907, 1994.
- [14]. HEBRICH, K. (Ed.) **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. Arlington: A.O.A.C., 1990. 1298p.
- [15]. KHAN, A. A.; ROBINSON, D. S. Hydrogen donor specificity of mango isoperoxidases. **Food Chemistry**, v.49, n.4, p.407-410, 1994.
- [16]. LEISTNER, L. Food preservation by combined methods. **Food Research International**, v.25, n.2, p.151-158, 1992.
- [17]. LEISTNER, L. Further developments in the utilization of hurdle technology for food preservation. **Journal of Food Engineering**, v.22, p.421-432, 1994.
- [18]. LEISTNER, L.; GORRIS, G. M. Food preservation by hurdle technology. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v.6, n.21, p.41-46, Feb., 1995.
- [19]. LÓPEZ-MALO, A.; PALOU, E.; WELTI, J.; CORTE, P.; ARGAIZ, A. Shelf-stable high moisture papaya minimally processed by combined methods. **Food Research International**, v.27, n.6, p.545-553, 1994.
- [20]. PADILLA-ZAKOUR, O.; ANDERSON, J. L. Chemical Food Preservatives: benzoate&sorbate.
http://www.nysaes.cornell.edu/fst/fvc/Venture/venture2_chemical.html.
19/12/2001.
- [21]. POMERANZ, Y.; MELOAN, C. E. **Food Analysis – Theory and Practice**. 2nd ed., New York, Avi, 1987. 797p.
- [22]. 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.171-172.
- [23]. RANGANA, S. **Manual of analysis of fruit and vegetables products**. New Delhi: Tata Mc Graw-Hill, 1977. 634p.
- [24]. ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, composição e melhoramento da conservação**. Pará, Universidade Federal do Pará, 2000. 313p.
- [25]. SANTOS, R. E. **Caracterização Bioquímica da Peroxidase e Polifenoloxidase de Açaí (Euterpe oleracea)**. Campinas, 2001. Tese a ser defendida (Mestre em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [26]. SOUSA, C. L.; MELO, G. M. C.; ALMEIDA, S. C. S. Avaliação da qualidade do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) comercializado na cidade de Macapá – AP. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v.17, n.2, p.127-136, jul./dez., 1999.
- [27]. SOFOS, J. N. **Sorbate Food Preservatives**. Florida, CRC, 1989. 237p.
- [28]. TAPIA DE DAZA, M. S.; ALZAMORA, S. M.; CHANES, J. W. Combination of preservation factors applied to minimal processing of foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.36, n.6, p.629-659, 1996.
- [29]. TORREZAN, R. **Preservação de polpa de goiaba por métodos combinados**. 211p. Tese de mestrado da Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1996.
- [30]. VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSER, D. F. (Ed.) **Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods**. Washington: American Public Health Association, 2.ed., 1992. 1219p.
- [31]. YEN, G.; LIN, H. Comparison of high pressure treatment and thermal pasteurization effects on the quality and shelf-life of guava puree. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 31, n. 2, p. 205-213, 1996.

CAPÍTULO 3

REOLOGIA

3.1 Introdução

O conhecimento das propriedades reológicas é essencial para o projeto de equipamentos de processamento de alimentos, controle de qualidade, aceitabilidade do consumidor, bem como um melhor entendimento do comportamento estrutural dos produtos (Rao, 1977).

Entre os inúmeros trabalhos realizados sobre o comportamento reológico em estado estacionário com purês e polpas de frutas pode-se citar: o estudo das propriedades de escoamento da polpa de manga (Bhattacharya, 1999); os efeitos de tratamento enzimático sobre as propriedades reológicas de polpa de manga (Bhattacharya & Rastogi, 1998), o comportamento reológico de purê de abricó (Duran & Costell, 1982) e a caracterização reológica da polpa de açaí (Carneiro, 2000). No entanto são escassos ou praticamente inexistentes os trabalhos sobre o comportamento reológico dinâmico de polpas de frutas.

Apesar de ser um fruto, o açaí apresenta uma composição química particular, rica em lipídeos e com a presença de uma elevada quantidade de partículas irregulares de tamanho amplamente variado, caracterizando um sistema heterogêneo, que apresenta um comportamento reológico significativamente diferente em comparação às frutas em geral.

As propriedades de escoamento em estado estacionário da polpa de açaí estudadas por Carneiro (2000) foram descritas pelo modelo de Herschel-Bulkley. Um efeito de deslizamento ou escorregamento entre a amostra e a geometria foi verificado para tensões de cisalhamento menores que 7,0 Pa e taxas de deformação inferiores a 20s^{-1} . O elevado teor de lipídeos, associado ao grande número de partículas promoveu deslizamento entre a geometria de medida e a amostra, podendo levar a artefatos no cálculo dos parâmetros reológicos.

Efeitos de escorregamento entre amostra e geometria de medida em sistemas com duas fases ou multifásicos são mais comuns do que geralmente é estimado. Em muitos casos é necessário caracterizar e não eliminar o efeito de escorregamento observado em viscosímetros, porque eles serão observados também no escoamento em

tubos e canais lisos. No entanto, o escorregamento deve ser eliminado, quando é necessário entender as interações entre a microestrutura e o escoamento do material (Barnes, 1995). A superfície rugosa acaba com a possibilidade da formação de uma camada (líquida) de fase contínua, penetrando no fluido e proporcionando uma boa aderência da amostra, eliminando o efeito de deslizamento (Pal, 2000). Um complemento do estudo do efeito de deslizamento pode ser realizado através de ensaios oscilatórios (estado dinâmico), que são usados para caracterizar os materiais viscoelásticos.

O conhecimento das propriedades viscoelásticas é muito útil no projeto e predição da estabilidade durante o armazenamento de produtos. Alguns produtos semi-líquidos apresentam simultaneamente propriedades viscosas e elásticas, sendo denominados viscoelásticos (Barbosa-Cánovas *et al.*, 1993).

A análise de um material viscoelástico é simples quando a relação entre a tensão e a deformação é linear (Ferry, 1980), sendo que os principais métodos para o estudo do comportamento viscoelástico linear de alimentos são os testes de compliança e recuperação de fluência e relaxação de tensões (estado transiente) e ensaios oscilatórios (estado dinâmico).

Uma relação empírica entre a viscosidade complexa obtida em estado dinâmico (η^*) e a viscosidade em estado estacionário (η_{ap}) foi estabelecida por Cox-Merz (1958); na qual $\eta^*(\omega) = \eta_{ap}(\dot{\gamma})$ para $\omega = \dot{\gamma}$. Uma regra de Cox-Merz, que relaciona ambas as viscosidades através de duas constantes, tem sido amplamente aplicada para alimentos como mostarda, margarina, “apple butter” (Bistany & Kokini, 1983), pastas de tomate (Rao & Cooley, 1992), maionese, Ketchup e queijo mozzarella (Yu & Gunasekaran, 2001).

Os dados sobre as viscosidades de produtos de frutas têm aplicação direta em diversas operações de processamento de alimentos envolvendo escoamento de fluido, transferência de calor e mistura (Saravacos, 1970). Um aspecto importante no estudo da viscosidade do material é a influência da temperatura no seu comportamento, que pode ser expressa pela equação do tipo Arrhenius ($\ln \eta_{ap} = (E_a/R)T^{-1} + B$), onde η_{ap} é a viscosidade aparente (Pa.s), E_a é a energia de ativação (cal/gmol), R é a constante universal dos gases (1,987 cal.gmol⁻¹.K⁻¹), T é a temperatura absoluta (K) e B é uma constante. O modelo de Arrhenius descreveu o efeito da temperatura sobre a viscosidade

aparente de suspensões de fibra dietética de pêssego entre 15 – 65°C (Griguelmo-Miguel *et al.*, 1999) e da polpa de açaí na faixa de 10 a 70°C (Carneiro, 2000).

Portanto, o presente estudo teve como objetivo: (1) estudar o efeito de deslizamento observado por Carneiro (2000), através da realização de ensaios em estado estacionário com o uso da geometria de placas paralelas de superfície lisa e rugosa nas temperaturas de 10, 25, 40, 55 e 70°C; (2) ampliar os conhecimentos sobre o comportamento reológico da polpa de açaí, pela realização de ensaios oscilatórios (estado dinâmico) nas mesmas condições usadas no estado estacionário e estudar a relação entre a viscosidade complexa e a viscosidade em estado estacionário, incluindo a aplicação da regra de Cox-Merz.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foi a polpa de açaí média congelada proveniente da cidade de Belém do Pará. O fornecedor da polpa foi a Cooperativa Mista do município de Tomé-Açu (CAMTA). A necessidade do desenvolvimento do trabalho com a polpa congelada se deve à alta perecibilidade do fruto, associada à distância do seu local de plantio e processamento.

A polpa de açaí, empregada nos ensaios reológicos, foi descongelada e deixada em repouso sob refrigeração por no mínimo 1 hora antes da realização dos experimentos.

3.2.2 Comportamento Reológico

O estudo do comportamento reológico da polpa de açaí foi realizado com o auxílio de um reômetro de tensão controlada de marca Carri-Med CSL² 500, equipado com geometria de placas paralelas em aço inoxidável de 4,0cm de diâmetro. A escolha desta geometria deveu-se à ampla possibilidade de variação da distância entre as placas (*gap*), condição importante pelo grande número e tamanho de partículas da polpa. Quando as partículas em uma suspensão são grandes, sistemas de medidas reológicas com *gaps* pequenos e fixos, tais como cilindros concêntricos e cone e placa não podem ser usados (Rao, 1977). Vários ensaios preliminares em estado estacionário foram realizados (item 3.3.2.1) para se determinar o *gap* a ser usado. Todos os ensaios de comportamento reológico em estado estacionário e dinâmico foram efetuados nas temperaturas de 10, 25, 40, 55 e 70°C, com geometrias de parede lisa (GL) e rugosa (GR). A geometria rugosa utilizada foi um sistema com ranhuras com ângulo de 45° e profundidade de 0,5 mm. A temperatura de medida foi controlada pelo sistema Peltier instalado na placa inferior. Uma fina camada de óleo de silicone foi colocada em torno da amostra, para minimizar a evaporação de água da amostra durante a realização dos ensaios às temperaturas de 55 e 70°C.

3.2.2.1 *Determinação da distância entre as placas (gap)*

Ensaio em estado estacionário foram realizados para a determinação do *gap* adequado, utilizando a geometria lisa e com distância entre as placas de 1,7; 2,1; 2,5 e 2,8mm. Os ensaios foram feitos em triplicata, usando uma nova amostra para cada repetição. As temperaturas de medida foram de 10, 25, 40, 55 e 70°C.

3.2.2.2 *Ensaio de escoamento em estado estacionário*

Primeiramente, as curvas de escoamento foram determinadas entre 0 e 300 s⁻¹, utilizando o módulo de deformação controlada, para quantificar o intervalo de tensão a ser aplicado. Posteriormente, três rampas de escoamento em estado estacionário foram efetuadas, dentro do intervalo de tensão determinado. A primeira delas com tensão de cisalhamento crescente, a segunda decrescente e a terceira novamente crescente, com o intuito de verificar a existência de dependência com o tempo e identificar o tempo de cisalhamento necessário para eliminar esta dependência, que é visto pela sobreposição das curvas de escoamento. Os ensaios foram feitos em quadruplicata, utilizando uma nova amostra a cada repetição.

A análise dos dados foi realizada através do programa Estatística (Statsoft, v. 5.0), ajustando as curvas obtidas de acordo com os modelos reológicos. Os modelos lei da potência, Herschel-Bulkley e plástico de Bingham foram testados, sendo utilizado como parâmetro de controle de ajuste o coeficiente de determinação (R^2). O coeficiente de determinação mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão, sendo definido como a soma quadrática total. Portanto, o modelo que melhor se ajusta é aquele que apresenta maiores valores de R^2 . Como os valores de tensão de cisalhamento aplicados pelo equipamento foram diferentes para cada ensaio estacionário (quadruplicata), não foi possível calcular um valor médio diretamente dos dados obtidos do reômetro. Neste caso, o ajuste do modelo foi feito para cada ensaio da quadruplicata e, posteriormente, os valores médios e os desvios padrão dos parâmetros reológicos obtidos dos modelos foram calculados. A análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey também foram usados na análise dos dados, para verificar se haviam diferenças significativas entre duas temperaturas diferentes e entre duas geometrias diferentes.

3.2.2.3 Ensaios oscilatórios – estado dinâmico

Primeiramente, ensaios varredura de tensão entre 0,1 e 5 Pa foram realizados para a determinação do intervalo de viscoelasticidade linear. Em seguida, varreduras de frequência, com um valor de tensão fixo dentro do intervalo linear, foram efetuadas para a determinação do espectro mecânico. A faixa de frequência empregada foi de 0,01 a 10 Hz, mas quase sempre os dados dos limites inferior e superior obtidos tiveram que ser desprezados, devido aos problemas de sensibilidade do equipamento a baixas frequências e ao efeito de ressonância da amostra a altas frequências. Os ensaios foram feitos em triplicata, utilizando uma nova amostra a cada repetição.

Os dados foram analisados pelo cálculo da média e do desvio padrão dos valores obtidos experimentalmente nos três ensaios. A partir dos dados de G' e G'' , os valores médios da tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) e da viscosidade complexa (η^*) foram calculados.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Determinação da distância entre as placas (gap)

Estes ensaios foram efetuados com o uso da geometria de placas paralelas de superfície lisa nas temperaturas de 10, 25, 40, 55 e 70°C. A Figura 3.1 mostra um exemplo de cada curva de escoamento obtida na temperatura de 10°C, para os diferentes *gaps*.

