



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA



TESE DE DOUTORADO

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM PROCESSAMENTO E
ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS AGRÍCOLAS**

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA POLPA E NÉCTAR DE CACAU
E SUAS INTERAÇÕES COM GOMAS XANTANA, GUAR E
LOCUSTA**

ROBSON SILVESTRE DA CONCEIÇÃO

**Campina Grande – Paraíba
DEZEMBRO - 2013**

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA POLPA E NÉCTAR DE CACAU E SUAS
INTERAÇÕES COM GOMAS XANTANA, GUAR E LOCUSTA**

ROBSON SILVESTRE DA CONCEIÇÃO

**Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola da Universidade Federal
de Campina Grande, como parte
dos requisitos necessários à
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Agrícola**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processamento e Armazenamento de Produtos
Agrícolas**

**ORIENTADORES: Prof. Dr. Alexandre José de Melo Queiroz
Prof^ª. Dr^ª. Rossana Maria Feitosa de Figueirêdo**

**Campina Grande – Paraíba
Dezembro - 2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C744p

Conceição, Robson Silvestre da.

Propriedades reológicas da polpa e néctar de cacau e suas interações com gomas xantana, guar e locusta / Robson Silvestre da Conceição – Campina Grande, 2013.

102 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2013.

"Orientação: Prof. Dr. Alexandre José de Melo Queiroz e Prof^a. Dr^a. Rossana Maria Feitosa de Figueirêdo".

Referências.

1. Cacau (*Theobroma cacao*). 2. Viscosidade. 3. Polpa - Concentração. 4. Fluido Pseudoplástico. 5. Viscoelasticidade. I. Queiroz, Alexandre José de Melo. II. Figueirêdo, Rossana Maria Feitosa de. III. Título.

CDU 633.74(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA



PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE

ROBSON SILVESTRE DA CONCEIÇÃO

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA POLPA E NÉCTAR DE CACAU E SUAS
INTERAÇÕES COM GOMAS XANTANA, GUAR E LOCUSTA

BANCA EXAMINADORA

PARECER

Alexandre S. Melo
Dr. Alexandre José de Melo Queiroz
Orientador (UAEA/CTRN/UFCG)

APROVADO

Rossana M. F. de Figueirêdo
Dr.ª Rossana Maria Feitosa de Figueirêdo
Orientadora (UAEA/CTRN/UFCG)

Aprovado

Angela Maria Santiago
Dr.ª Angela Maria Santiago
Examinadora - UEPB/CCT/DEQ

Aprovado

Pablicia Oliveira Galdino
Dr.ª Pablicia Oliveira Galdino
Examinadora (CCA/UEPB)

Aprovado

Josivanda P. Gomes
Dr.ª Josivanda Palmeira Gomes
Examinadora - UFCG/CTRN/UAEA

Aprovado

Janaina Maria Martins Vieira
Dr.ª Janaina Maria Martins Vieira
Examinadora - UFCG/CTRN/UAEA

Aprovado

DEZEMBRO DE 2013

Tudo flui se esperarmos tempo suficiente!

Dedico:

A minha mãe Marinete Silvestre Bastos e padastro Joaquim Sant`ana que compartilharam
comigo essa batalha gratidão.

A minha esposa Gilvanete Maria Ferreira, meu grande amor

AGRADECIMENTOS

Aos professores Alexandre José de Melo Queiroz e Rossana Maria Feitosa de Figueirêdo pela orientação deste trabalho, por todo incentivo, compreensão e amizade.

A Professora Maria Margarida Cortez Vieira pela orientação na Universidade do Algarve, Portugal.

A Universidade Federal de Campina Grande e Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao CNPq/Programa Ciência sem Fronteiras e a CAPES pelos auxílios concedidos durante a realização do curso.

Ao LAPIN - IMA-UFRJ, por permitir o uso do reômetro para realização do trabalho experimental. Em especial a Léa Lopes pela grandiosa contribuição e amizade, como também.

Ao Laboratório de Processamento de Alimentos da Universidade do Algarve, Portugal.

Aos membros da Banca Examinadora, pela contribuição nas correções e sugestões, que permitiram o aprimoramento deste trabalho.

A empresa CPKelco Brasil S/A (Limeira – SP), Plury Química Ltda. (Diadema – SP), Viscogum TM LBG, Cargill e Brasfrut.