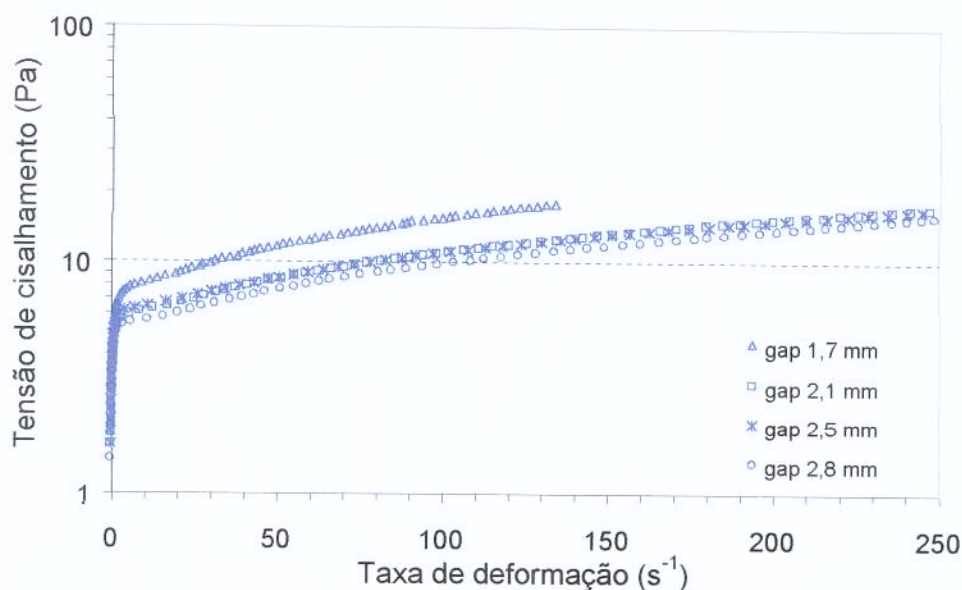


Figura 3.1 - Curvas de escoamento na temperatura de 10°C para os diferentes *gaps* utilizando geometria de superfície lisa.

Pela figura pode-se observar claramente que os valores de taxa de deformação obtidos dependeram do *gap* utilizado. Durante os ensaios realizados com os *gaps* de 1,7mm e 2,1mm, ocorreu uma “compactação” da polpa de açaí, havendo uma visível separação de uma parte líquida da polpa. Os resultados obtidos com o *gap* de 2,1mm ficaram muito próximos aos obtidos pelo *gap* de 2,5mm, porém uma melhor repetição foi observada com os *gaps* de 2,5 e 2,8mm (anexo A). A curva obtida com o *gap* de 2,8mm mostrou valores de tensão de cisalhamento um pouco inferiores às demais, podendo atribuir este comportamento à taxa de deformação não homogênea ao longo da amostra ou ainda à não retenção da amostra com o aumento da tensão de cisalhamento. Portanto

o *gap* mais adequado para a realização dos ensaios reológicos em polpa de açaí em estado estacionário e dinâmico é de 2,5mm, revelando resultados independentes do *gap* utilizado e mais repetitivos. Um estudo sobre o comportamento reológico de pasta de amendoim utilizando geometria de placas paralelas e *gap* variando entre 0,5 mm e 2,8 mm mostrou que este material pode ser avaliado com qualquer valor de *gap*, desde que a geometria seja rugosa (Citerne *et al.*, 2001).

3.3.2 Curvas de escoamento – estado estacionário

3.3.2.1 Efeitos de superfície

Com o intuito de estudar o efeito de deslizamento e as características da polpa de açaí, ensaios em estado estacionário foram realizados nas temperaturas de 10, 25, 40, 55 e 70°C, com geometrias de aço inoxidável de superfície rugosa (GR) e lisa (GL).

As curvas de escoamento (tensão de cisalhamento vs taxa de deformação) e os valores de viscosidade aparente, em função da tensão de cisalhamento, obtidos estão apresentados nas Figuras 3.2 e 3.4 (10, 40 e 70°C) e Figuras 3.3 e 3.5 (25 e 55°C). Nestas figuras são mostrados os dados obtidos tanto com a geometria de superfície rugosa quanto lisa.

A baixas tensões de cisalhamento ($\sigma < 6$ Pa), os dados medidos com a superfície rugosa indicaram valores de viscosidade superiores aos obtidos com a superfície lisa, em todas as temperaturas estudadas (Figuras 3.4 e 3.5). A discrepância apresentada entre os valores de viscosidade aparente obtidos a baixas tensões de cisalhamento pelos diferentes sistemas de medida pode ser atribuída ao efeito de deslizamento, que ocorre durante o escoamento de sistemas com mais de uma fase, em contato com uma superfície sólida lisa. A fase dispersa se desloca das vizinhanças da superfície sólida lisa, ocasionando uma diminuição da viscosidade com a formação de uma camada contínua de líquido separada. Este deslocamento é provocado por forças gravitacionais, químicas, viscoelásticas, fluidodinâmicas e estéricas que agem sobre as partículas dispersas adjacentes à parede (Barnes, 1995). Como a viscosidade da camada de líquido

geralmente é muito baixa, isto resulta em um efeito de lubrificação e, conseqüentemente, viscosidades menores do que as verdadeiras são observadas (Pal, 2000).

Em ambos sistemas de medida, um declínio abrupto da viscosidade a valores de tensão de cisalhamento entre 5 e 6,5 Pa foi observado e o aumento da tensão de cisalhamento ($\sigma > 10$ Pa) não causou uma diminuição significativa na viscosidade aparente medida, obtendo valores praticamente constantes. Esta queda brusca da viscosidade a uma determinada tensão de cisalhamento pode ser atribuída à presença de uma pseudo-tensão residual na polpa de açaí. Os dados obtidos a elevadas tensões de cisalhamento mostraram valores similares (Figuras 3.2 a 3.5) em ambas geometrias, o que implica na ausência do efeito de deslizamento. Este efeito diminui com a diminuição do tamanho das partículas ou agregados. Desta maneira, altos valores de tensões de cisalhamento causam uma diminuição das partículas em relação ao tamanho original levando a um sistema mais homogêneo (sistema de uma fase) e com conseqüente eliminação do escorregamento (Barnes, 1995). Além disso, pode-se dizer que as densidades das fases dispersa e contínua se aproximam, reduzindo a tendência de sedimentação das partículas dispersas e, conseqüentemente, o efeito de deslizamento (Pal, 2000).

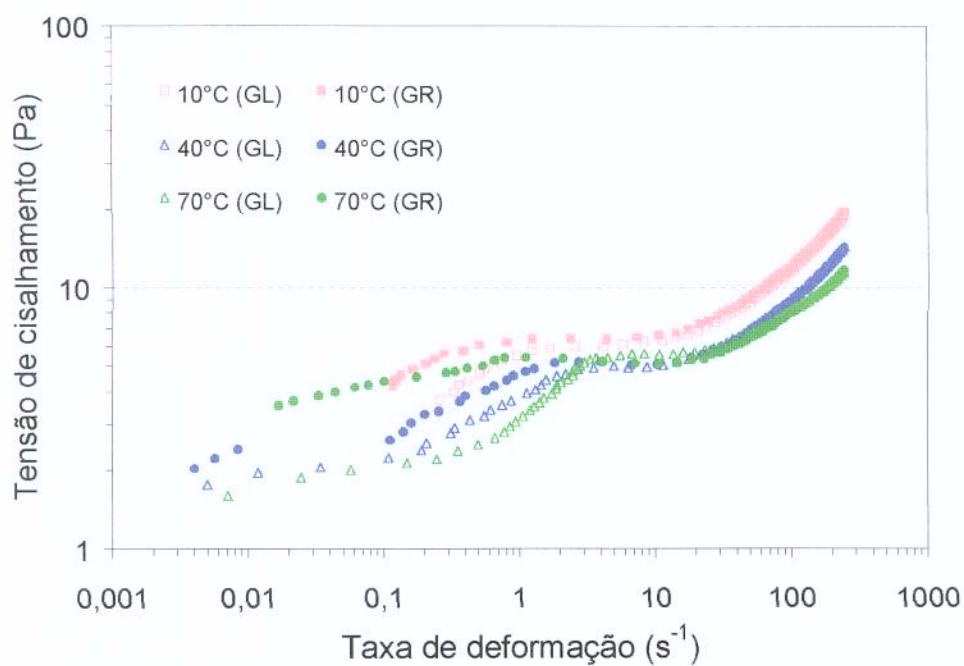


Figura 3.2 - Curvas de escoamento nas temperaturas de 10, 40 e 70°C. GR: superfície rugosa e GL: superfície lisa.

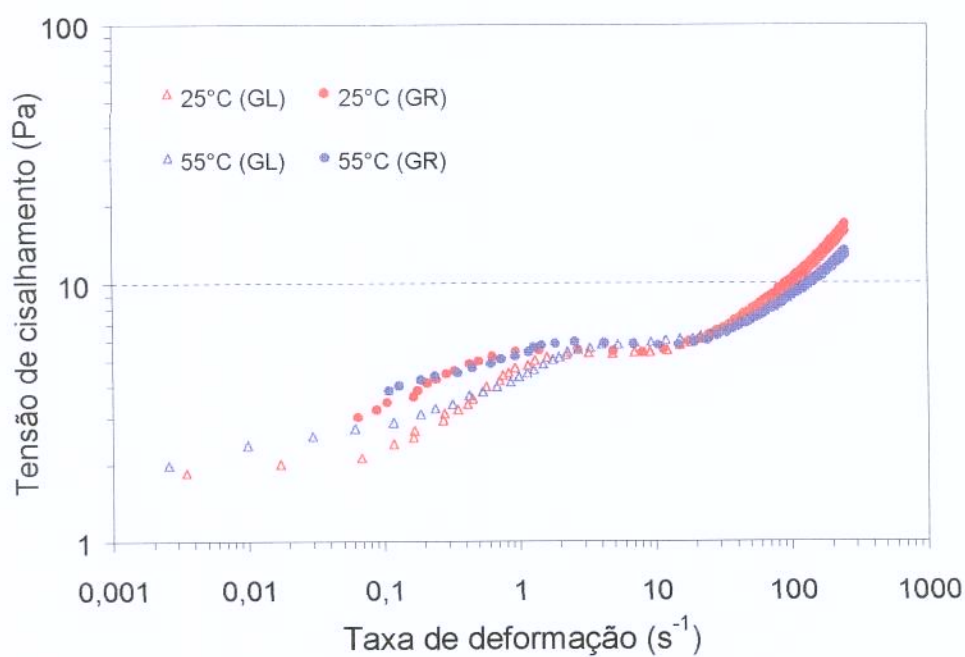


Figura 3.3 - Curvas de escoamento nas temperaturas de 25 e 55°C. GR: superfície rugosa e GL: superfície lisa.

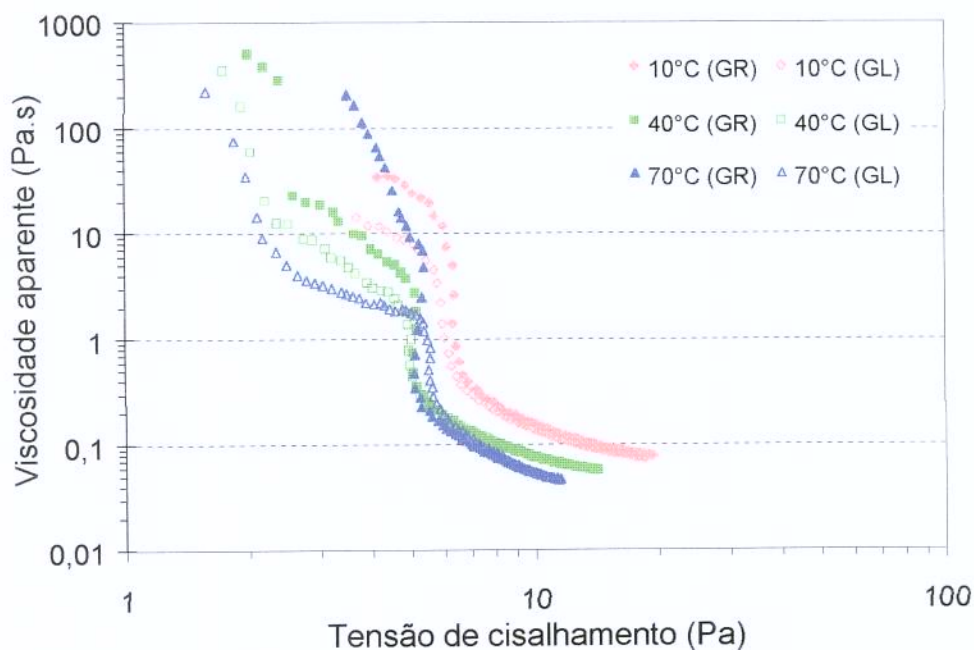


Figura 3.4 - Viscosidade aparente vs tensão de cisalhamento nas temperaturas de 10, 40 e 70°C. GR: superfície rugosa e GL: superfície lisa.

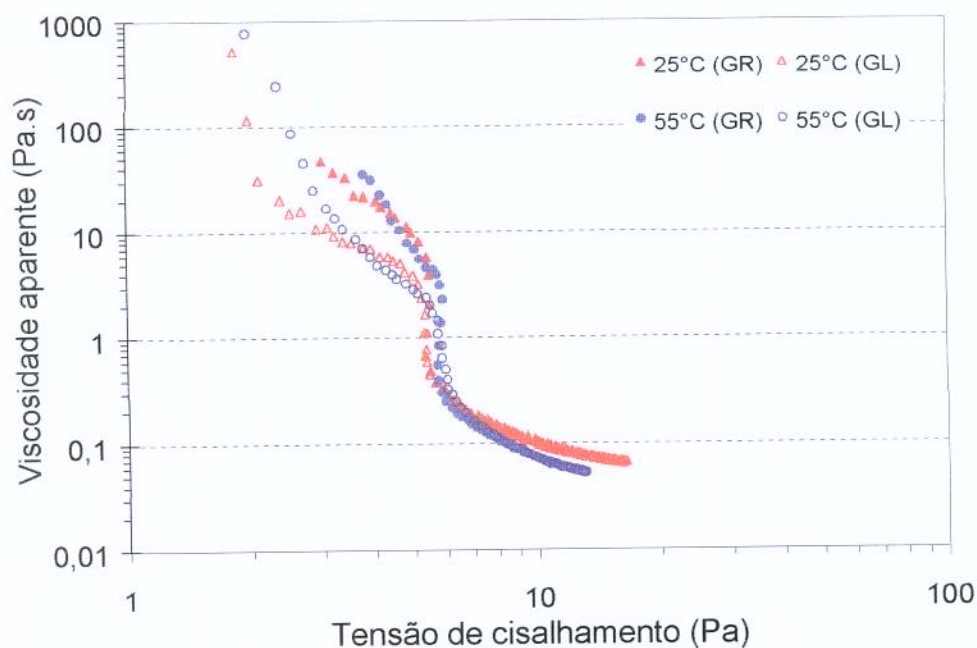


Figura 3.5 - Viscosidade aparente vs tensão de cisalhamento nas temperaturas de 25 e 55°C. GR: superfície rugosa e GL: superfície lisa.

Através das Figuras 3.4 e 3.5, observa-se que as curvas obtidas nas temperaturas de 10, 25, 40 e 55°C com a geometria rugosa também tenderam à formação de um

pseudo-platô Newtoniano a baixas tensões de cisalhamento, quando se compara as curvas obtidas com ambos sistemas de medida. Isto reforça a possibilidade da existência do efeito de deslizamento a baixas tensões de cisalhamento, sendo que o uso da geometria rugosa apenas reduz este efeito, sem eliminá-lo por completo.

O efeito de deslizamento é muito dependente das superfícies de medida usadas, dado que em um gel aquoso, o uso de geometrias rugosas (rugosidade de $21\mu\text{m}$ equivalente à concentração de 1200 grãos por polegada) e com ranhuras também reduziu consideravelmente e/ou retardou o deslizamento. A obtenção de medidas que não apresentaram deslizamento somente foi possível, quando um aumento (rugosidade de $250\mu\text{m}$ equivalente à concentração de 100 grãos por polegada) na homogeneidade da rugosidade foi usado buscando justamente evitar esse efeito (Magnin & Piau, 1990).

3.3.2.2 *Comportamento reológico*

A polpa de açaí, em consequência de seu processo de obtenção (maceração da fruta com a casca), apresenta muitas partículas presentes, podendo ser caracterizada como uma suspensão. Além disso, essas partículas possuem tamanhos amplamente variados, originando em um sistema muito heterogêneo. Devido à esta última característica (não homogeneidade da amostra), os ensaios foram realizados em quadruplicata, mas ainda assim uma pequena variação dos resultados foi observada. A Figura 3.6 apresenta exemplos das curvas de escoamento nas temperaturas de 25 e 55°C , com o uso da geometria de superfície lisa e a Figura 3.7 mostra as curvas de escoamento com o uso da geometria rugosa para as mesmas temperaturas.

O comportamento tixotrópico foi observado em todas as temperaturas estudadas (anexo B), pois a viscosidade da polpa diminuiu com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento (Figuras 3.6 e 3.7). Pode-se verificar claramente que a dependência com o tempo ou tixotropia foi totalmente eliminada pelo cisalhamento da polpa em 3 ciclos.

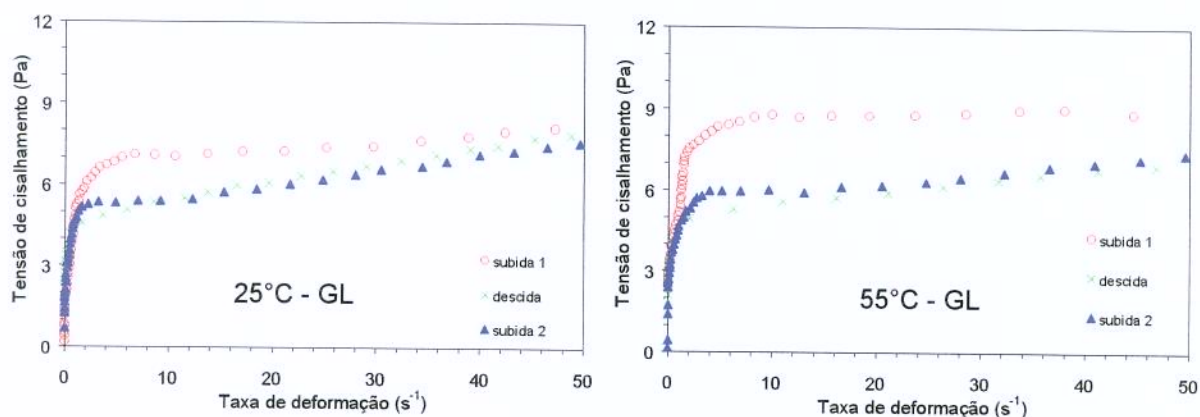


Figura 3.6 - Curvas de escoamento a temperatura de 25 e 55°C (GL)

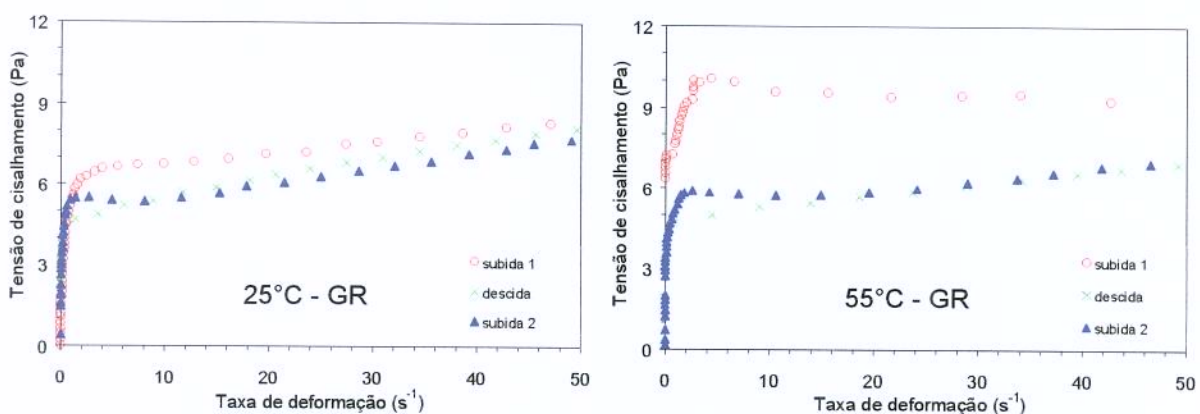


Figura 3.7 - Curvas de escoamento a temperatura de 25 e 55°C (GR).

Nas curvas obtidas com o uso da geometria rugosa (Figura 3.7) as taxas de deformações foram menores a baixas tensões de cisalhamento do que o observado com o uso da geometria lisa (Figura 3.6), apresentando uma dificuldade maior para se iniciar o escoamento. Uma possível justificativa é que o uso da geometria rugosa diminuiu o efeito de deslizamento entre a amostra e a geometria, dificultando a formação da camada contínua líquida de menor viscosidade. Enquanto que com o uso da geometria lisa, houve a formação desta camada líquida de menor viscosidade, facilitando o escoamento do produto e, conseqüentemente, ocasionando maiores taxas de deformação. Pode ser que este efeito não tenha sido totalmente eliminado nas temperaturas mais altas, pois ainda observa um gradativo aumento da taxa de deformação, a baixas tensões de cisalhamento.

A baixas taxas de deformação, um pico seguido de uma depressão foi observado em todas as temperaturas estudadas (Figura 3.6, Figura 3.7 e anexo B), tanto para

geometria de superfície rugosa quanto lisa. Porém este comportamento foi visto somente nas 2 rampas de subida, sendo que a rampa de descida não apresentou este pico para nenhuma temperatura estudada e nenhum sistema de medida (anexo B).

Comportamento similar foi observado no estudo de uma suspensão aquosa de argila sintética, pois algumas suspensões coloidais com tensão residual e comportamento tixotrópico apresentam uma tensão mínima (zona de depressão) nas curvas de escoamento (Figura 3.8). Isto pode acontecer pela existência de uma distribuição não-uniforme da deformação em todo o volume da amostra (*gap*) a diferentes taxas de deformação aplicadas, acima da tensão residual. No regime 1, a pequenas deformações (γ), os géis apresentam comportamento correspondente à deformações homogêneas. Acima de uma deformação crítica (γ_c), o material é deformado de acordo com a taxa de deformação aparente aplicada. A baixas taxas de deformação (regime 2), mas superior à tensão residual, a deformação está localizada somente em uma fina camada de volume da amostra, causando a diminuição da tensão com o aumento da taxa de deformação. Com o aumento da taxa de deformação, esta camada vai se tornando mais larga até que uma faixa deformada uniformemente fica localizada entre duas faixas rígidas deformadas elasticamente, na qual a tensão permanece constante e é igual à tensão mínima (regime 3). Finalmente, quando taxas de deformação mais elevadas são alcançadas (regime 4), esta faixa se amplia por todo o *gap*, proporcionando uma deformação uniforme e os valores de tensão aumentam (Pignon *et al.*, 1996).

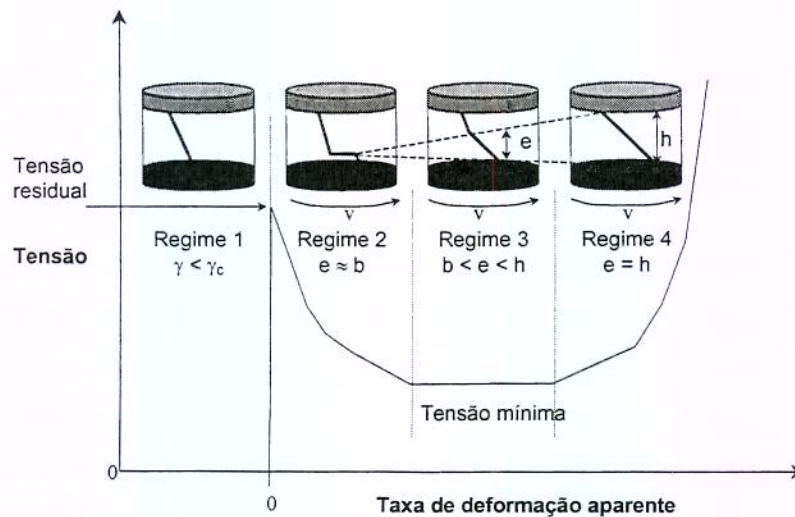


Figura 3.8 - Curva de escoamento típica de suspensão aquosa de argila sintética e mudanças de deformação da amostra. Regime 1: pequena deformação, a deformação é homogênea. Mudanças na camada deformada de acordo com regimes 2, 3 e 4 na curva de escoamento. e é a espessura da camada deformada, h é a altura da marca entre o cone e a placa na amostra, b é a magnitude das partículas suspensas ou a variação das interações das partículas.

Uma das razões para a tensão diminuir a baixas taxas de deformação pode estar ligada ao fato de que a deformação nestas situações ocorre quando a espessura da camada tende a das dimensões características das partículas em suspensão ou das forças entre as partículas (Pignon *et al.*, 1996).

Com base no trabalho desse autor, pôde-se supor nesta pesquisa que as rampas de descida não tiveram o mesmo comportamento, porque a tensão de cisalhamento foi aplicada de forma decrescente, não formando uma região heterogênea de deformação no volume da amostra a baixas taxas de deformação.

A Figura 3.9 apresenta as curvas de escoamento das temperaturas estudadas, após a eliminação da tixotropia (subida 2) com o uso da geometria de superfície rugosa.

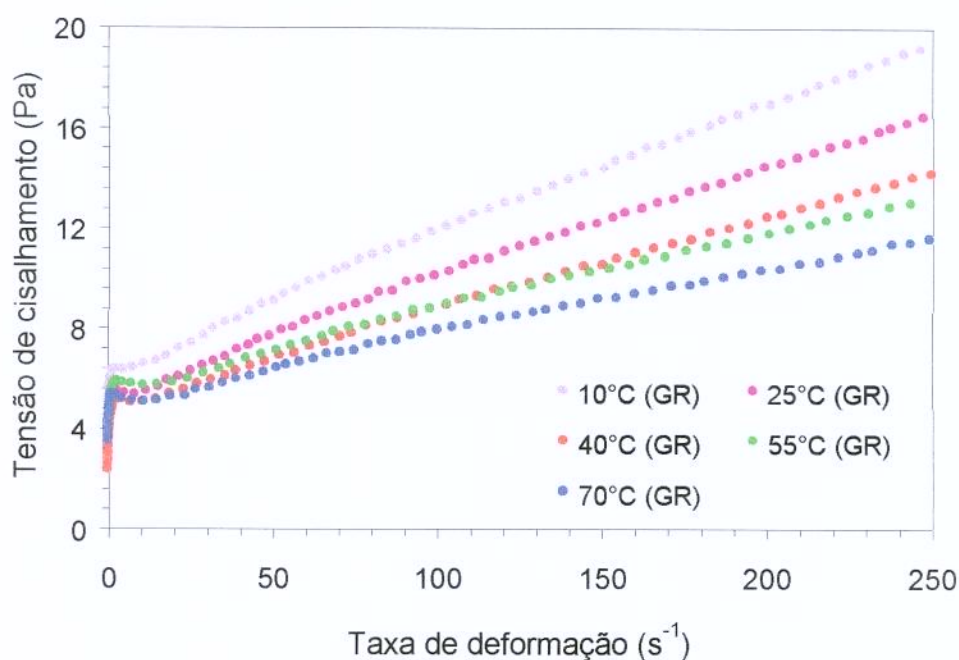


Figura 3.9 - Curvas de escoamento a diferentes temperaturas (GR).