Tese de Doutorado: **Propriedades reológicas da polpa e néctar de cacau e suas interações com gomas xantana, guar e locusta**

Autor: Robson Silvestre da Conceição

Orientadores: Prof. Dr. Alexandre José de Melo Queiroz

Prof.^a Dra. Rossana Maria Feitosa de Figueirêdo

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento reológico da polpa de cacau integral, da polpa adicionada com gomas xantana e guar em diferentes concentrações (0,3; 0,7 e 1,0% p/p), e dos néctares de cacau adicionado com gomas xantana, guar e locusta em diferentes concentrações (0; 0,08; 0,17; 0,25; 0,5 e 0,33% p/p). As propriedades reológicas da polpa de cacau integral e da polpa adicionada com goma xantana e guar, nas temperaturas de 10 a 50 °C foram realizadas em reômetro (TA instruments AR 2000), em estado estacionário e dinâmico. As medidas nos néctares de cacau com adição de gomas xantana, guar e locusta foram realizadas no viscosímetro Brookfield (DV-II+Pro) para o estado estacionário e em reômetro (Bohlin Advanced Instruments) para o estado dinâmico, nas temperaturas de 20 a 60 °C. A polpa de cacau integral e as polpas adicionadas com goma xantana e guar foram caracterizadas como fluidos pseudoplásticos, com o modelo de Ostwald-de-Waele podendo ser utilizado para estimar com maior precisão os reogramas destas amostras; a temperatura influenciou na viscosidade aparente; o aumento da concentração de goma xantana ou guar acarretou em aumento do índice de consistência da polpa de cacau; a polpa de cacau integral apresentou uma dependência com o tempo, sendo os modelos de Hahn e Figoni e Shoemaker os que melhor representam essa característica. Nos ensaios dinâmicos para todas as amostras com polpa de cacau os módulos de armazenamento foram maiores que os módulos de perda, caracterizando como estruturas de gel fraco. Os néctares também foram classificados como fluidos pseudoplásticos e os seus reogramas podem ser descritos com maior precisão pelo modelo de Ostwald-de-Waele. Houve também nessas amostras efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente; o néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma locusta foi o único que apresentou tixotropia, ou sela, variação da viscosidade com o tempo. Para todas as amostras o caráter elástico predominou sobre o viscoso, sendo os módulos de armazenamento superiores aos módulos de perda caracterizando como estruturas de geis, sendo confirmado nos testes de *creep* e fluência. A regra de Cox-Merz verificou que a viscosidade complexa foi superior que a viscosidade aparente para todas as amostras, confirmando a formação de geis fracos.

Palavras-chave: *Theobroma cacao*, viscosidade, concentração, fluido pseudoplástico, viscoelasticidade.

Doctoral thesis: **Rheological properties of the cocoa pulp and nectar and its interactions with xanthan, guar and locust gums**

Author: Robson Silvestre da Conceição

Advisors: Prof. Dr. Alexandre de Mello Queiroz

Prof^ª. Dra. Rossana Maria Feitosa de Figueirêdo

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the rheological behavior of whole cocoa pulp and cocoa pulp with guar and xanthan gums in different concentrations (0.3, 0.7 and 1.0% w/w), and cocoa nectars with xanthan gums, guar and locust at different concentrations (0, 0.08, 0.17, 0.25, 0.5 and 0.33% w/w). The rheological properties of whole cocoa pulp and pulp with xanthan gum and guar gum in the temperatures of 10-50 °C were performed on a rheometer (TA instruments AR 2000), steady-state and dynamic. The measures cocoa nectars with addition of xanthan gums, guar and locust were performed on a Brookfield viscometer (DV- II + Pro) to the steady state rheometer (Bohlin Instruments Advanced) for the dynamic state in the temperatures from 20 to 60 °C. The whole cocoa pulp, and the pulp with xanthan gum and guar gum have been characterized as pseudoplastic fluids. The Ostwald-de-Waelle model can be used to more accurately estimate the rheograms of these samples. The temperature influenced on the apparent viscosity. The increase of the concentration of xanthan gum or guar gum resulted in the increased of consistency index of cocoa pulp. The whole cocoa pulp showed dependence with time, with the Hahn and Fighoni and Shoemaker models best represent this characteristic. In dynamic for all samples with cocoa pulp tests the storage modules were larger than the loss modules, characterized as weak gel structures. Nectars were also classified as pseudoplastic fluids and their rheograms can be more accurately described by the Ostwald-de-Waelle model. There were also those samples effect of temperature on the apparent viscosity; nectar cocoa with 0.25% xanthan gum and locust bean gum 0.25% was the one who showed thixotropy, or saddle, change in viscosity with time. For all samples the elastic character predominated over the viscous, the modules being superior to the loss modules featuring as storage structures gels, being confirmed in creep and creep tests. The Cox-Merz rule the complex viscosity occurred was higher than the apparent viscosity for all samples, confirming the formation of weak gels.