Como mostra esta Figura, a polpa de açaí apresentou comportamento pseudoplástico com tensão residual para todas as temperaturas estudadas, o que é característico de uma grande parte dos fluidos e pastas de vegetais e frutas (Saravacos & Kostaropoulos, 1995; Barbosa-Cánovas *et al.*, 1993; Rao, 1977).

3.3.2.3 Viscosidade aparente

A viscosidade é geralmente considerada uma propriedade física importante relacionada com o controle da qualidade de produtos alimentícios líquidos. O comportamento viscosimétrico de sucos e purês varia amplamente, de acordo com sua composição, sendo necessário um estudo de cada produto separadamente (Saravacos, 1970).

Os valores de viscosidade aparente versus a tensão de cisalhamento da polpa de açaí obtidos com o uso da geometria de superfície rugosa estão apresentados na Figura 3.10 nas temperaturas de 10, 25, 40, 55 e 70°C. Pode-se observar que a viscosidade

aparente decresceu com o aumento da taxa de deformação, conferindo um comportamento pseudoplástico à polpa, porém uma tendência ao alcance do segundo platô Newtoniano pode ser observada a altas tensões de cisalhamento.

O fato de a viscosidade aparente diminuir com o aumento da taxa de deformação, para materiais pseudoplásticos, é devido a que o aumento progressivo da velocidade de cisalhamento desentrelaça os arranjos de moléculas de cadeias longas e ajuda a superar a resistência intermolecular de escoamento (Holdsworth, 1971).

Constata-se pela Figura 3.10, que o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição gradativa da viscosidade aparente da polpa a altas tensões de cisalhamento, onde a possibilidade do efeito de deslizamento é baixa. No entanto, a baixas tensões de cisalhamento, quando o efeito de deslizamento é forte, o decréscimo da viscosidade não foi tão claro em relação ao aumento da temperatura.

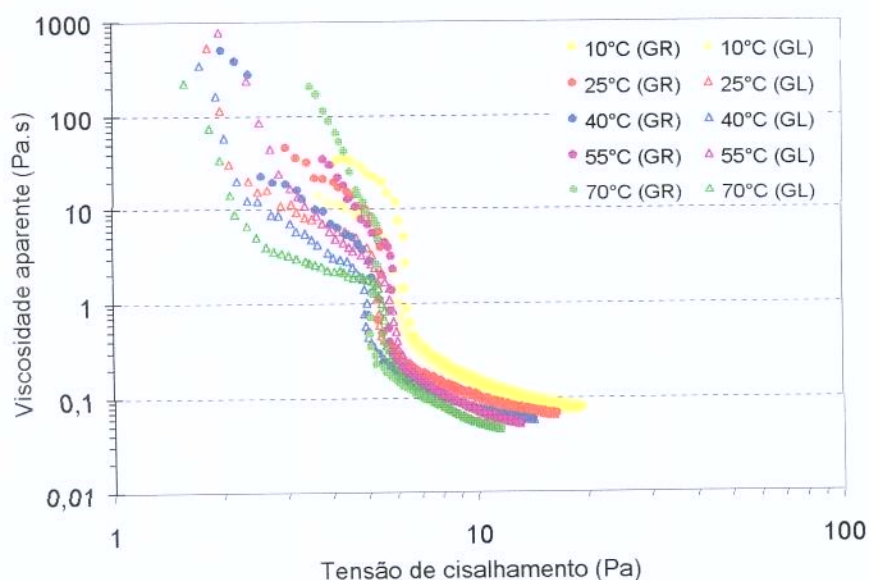


Figura 3.10 - Viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento - diferentes temperaturas (GR).

3.3.2.4 Ajuste do modelo matemático

A segunda rampa crescente de cada ensaio foi utilizada para o ajuste dos dados aos modelos matemáticos, quando se garantiu a eliminação de existência de tixotropia. Vários modelos foram testados para o ajuste dos pontos experimentais das curvas de

escoamento, sendo que o melhor ajuste foi obtido através da utilização do modelo de Herschel-Bulkley (HB).

Do ponto de vista físico, quando existe tensão residual o modelo de Herschel-Bulkley é mais adequado que o modelo Lei da Potência, porque considera o caráter plástico do alimento através do parâmetro de tensão residual (Duran & Costell, 1982). A tensão residual pode ser definida como a mínima tensão de cisalhamento requerida para se iniciar o escoamento e por isto, muitas vezes é denominada de tensão de cisalhamento inicial. Porém, a existência da tensão residual tem sido contestada através do argumento de que tudo escoa, se tempo suficiente é dado ou um equipamento de medida mais sensível é usado. No entanto, esta propriedade reológica é essencial nos projetos de processo e na avaliação da qualidade de materiais alimentícios (Steffe, 1996).

O modelo Herschel-Bulkley foi adequado também para descrever o comportamento reológico de purê de abricó (Duran & Costell, 1982), polpa de manga tratada enzimaticamente (Bhattacharya & Rastogi, 1998), purê de pêssego, mamão e papaya (Guerrero & Alzamora, 1998), bem como purê de banana (Guerrero & Alzamora, 1997).

A Tabela 3.1 mostra os valores médios dos parâmetros obtidos pela regressão não-linear do ajuste do modelo de Herschel-Bulkley: $\sigma = \sigma_0 + k \dot{\gamma}^n$ (tensão residual σ_0 , índice de consistência k e índice de comportamento n), os valores do coeficiente de determinação encontrados em todas as temperaturas estudadas e a análise estatística (teste de Tukey), com a utilização da geometria de superfície rugosa e lisa. O intervalo de taxa de deformação usado para o ajuste do modelo foi de 0 a 250 s⁻¹.

Tabela 3.1 – Valores médios e desvios padrão dos parâmetros do modelo Herschel-Bulkley*

TEMP (°C)	10	25	40	55	70
<i>Geometria de superfície lisa</i>					
σ_0 (Pa)	$4,74 \pm 0,17^{a,A}$	$3,53 \pm 0,20^{b,A}$	$3,27 \pm 0,17^{b,A}$	$3,14 \pm 0,43^{b,c,A}$	$2,29 \pm 0,72^{c,A}$
k (Pa.s ⁿ)	$0,17 \pm 0,01^{a,A}$	$0,37 \pm 0,06^{a,A}$	$0,36 \pm 0,10^{a,A}$	$0,51 \pm 0,16^{a,b,A}$	$1,28 \pm 0,77^{b,A}$
n	$0,79 \pm 0,01^{a,A}$	$0,66 \pm 0,02^{a,b,A}$	$0,62 \pm 0,04^{b,A}$	$0,51 \pm 0,04^{b,c,A}$	$0,39 \pm 0,12^{c,A}$
R^2	1,00	0,98	0,98	0,97	0,97
<i>Geometria de superfície rugosa</i>					
σ_0 (Pa)	$5,48 \pm 0,13^{a,B}$	$4,35 \pm 0,48^{b,B}$	$4,11 \pm 0,42^{b,B}$	$4,41 \pm 0,39^{b,B}$	$4,39 \pm 0,46^{b,B}$
k (Pa.s ⁿ)	$0,16 \pm 0,01^{a,b,A}$	$0,17 \pm 0,02^{a,b,B}$	$0,20 \pm 0,08^{a,B}$	$0,12 \pm 0,02^{a,b,B}$	$0,07 \pm 0,02^{b,B}$
n	$0,82 \pm 0,01^{a,B}$	$0,78 \pm 0,03^{a,B}$	$0,73 \pm 0,09^{a,A}$	$0,75 \pm 0,03^{a,B}$	$0,83 \pm 0,05^{a,B}$
R^2	1,00	0,99	0,98	0,98	0,99

*Índices de letras maiúsculas- comparação entre as geometrias; índices de letras minúsculas- comparação entre as temperaturas. Letras diferentes indicam diferença significativa entre os resultados.

De acordo com a variação da temperatura, o índice de comportamento (**n**) variou de 0,79 a 0,39, o índice de consistência (**k**) mostrou-se na faixa de 0,17 a 1,28 Pa.sⁿ e os valores de tensão residual se apresentaram na faixa de 4,74 a 2,29 Pa para a superfície lisa. No caso da superfície rugosa, o índice de comportamento variou de 0,73 a 0,83, o índice de consistência mostrou-se na faixa de 0,07 a 0,20 Pa.sⁿ e a tensão residual de 4,11 a 5,48 Pa. A faixa de variação dos parâmetros obtidos pela superfície rugosa em função da temperatura foi bem menor, quando comparada aos valores provenientes da superfície lisa. Esta variação pode ser atribuída ao efeito de deslizamento observado quando se usa a geometria lisa, provocando uma maior variabilidade nos resultados. Isto pode ser confirmado pela observação das curvas de escoamento apresentadas para ambos os sistemas (anexo A). De um modo geral, pode-se observar uma melhor repetição nos ensaios com geometria rugosa (desvio padrão), enquanto que nos ensaios com geometria lisa houve uma variação bem maior principalmente com o aumento da temperatura.

Todos os índices de comportamento do fluido (**n**) foram inferiores a 1, em todas as temperaturas estudadas, indicando a pseudoplasticidade da amostra.

Os valores médios dos parâmetros obtidos com o uso da geometria de superfície lisa apresentaram dependência com a temperatura. A tensão residual diminuiu, o índice de consistência aumentou e o índice de comportamento diminuiu com o aumento da temperatura. Como a temperatura tem um efeito relativamente pequeno sobre o índice de comportamento do fluido (Saravacos & Kostaropoulos, 1995), a diminuição do índice de comportamento pode ser devido ao ajuste matemático ou ainda ser atribuído ao efeito de

deslizamento. O decréscimo da tensão residual com o aumento da temperatura, pode ser associado ao deslizamento, pois há a diminuição da viscosidade da camada de líquido contínua formada entre a geometria e a amostra.

Por outro lado, os parâmetros obtidos com a superfície rugosa praticamente não apresentaram dependência com a temperatura. Através de análise estatística (Tabela 3.1), verificou-se que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) do índice de comportamento do fluido em relação a variação da temperatura ao nível de 95% de significância para a superfície rugosa. Pode-se dizer então que n não apresentou dependência com a temperatura, como foi observado também em suspensões de fibras dietéticas de pêssego (Griguelmo-Miguel *et al.*, 1999). Somente a tensão residual à temperatura de 10°C e o índice de consistência na temperatura de 70°C mostraram diferença significativa ($p < 0,05$) em relação às demais temperaturas.

De um modo geral, comparando-se os resultados de ambos os sistemas (Tabela 3.1), observa-se que os valores de n e σ_0 foram superiores para a superfície rugosa, mas os índices de consistência apresentaram valores inferiores. Todos os parâmetros (σ_0 , k e n) obtidos para ambos os sistemas mostraram diferença significativa ($p < 0,05$), exceto o k a 10°C e n à temperatura de 40°C.

Segundo Carneiro (2000) o comportamento reológico da polpa de açaí também foi melhor descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley, porém com tensão residual de 2,47 Pa, índice de consistência de 0,83 Pa.sⁿ e índice de comportamento de 0,53 a temperatura de 25°C com o uso de geometria lisa (cilindros concêntricos). A diferença entre os índices de consistência pode ser atribuída à variação do tamanho das partículas sólidas, pois uma diminuição do tamanho das partículas causa um aumento do índice de consistência (Rao, 1977). Conseqüentemente, pode-se supor que a polpa usada por Carneiro (2000) apresentava partículas menores, que a utilizada neste estudo.

3.3.2.5 Efeito da temperatura

A viscosidade de líquidos geralmente diminui com o aumento da temperatura, e o efeito da temperatura no comportamento de escoamento de alimentos líquidos pode ser descrito pelo modelo de Arrhenius (Griguelmo-Miguel *et al.*, 1999). Para alimentos não-Newtonianos pode-se usar a viscosidade aparente a uma taxa de deformação específica

e para fluidos que obedecem a lei da potência pode-se usar o índice de consistência (Rao *et al.*, 1984).

No intuito de estudar o efeito da temperatura sobre o comportamento de escoamento da polpa de açaí, a viscosidade aparente da polpa foi calculada à taxa de deformação de 100 s^{-1} (Saravacos, 1970; Bhattacharya & Rastogi, 1998; Griguelmo-Miguel *et al.*, 1999) e os dados foram ajustados de acordo com o modelo de Arrhenius: $\ln \eta_{ap} = (E_a/R)T^{-1} + B$, onde η_{ap} é a viscosidade aparente (Pa.s), E_a é a energia de ativação (cal/gmol), R é a constante universal dos gases ($8,316 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e B é um parâmetro de ajuste.

A Figura 3.11 mostra os valores médios experimentais de viscosidade aparente à taxa de deformação de 100 s^{-1} (pontos) e as curvas obtidas pelo ajuste do modelo de Arrhenius (linhas contínuas), de acordo com a temperatura.

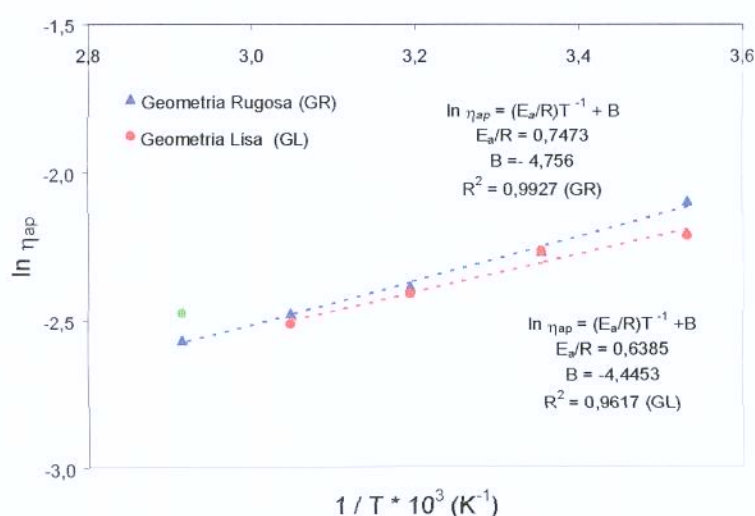


Figura 3.11 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente (GR e GL)

Os dados obtidos com o uso da geometria de superfície rugosa apresentaram melhor ajuste ao modelo de Arrhenius do que os da geometria de superfície lisa (Figura 3.11) no intervalo de temperatura estudado. A variação da viscosidade em relação à temperatura obtida com a superfície rugosa foi um pouco maior que a obtida com a lisa, mas não levou a uma grande diferença na energia de ativação. Pode-se observar também que os valores de viscosidade de ambos os sistemas se distanciaram com o aumento da temperatura, exceto a 10°C . A falta de ajuste obtida com o uso da superfície lisa pode ser consequência do efeito de escorregamento, causando uma variabilidade dos resultados se distanciando da relação de Arrhenius.

A viscosidade aparente de purês de fruta diminui moderadamente com o aumento da temperatura, enquanto que a de sucos filtrados apresenta um declínio mais intenso. Esta diferença é atribuída à presença de uma quantidade considerável de polpa suspensa nos purês, pois a temperatura não afeta fortemente as propriedades de escoamento de sólidos em suspensão. A viscosidade de purês e polpas de frutas depende principalmente da concentração, do tamanho e da forma das partículas em suspensão. Um suco de maçã despectinizado teve energia de ativação igual a 5,3 kcal/gmol (15°Brix), enquanto um purê de maçã com 11°Brix teve 1,2 kcal/gmol (Saravacos, 1970). Os valores da energia de ativação da polpa de açaí foram de 1,5 kcal/g-mol e 1,3 kcal/g-mol em geometrias de superfície rugosa e lisa, respectivamente. Estes valores são característicos dos purês de frutas com alto teor de sólidos em suspensão.

3.3.3 Ensaios oscilatórios – estado dinâmico

3.3.3.1 *Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear*

A Figura 3.12 apresenta um exemplo da determinação típica do intervalo de viscoelasticidade linear com a utilização de varreduras de tensão. Este ensaio foi realizado na temperatura de 25°C, nas frequências de 0,05 e 1Hz e com o uso da geometria de superfície rugosa. Nesta figura se observa que o intervalo de viscoelasticidade linear está localizado em tensões de cisalhamento inferiores a 0,6 Pa. Isto significa dizer que a partir deste ponto, os parâmetros reológicos obtidos são dependentes tanto da magnitude da tensão aplicada quanto da frequência (Ferry, 1980). Estes dados podem ser úteis em problemas práticos, no entanto, eles só podem ser usados comparativamente, pois a complexidade teórica da viscoelasticidade não-linear torna-os inviáveis para a maioria das aplicações (Steffe, 1996).

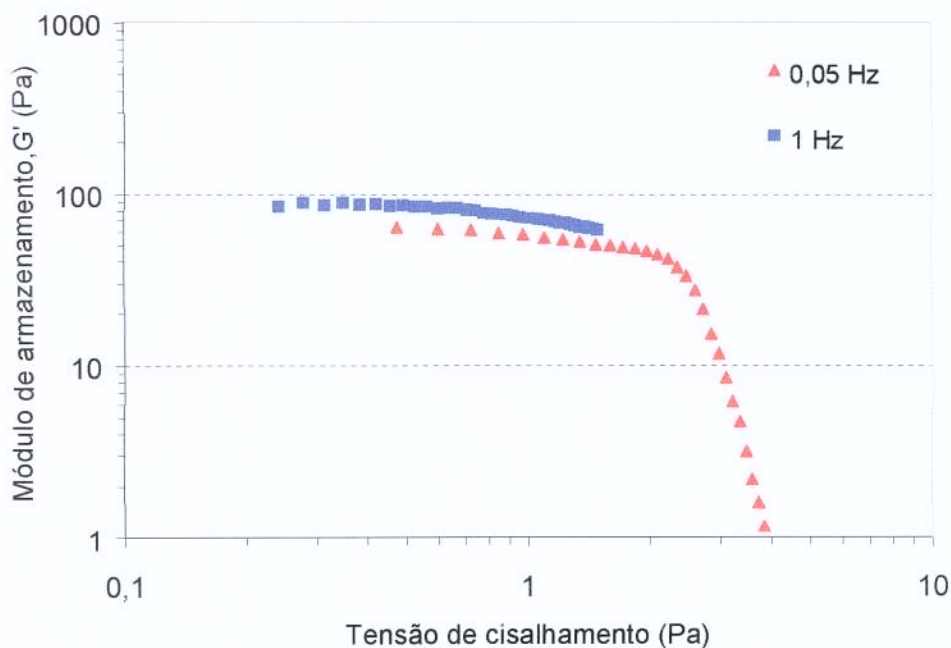


Figura 3.12 - Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear (GR) de polpa de açaí a 25°C.

Nos ensaios realizados a temperaturas superiores a 40°C, não foi possível a determinação do intervalo de viscoelasticidade linear, pois havia aumento G' ao longo do ensaio, causado provavelmente pelo ressecamento da amostra. Como este intervalo não é fortemente dependente da temperatura, uma tensão um pouco menor que as determinadas nos ensaios a 10 e 25°C foi usada nos ensaios de varreduras de frequência a 40, 55 e 70°C.

A comprovação de que a tensão utilizada estava dentro do intervalo de viscoelasticidade linear foi feita através da análise das figuras de Lissajous. A figura de Lissajous compara os sinais observados de tensão versus deformação usando a tensão imposta pelo reômetro em diferentes amplitudes de deformações. O comportamento viscoelástico não-linear é caracterizado pela distorção da resposta que deve ser elíptica quando apresenta linearidade (Yziquel *et al.*, 1999).

As Figura 3.13 e Figura 3.14 apresentam exemplos das figuras de Lissajous e as respectivas curvas suavizadas (deformação vs tensão) obtidas na temperatura de 70°C nas frequências de 0,1 e 1 Hz com o uso da geometria lisa e rugosa, respectivamente. Um filtro de transformada de Fourier foi usado, para suavizar os dados obtidos, devido à presença de “ruído” ocasionado pela fração de sólidos da amostra. Na frequência de 0,1 Hz, as curvas de Lissajous apresentaram forma elíptica, porém à frequência de 1 Hz, a

curva de Lissajous se distanciou da forma elíptica, indicando um distanciamento de um afastamento da linearidade (Tee & Dealy, 1975). Isto implica que para frequências mais altas, a polpa de açaí afastou-se do intervalo de viscoelasticidade linear, quando do uso de geometrias de superfície lisa.

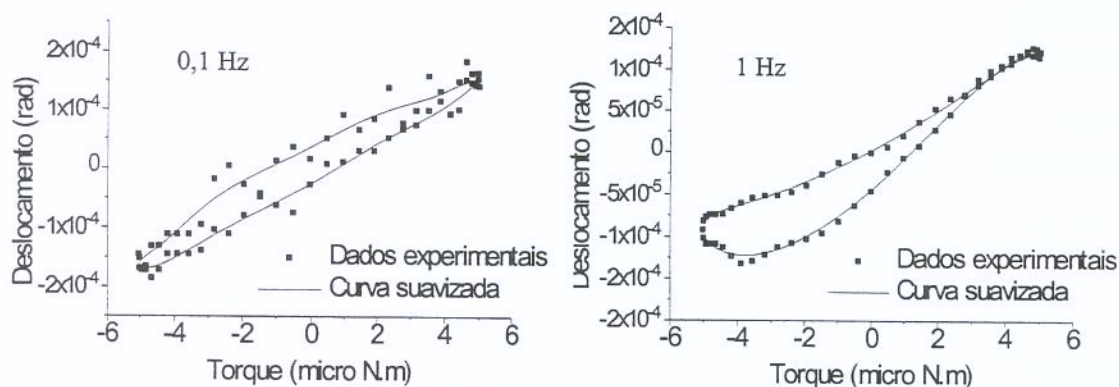


Figura 3.13 - Figuras de Lissajous nas frequências de 0,1 e 1 Hz e temperatura de 70°C (GL).

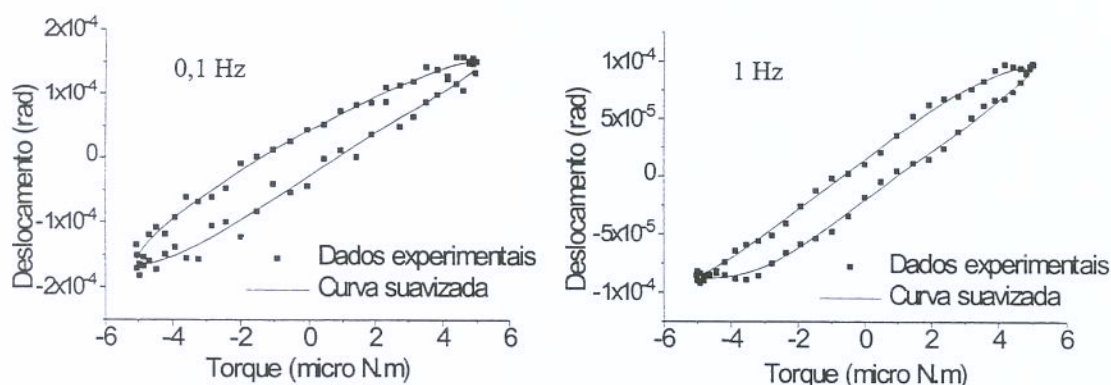


Figura 3.14 - Figuras de Lissajous nas frequências de 0,1 e 1 Hz e temperatura de 70°C (GR).

De acordo com (Mas & Magnin, 1997), uma forma não simétrica da figura de Lissajous também pode ser atribuída ao efeito de deslizamento ou ao comportamento anisotrópico do produto.

3.3.3.2 Efeitos de superfície e parâmetros reológicos G' e G''

Nos ensaios oscilatórios, também é importante verificar e analisar o efeito de escorregamento, apesar dos pequenos valores de tensão aplicados às amostras (Pal, 2000). A Figura 3.15 apresenta os dados do módulo de armazenamento (G') em função

da tensão de cisalhamento à temperatura de 25°C, com frequência fixa de 0,05Hz e geometrias de superfície lisa (GL) e rugosa (GR). Os dados obtidos para ambas as geometrias (GL e GR) revelaram valores semelhantes, porém o uso da geometria de superfície lisa ocasionou um ponto de queda um pouco menor (1,0 Pa) do que o uso da geometria de superfície rugosa (1,9 Pa). Em relação ao intervalo de viscoelasticidade linear, os resultados foram similares, pois os dois sistemas apresentaram um intervalo linear de tensões inferiores à 0,8 Pa. Uma das hipóteses seria a inexistência de um efeito de deslizamento significativo em condições oscilatórias, pois ambos sistemas de medida apresentaram resultados similares. Por outro lado, existe também a possibilidade da rugosidade da geometria não ter sido suficiente para eliminar ou mesmo diminuir o efeito de deslizamento, resultando em respostas similares. A inexistência do efeito de deslizamento em uma emulsão óleo em água (fase dispersa de 69,5%) foi constatada, pois valores de G' similares foram obtidos a partir de três sistemas de medida: cone e placa (ângulos de 1 e 4°) e placas paralelas (Pal, 2000).

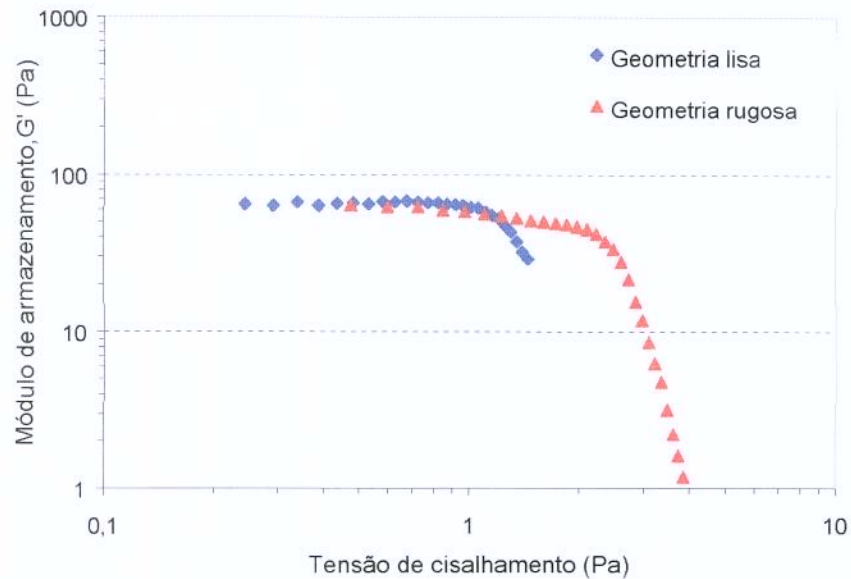


Figura 3.15 - Módulo de armazenamento (G') vs tensão de cisalhamento a 25°C (GR e GL)

Os módulos de armazenamento (G') e dissipação (G'') em função da frequência com o uso de ambas as geometrias para as temperaturas de 10, 25, 40, 55 e 70°C estão apresentados na Figura 3.16 e Figura 3.17, respectivamente. À temperatura de 10°C, os dados de G' obtidos para os dois casos foram praticamente iguais em todo o intervalo de frequência estudado (Figura 3.16), enquanto G'' obteve valores levemente menores com o uso da geometria rugosa (Figura 3.17). De maneira geral, o uso da geometria GR mostrou resultados de G' e G'' levemente superiores aos dados obtidos com a geometria GL a partir da temperatura de 25°C, o que reafirma a presença de escorregamento na análise do comportamento reológico da polpa de açaí.

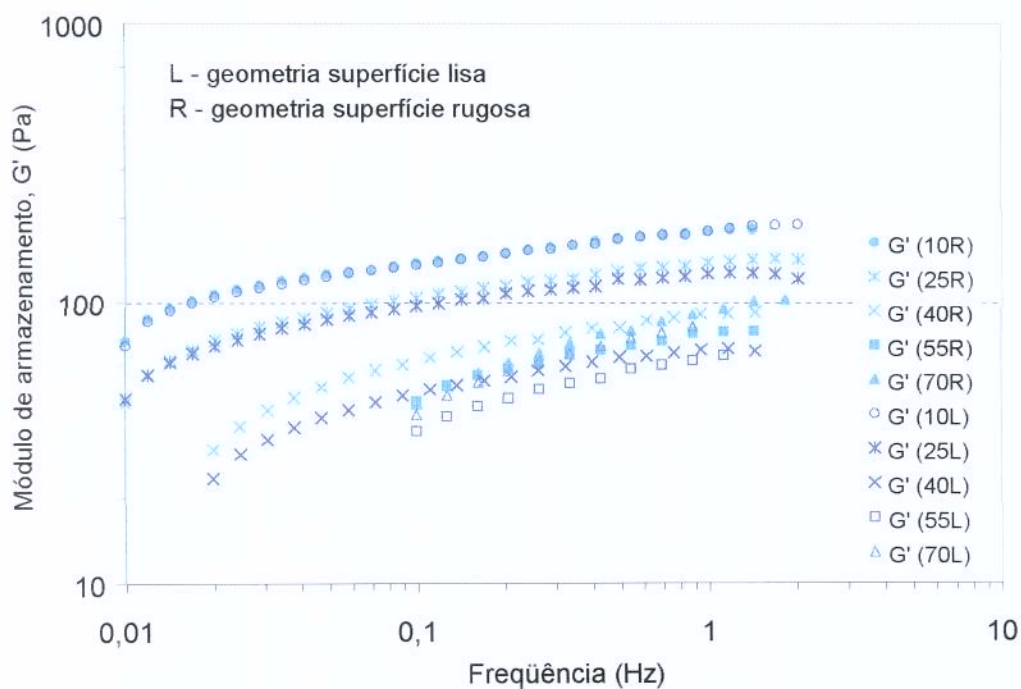


Figura 3.16 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência nas temperaturas estudadas com ambas as geometrias (GR e GL)

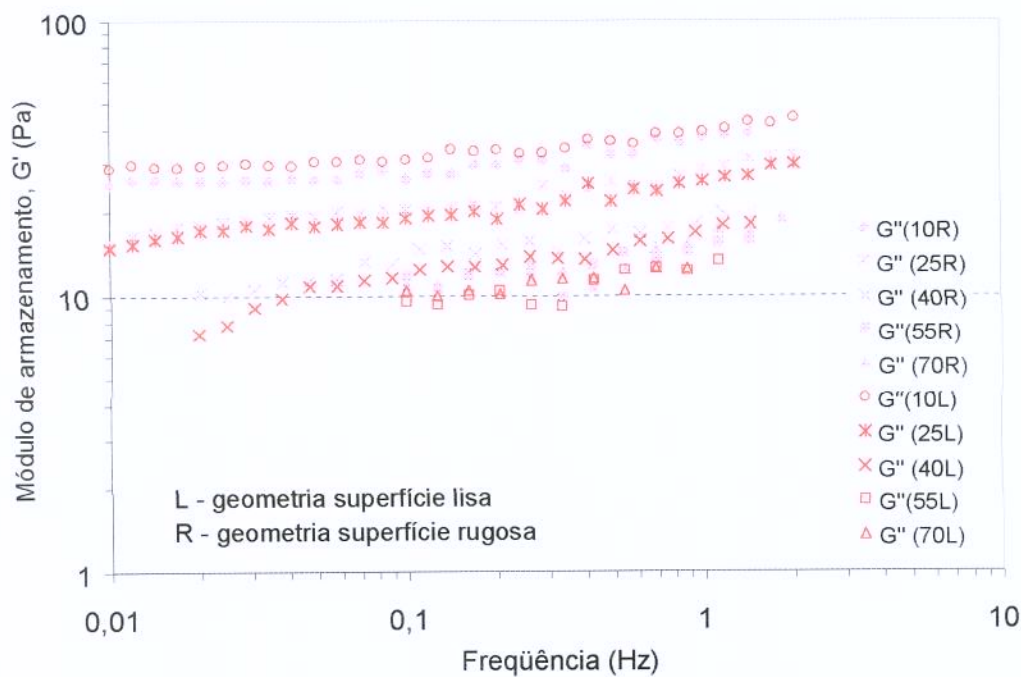


Figura 3.17- Módulos de dissipação (G'') em função da frequência nas temperaturas estudadas com ambas as geometrias (GR e GL)

O estudo do comportamento reológico de emulsões óleo em água e água em óleo, através de ensaios oscilatórios, apresentou valores superiores do módulo de armazenamento (G') com o uso de geometria de superfície rugosa quando comparados aos da geometria de superfície lisa. Dependendo da formulação, os valores obtidos com a superfície rugosa foram mais de 10 vezes superiores aos da superfície lisa. Este comportamento foi atribuído à presença do efeito de deslizamento entre o produto e a geometria (Pal, 2000).

Pode-se observar (Figura 3.16 e Figura 3.17), que o intervalo de frequência dos espectros mecânicos da polpa de açaí à 55 e 70°C foram menores em função do ressecamento da amostra. Em todos os ensaios realizados, o efeito de ressonância foi observado a partir de frequências de aproximadamente 2Hz, tendo como consequência a invalidação dos respectivos dados experimentais obtidos. Os valores de G' e G'' apresentaram dependência com a temperatura, sendo que diminuíram com o aumento da temperatura. Rosenberg *et al.* (1995) também observou o decréscimo dos valores de G' e G'' com o aumento da temperatura em queijo *Cheddar* na faixa de 10 a 35°C.

O espectro da polpa caracterizou um comportamento de gel fraco, pois a relação entre G' e G'' foi maior que 1 e menor que 10. Além disso, os módulos de armazenamento (G') e dissipação (G'') quase não apresentaram dependência com a frequência aplicada, sendo que para qualquer frequência aplicada, G' foi maior que G'' , que é característico de um gel. Isto fica claro pela análise dos valores de $\tan \delta$, que variaram aproximadamente de 0,2 a 0,3 com o uso da geometria de superfície rugosa (Figura 3.18).

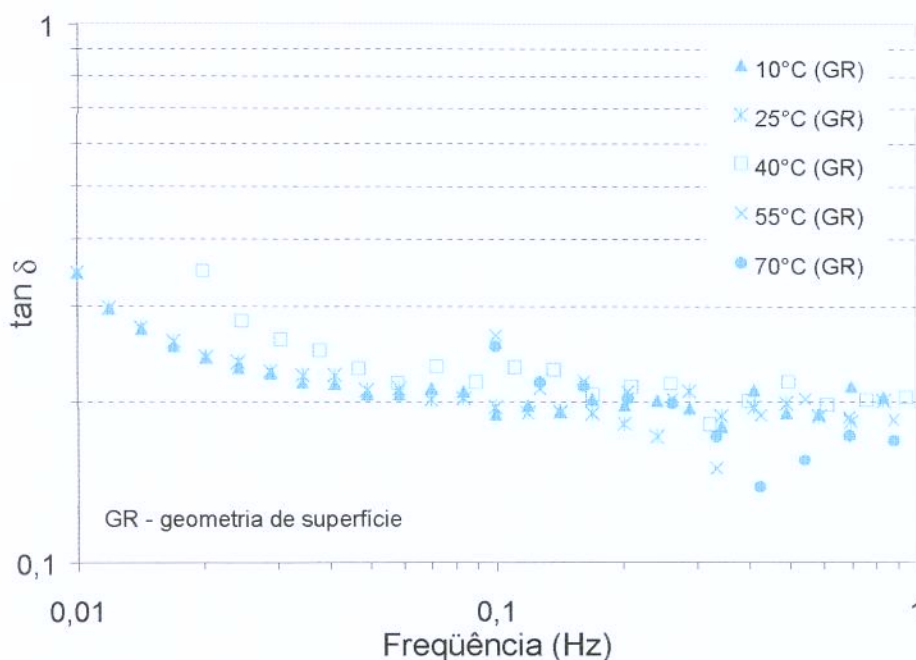


Figura 3.18 - Tangente do ângulo de fase das temperaturas estudadas (GR).

Analisando em relação à variação da frequência aplicada (Figura 3.18), observa-se que $\tan \delta$ decresceu com o aumento da frequência aplicada para todas as temperaturas estudadas. Isto quer dizer que G' aumentou com o incremento da frequência em uma proporção maior que G'' , o que é típico de sólidos viscoelásticos (Steffe, 1996).

Através dos valores de $\tan \delta$, pode-se observar também que a diferença entre G' e G'' foi praticamente constante à uma dada frequência quando se comparam diferentes temperaturas. Isto quer dizer que o comportamento estrutural da polpa de açaí não mudou com o aumento da temperatura, houve apenas alteração da mobilidade molecular.

3.3.4 Regra de Cox-Merz

A regra de Cox-Merz é útil para calcular os dados de viscosidade aparente a partir de valores de viscosidade complexa ou vice-versa (Rao & Tattiyakul, 1999), porém é aplicável somente para dispersões homogêneas. No caso de dispersões heterogêneas esta regra não se aplica (Mills & Kokkini, 1984; da Silva *et al.*, 1993), pois a relação entre as viscosidades não é linear. Neste caso, deve-se usar a regra de Cox-Merz modificada,

na qual duas constantes C e α são introduzidas: $\eta^*(\omega) = C [\eta_a(\dot{\gamma})]^\alpha$ (Rao & Tattiyakul, 1999).

A Figura 3.19 apresenta as viscosidades aparente e complexa em função da taxa de deformação e da frequência, respectivamente. Pode-se verificar que a polpa de açaí não seguiu a regra de Cox-Merz, pois os valores das viscosidades aparente e complexa para um mesmo valor de taxa de deformação e frequência não coincidiram.

A não aplicabilidade da regra de Cox-Merz para sistemas de alimentos complexos (Bistany & Kokini, 1983) altamente estruturados, com muitas partículas e fibras (Rao & Cooley, 1992), como é o caso da polpa de açaí, pode ser atribuída à quebra da estrutura do material, em ensaios que envolvem altas tensões de cisalhamento. Por outro lado, medidas em estado dinâmico não causam mudanças apreciáveis na estrutura, devido à pequena magnitude de deformação ou tensão aplicada (Bistany & Kokini, 1983).

A lei de Cox-Merz se aplica somente no intervalo de viscoelasticidade linear (Cox-Merz, 1958) e é regularmente usada para polímeros fundidos e soluções de polímeros, que geralmente têm um amplo domínio de viscoelasticidade linear. Além do mais, sistemas que exibem tensão residual possuem um intervalo de viscoelasticidade linear limitado, o que significa que a regra de Cox-Merz também pode não ser aplicada (Mas & Magnin, 1994). Portanto, de acordo com os resultados obtidos e as características da polpa de açaí foi aplicada a regra de Cox-Merz modificada.

As curvas da Figura 3.19 foram descritas por equações do tipo lei da potência (equações 3.1 e 3.2), dentro do intervalo estudado de acordo com as equações .

$$\eta_{ap} = a \dot{\gamma}^b \quad (3.1)$$

$$\eta^* = c \omega^d \quad (3.2)$$

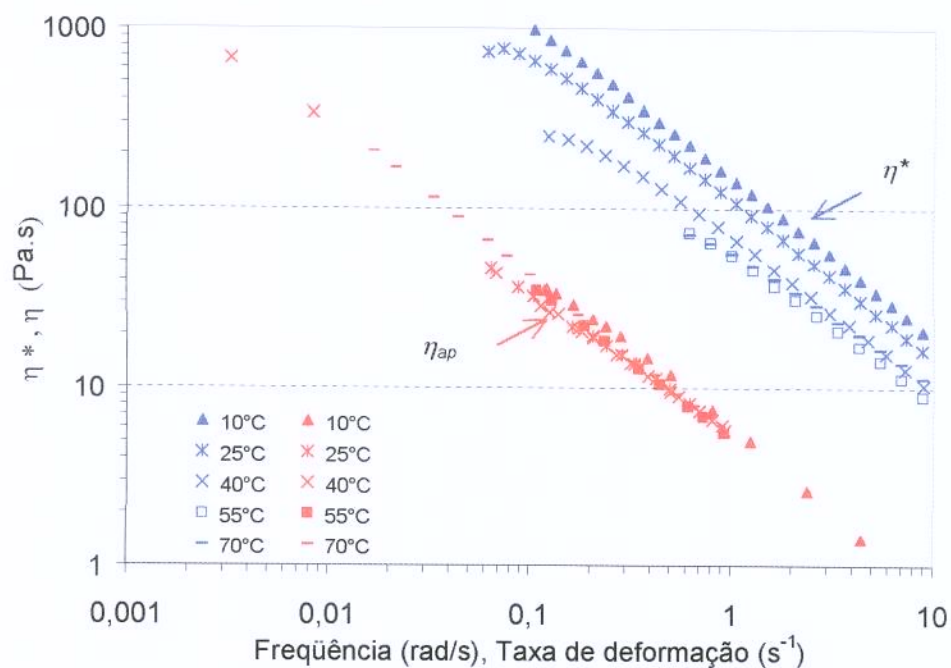


Figura 3.19 - Viscosidades aparente (η_{ap}) e complexa (η^*) em função da taxa de deformação e frequência, respectivamente, nas temperaturas estudadas (GR).

Os parâmetros a, b, c e d estão apresentados na Tabela 3.2 e Tabela 3.3 em função da temperatura. A partir destes parâmetros, as constantes da regra de Cox-Merz modificada, C e α foram calculadas (Tabela 3.4). Em todos os casos o coeficiente de determinação (R^2) foi 0,99.

Tabela 3.2 - Valores dos parâmetros a e b da relação entre a viscosidade aparente e a taxa de deformação (Equação 3.1)

T (°C)	<i>Geometria Rugosa</i>		<i>Geometria Lisa</i>	
	a	b	a	b
10	7,55	-0,83	5,23	-0,79
25	5,77	-0,77	4,07	-0,79
40	5,21	-0,84	3,67	-0,80
55	5,24	-0,86	3,34	-0,82
70	5,40	-0,90	3,40	-0,80

Tabela 3.3- Valores dos parâmetros c e d da relação entre a viscosidade complexa e a frequência (Equação 3.2)

T (°C)	<i>Geometria Rugosa</i>		<i>Geometria Lisa</i>	
	a	b	a	b
10	143,74	-0,86	143,65	-0,86
25	106,45	-0,82	99,09	-0,84
40	64,72	-0,77	49,81	-0,78
55	54,46	-0,80	42,94	-0,78
70	56,05	-0,72	52,36	-0,75

Tabela 3.4- Valores das constantes C e α da regra de Cox-Merz modificada em função das temperaturas estudadas.

T (°C)	<i>Geometria rugosa</i>			<i>Geometria lisa</i>		
	C	α	R^2	C	α	R^2
10	17,53	1,04	1	24,14	0,79	1
25	16,14	1,08	1	22,30	1,06	1
40	14,31	0,91	1	13,86	0,98	1
55	11,82	0,92	1	13,72	0,94	1
70	14,54	0,80	1	16,58	0,94	1

A partir das relações obtidas, é possível calcular para a polpa de açaí os valores da viscosidade em estado estacionário a partir dos valores obtidos em estado dinâmico e vice-versa em diferentes temperaturas.

Os resultados apresentados mostraram que existem diferenças significativas entre o comportamento de materiais poliméricos e alimentícios, as quais resultaram na impossibilidade de aplicar algumas relações clássicas de estudos com materiais poliméricos (Bistany & Kokini, 1983).

3.4 Conclusões

O *gap* mais adequado utilizado para a caracterização reológica foi igual a 2,5mm, devido ao tamanho e a grande quantidade de partículas presentes na polpa de açaí.

O efeito de deslizamento foi constatado a baixas tensões de cisalhamento nas curvas de escoamento em todas as temperaturas estudadas com o uso da geometria de superfície lisa. Este efeito também foi encontrado com uma intensidade muito menor nos espectros mecânicos.

O modelo Herschel-Bulkley foi o modelo mais adequado para descrever o comportamento da polpa de açaí em todas as temperaturas estudadas, quando se garantiu a eliminação da existência de tixotropia. Os parâmetros reológicos obtidos com o uso da geometria de superfície rugosa apresentaram valores mais coerentes, sendo que o índice de consistência variou de 0,07 a 0,20 Pa.s, o índice de comportamento mostrou-se na faixa de 0,73 a 0,83 e a tensão residual de 4,11 a 5,48 Pa nas temperaturas de 10, 25, 40, 55 e 70°C.

Os dados obtidos com a geometria de superfície rugosa apresentaram melhor ajuste com o modelo de Arrhenius do que os da geometria lisa e mostrou energia de ativação característica de polpas com alta fração de sólidos.

O espectro mecânico da polpa de açaí caracterizou um comportamento de gel fraco e os módulos de armazenamento e dissipação não apresentaram dependência com a temperatura.

As viscosidades aparente e complexa da polpa de açaí foram relacionadas pela regra de Cox-Merz modificada em todas as temperaturas estudadas demonstrando a dificuldade da aplicação de leis clássicas em sistemas de elevada complexidade (suspensão / emulsão) como a polpa de açaí.

3.5 Referências Bibliográficas

- [1]. BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; IBARZ, A.; PELEG, M. Propiedades reológicas de alimentos fluidos. Revision. **Alimentaria**, n.241, p.39-49, abr., 1993.
- [2]. BARNES, H. A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.56, p. 221-251, 1995.
- [3]. BHATTACHARYA, S. Yield stress and time-dependent rheological properties of mango pulp. **Journal of Food Science**, v.64, n.6, p.1029-1033, 1999.
- [4]. BHATTACHARYA, S.; RASTOGI, N. K. Rheological Properties of Enzyme-treated Mango Pulp. **Journal of Food Engineering**, v.36, n.3, p.249-262, 1998.
- [5]. BISTANY, K. L.; KOKINI, J. L. Comparison of steady rheological properties and small amplitude dynamic viscoelastic properties of fluid food materials. **Journal of Texture Studies**, v.14, p. 113-124, 1983.
- [6]. CARNEIRO, F. R. B. D. **Conservação de Polpa de Açaí por Métodos Combinados**. Campinas, 2000. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- [7]. CITERNE, G. P.; CARREAU, P. J.; MOAN, M. Rheological properties of peanut butter. **Rheologica Acta**. v.40, p.86-96, 2001.
- [8]. DA SILVA, J. A. L.; GONÇALVES, M. P.; RAO, M. A. Viscoelastic behaviour of mixtures of locust bean gum and pectin dispersions. **Journal of Food Engineering**, v.18, n.3, p.211-228, 1993.
- [9]. DURAN L.; COSTELL, E. Rheology of apricot puree: characterization of flow. **Journal of Texture Studies**, v.13, p.43-58, 1982.
- [10]. FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 641p.

- [11]. GRIGELMO-MIGUEL, N.; IBARZ-RIBAS, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Rheology of peach dietary fibre suspensions. **Journal of Food Engineering**, v.39, n.1, p.91-99, 1999.
- [12]. GUERRERO, S. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behaviour of fruit purees: I. Banana purée. **Journal of Food Engineering**, v.33, p.257-262, 1997.
- [13]. GUERRERO, S. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behaviour of fruit purees: II. Peach, papaya and mango purées. **Journal of Food Engineering**, v.37, p.77-101, 1998.
- [14]. HOLDSWORTH, S. D. Aplicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v.2, p. 393-418, 1971.
- [15]. MAGNIN, A.; PIAU, J. M. Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.36, p. 85-108, 1990.
- [16]. MAS, R.; MAGNIN, A. Experimental validation of steady shear and dynamic viscosity relation for yield stress fluids. **Rheological Acta**. v.36, p.49-55, 1997.
- [17]. MILLS, P. L.; KOKINI, J. L. Comparison of shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. **Journal of Food Science**, v.49, n.1, p. 1-4, 1984.
- [18]. PAL, R. Slippage during the flow of emulsions in rheometers. **Colloids and Surfaces**, v.162, p. 55-66, 2000.
- [19]. PIGNON, F.; MAGNIN, A.; PIAU, J. Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences. **Journal of Rheology**, v.40, n.4, p.573-587, 1996.
- [20]. RAO, M. A. Rheology of Liquids Foods – a Review. **Journal of Texture Studies**, v.8, p.135-168, 1977.

- [21]. RAO, M. A.; COOLEY, H. J. Rheological behavior of tomato pastes in steady and dynamic shear. **Journal of Texture Studies**, v.23, p. 415-425, 1992.
- [22]. RAO, M. A.; COOLEY, H. J.; VITALI, A. A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. **Food Technology**, March, 1984.
- [23]. RAO, M. A.; TATTIYAKUL, J. Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. **Carbohydrate Polymers**, v.38, p.123-132, 1999.
- [24]. ROSENBERG, M.; WANG, Z.; CHUANG, S. L.; SHOEMAKER, C. F. Viscoelastic property changes in Cheddar cheese during ripening. **Journal of Food Science**, v.60, n.3, p.640-644, 1995.
- [25]. SARAVACOS, G. D. Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. **Journal of Food Science**. v.35, p.122-125, 1970.
- [26]. SARAVACOS, G. D.; KOSTAROPOULOS, A. E. Transport Properties in processing of fruits and vegetables. **Food Technology**, September, 1995.
- [27]. STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. Michigan: Freeman Press, 2.ed., 1996. 418p.
- [28]. TEE, T. T.; DEALY, J. M. Nonlinear viscoelasticity of polymer melts. **Transactions of the Society of Rheology**. v.19, p.4595-4615, 1975.
- [29]. YU, C.; GUNASEKARAN, S. Correlation of dynamic and steady flow viscosities of food materials. **Applied Rheology**, v.11, n.3, p.134-140, 2001.
- [30]. YZIQUEL, F.; CARREAU, P. J.; TANGUY, P. A. Non-linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions. **Rheologica Acta**, v.38, p.14-25, 1999.

ANEXO A

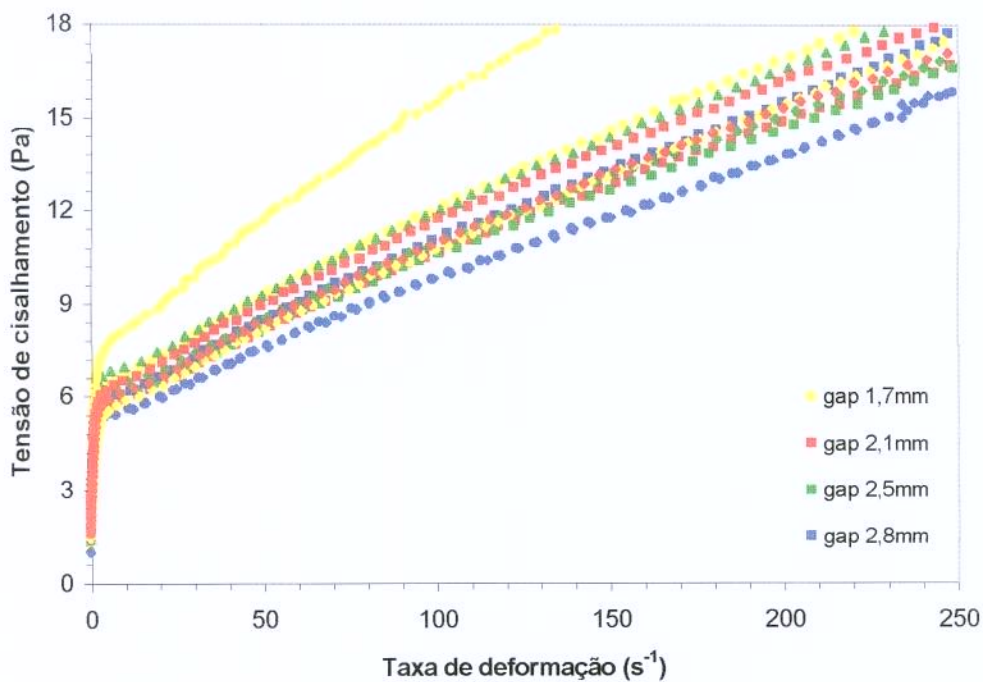


Figura 1.1. TRIPLICATAS DAS CURVAS DE ESCOAMENTO NA TEMPERATURA DE 10°C PARA OS DIFERENTES GAPS

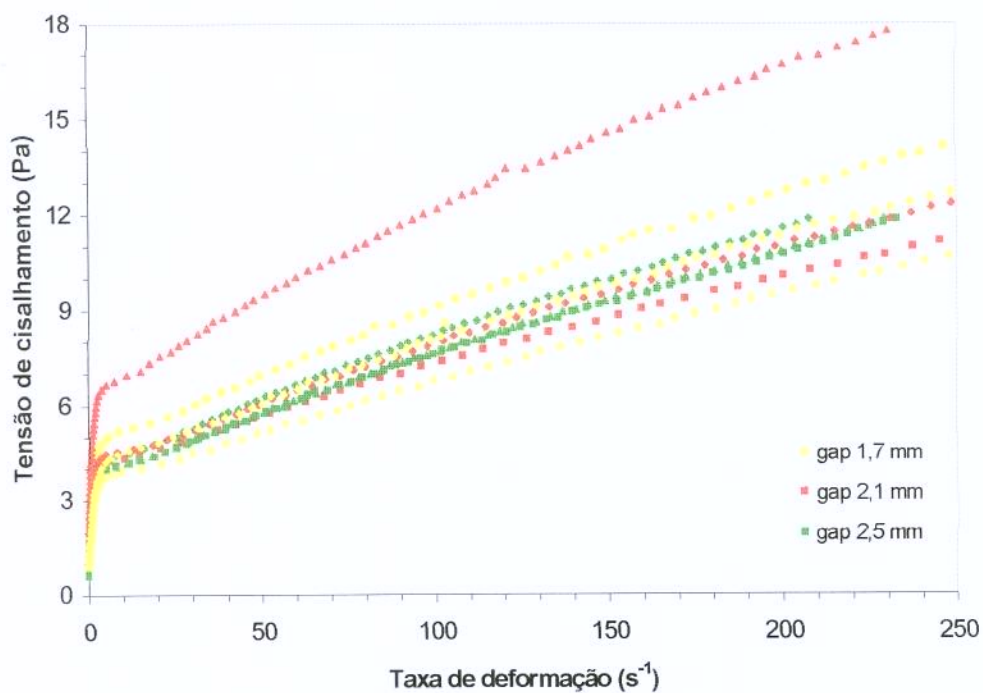


Figura 1.2. TRIPLICATAS DAS CURVAS DE ESCOAMENTO NA TEMPERATURA DE 25°C PARA OS DIFERENTES GAPS

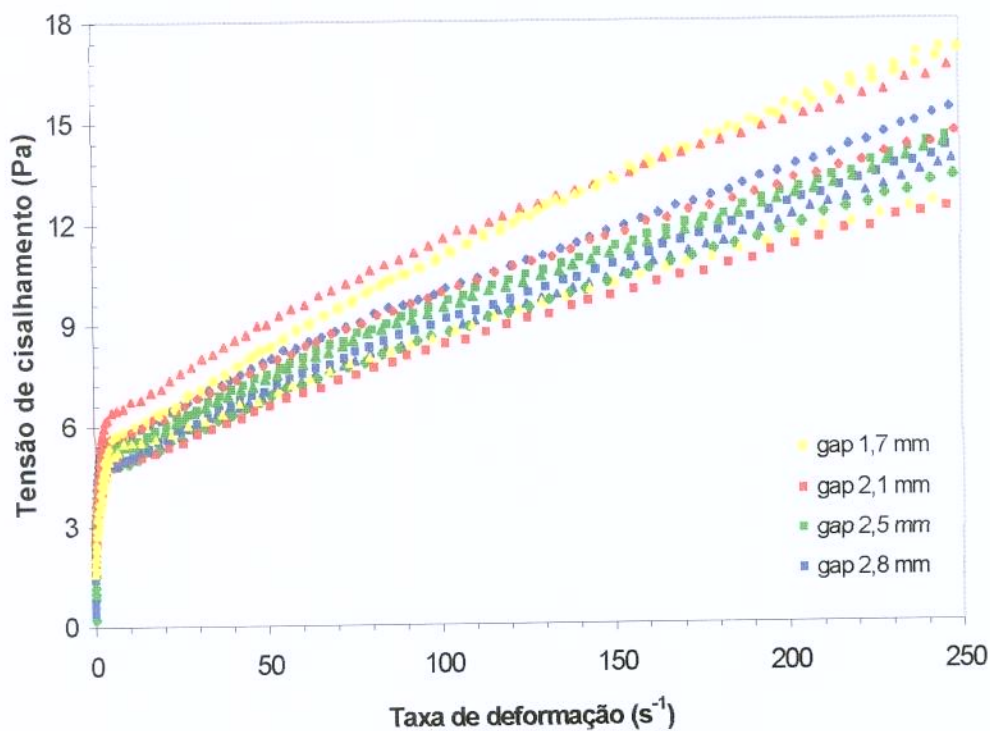


Figura 1.3. TRIPLICATAS DAS CURVAS DE ESCOAMENTO NA TEMPERATURA DE 40°C PARA OS DIFERENTES GAPS

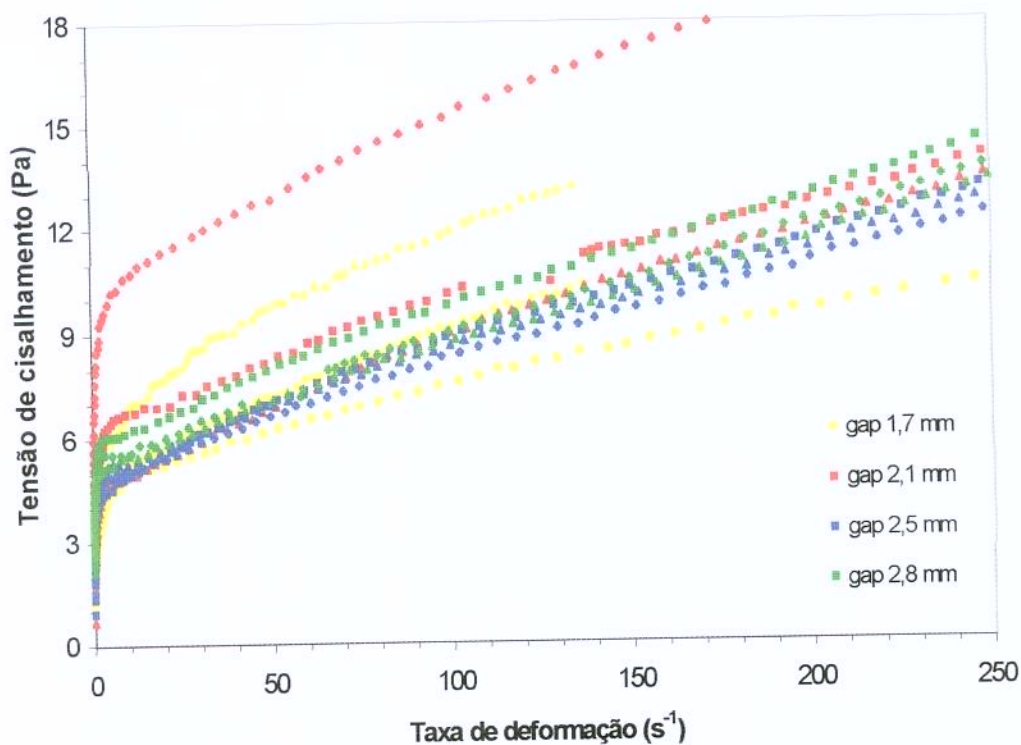


Figura 1.4. TRIPLICATAS DAS CURVAS DE ESCOAMENTO NA TEMPERATURA DE 55°C PARA OS DIFERENTES GAPS

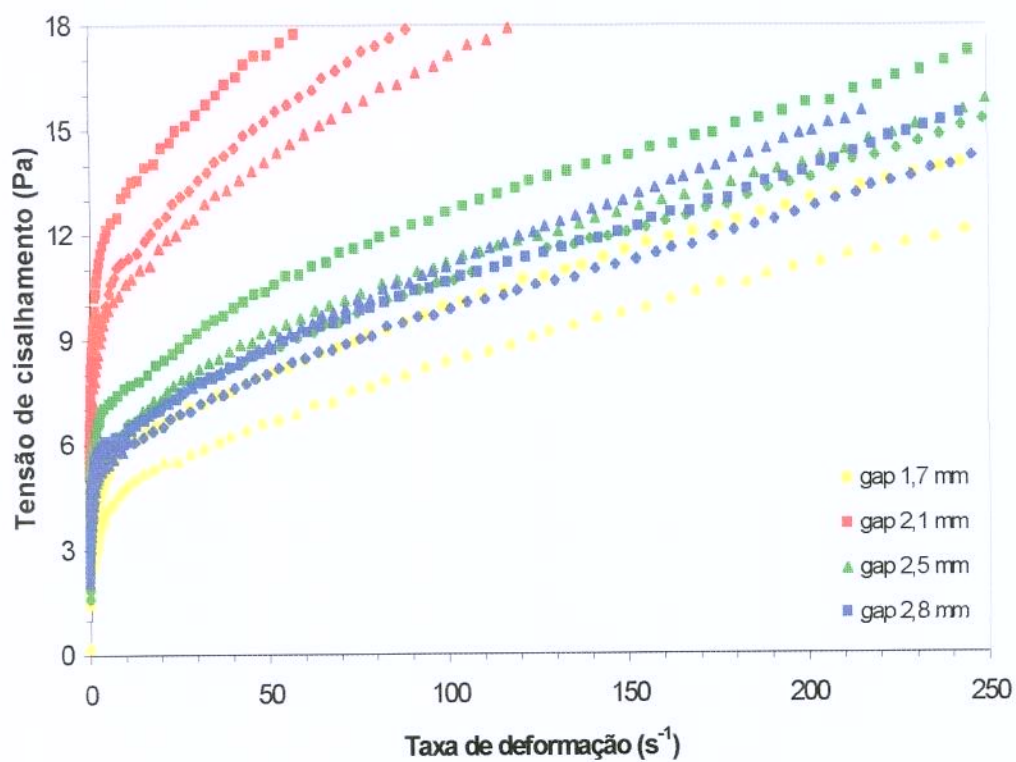


Figura 1.5. TRIPLICATAS DAS CURVAS DE ESCOAMENTO NA TEMPERATURA DE 70°C PARA OS DIFERENTES GAPS

ANEXO B

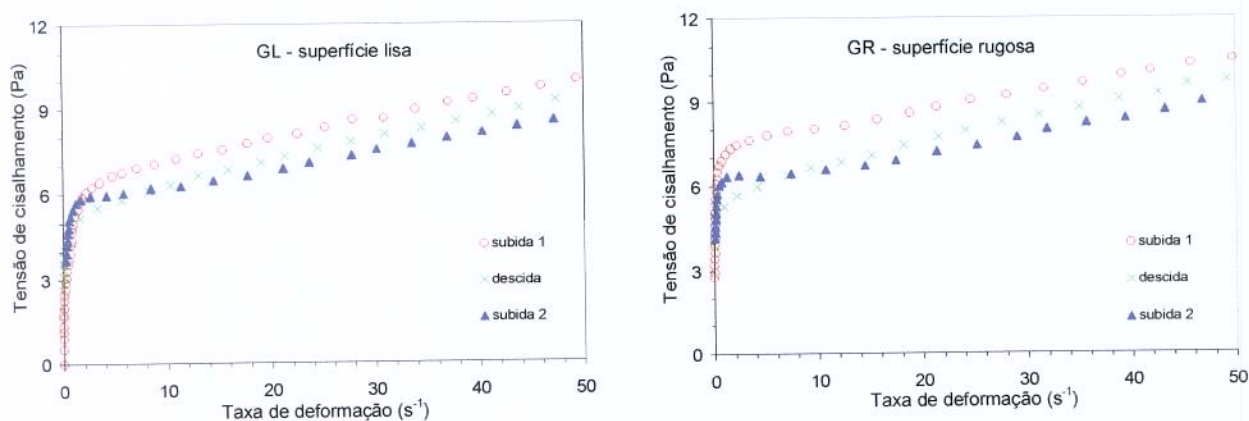


Figura 1.6. CURVAS DE ESCOAMENTO A TEMPERATURA DE 10°C (GL E GR)

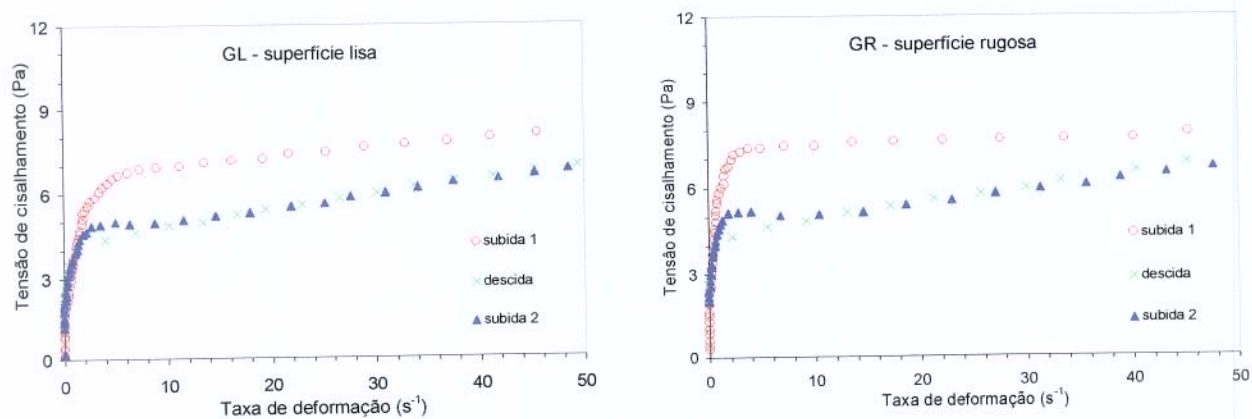


Figura 1.7. CURVAS DE ESCOAMENTO A TEMPERATURA DE 40°C (GL E GR)

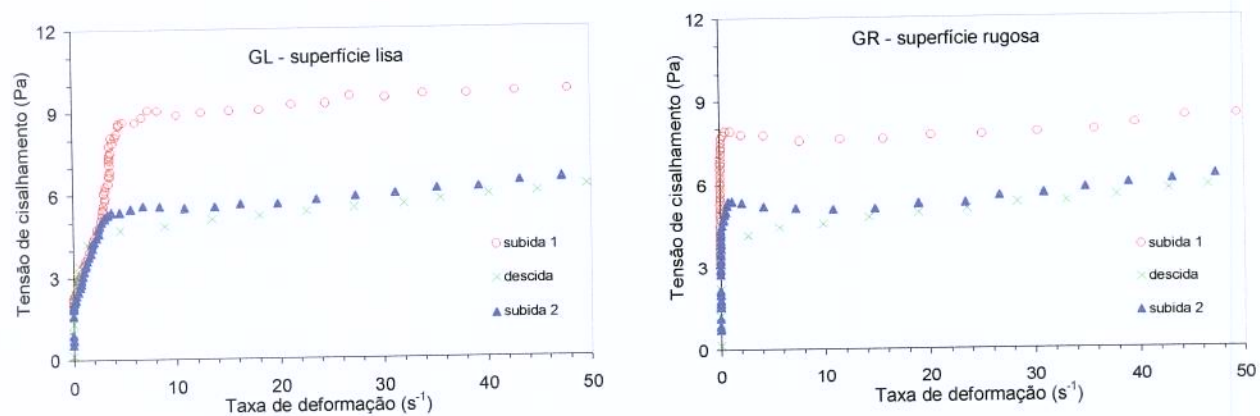


Figura 1.8. CURVAS DE ESCOAMENTO A TEMPERATURA DE 70°C (GL E GR)