Keywords: *Theobroma cacao*, viscosity, concentration, pseudoplastic fluid, viscoelasticity.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	xiii
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 -Objetivo geral	3
1.1.1 - Objetivos específicos.....	3
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Cacau	4
2.2 - Hidrocoloides e seu uso na indústria de alimentos.....	5
2.3 - Reologia.....	8
2.3.1 - Tipos de ensaios reológicos.....	11
2.3.1.1 - Testes estacionários.....	11
2.3.1.2 - Testes dinâmicos	13
2.3.1.3 - Testes estáticos	16
2.4- Estudos reológicos em derivados de frutas	17
3 - MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1 - Matéria-prima	20
3.1.1 - Polpa de cacau.....	20
3.1.2 - Néctar de cacau.....	20
3.1.3- Biopolímeros	20
3.2 - Preparo das amostras	20
3.2.1 – Polpas e néctares de cacau.....	21
3.3 - Análises físico-químicas.....	24

3.3.1- Teor de sólidos solúveis totais (°Brix).....	24
3.3.2 - pH.....	24
3.4 - Medidas reológicas da polpa de cacau adicionada com gomas xantana e guar	24
3.4.1 - Regime estacionário	24
3.4.2 - Regime dinâmico	24
3.5 - Medidas reológicas do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e locusta.....	25
3.5.1 - Regime estacionário	25
3.5.2 - Regime dinâmico	25
3.6 – Modelos reológicos.....	25
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 - Análises físico-químicas.....	29
4.2 - Ensaio em estado estacionário da polpa de cacau integral e com gomas xantana e guar.....	29
4.3 – Efeito da temperatura na viscosidade aparente da polpa de cacau integral e nas polpas de cacau com gomas xantana e guar	37
4.4 - Efeito do tempo na viscosidade aparente na polpa de cacau integral e nas polpas de cacau com gomas xantana e guar	45
4.5 - Ensaio em estado dinâmico para polpa de cacau integral e polpa de cacau integral com gomas xantana e guar	48
4.6 - Teste de fluência (creep) e recuperação (recovery) para polpa de cacau integral e adicionada de goma xantana e guar	52
4.7- Ensaio em estado estacionário do néctar de cacau com gomas xantana, guar e locusta.....	55

4.8 – Comportamento da viscosidade aparente e o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG.....	65
4.9 - Caracterização da dependência do tempo do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG	68
4.10 - Ensaios em estado dinâmico do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG.....	71
4.11 - Regra de Cox-Merzdo néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG	80
4.12 - Ensaios de fluência (<i>creep</i>) e recuperação (<i>recovery</i>) para o néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG	82
5 - CONCLUSÕES	87
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

Tabela 2.1 - Composição química da polpa de cacau industrializada na região sudoeste da Bahia.....	5
Tabela 2.2 - Quantidade das gomas xantana, guar e locusta permitida pela legislação brasileira para produtos de frutas	6
Figura 2.2 - Classificação do comportamento reológico de fluidos alimentícios	9
Figura 2.3 - Comportamento reológico de dois fluidos distintos	12
Figura 2.4 - Espectro mecânico de materiais viscoelásticos (Fonte: CASTRO, 2003).....	16
Figura 2.5 - Curvas de fluência e recuperação de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos, observadas em resposta a uma tensão aplicada ou deformação.	17
Figura 3.1 —Etapas de preparo e análise das amostras.....	23
Figura 4.1 - Reograma da polpa de cacau integral com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle.....	30
Figura 4.2 - Reograma da polpa de cacau integral com 0,3% de xantana com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle.....	30
Figura 4.3 - Reograma da polpa de cacau integral com 0,7% de xantana com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle.....	30
Figura 4.4 - Reograma da polpa de cacau integral com 1,0% de xantana com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle.....	30
Figura 4.5 - Reograma da polpa de cacau integral com 0,3% de guar com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle.....	31
Figura 4.6 - Reograma da polpa de cacau integral com 0,7% de guar com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle.....	31

Figura 4.7 - Reograma da polpa de cacau integral com 1,0% de guar com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle.....	31
Figura 4.8 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral	38
Figura 4.9 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 0,3% de xantana.....	38
Figura 4.10 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 0,7% de xantana.....	38
Figura 4.11 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 1,0% de xantana.....	38
Figura 4.12 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 0,3% de guar.....	39
Figura 4.13 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 0,7% de guar.....	39
Figura 4.14 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 1,0% de guar.....	39
Figura 4.15 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral na taxa de deformação de 100 s^{-1}	40
Figura 4.16 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 0,3% de xantana na taxa de deformação de 100 s^{-1}	40
Figura 4.17 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 0,7% de xantana na taxa de deformação de 100 s^{-1}	40
Figura 4.18 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 1,0% de xantana na taxa de deformação de 100 s^{-1}	40
Figura 4.19 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 0,3% de guar na taxa de deformação de 100 s^{-1}	41

Figura 4.20 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 0,7% de guar na taxa de deformação de 100 s ⁻¹	41
Figura 4.21 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 1,0% de guar na taxa de deformação de 100 s ⁻¹	41
Figura 4.22 - Viscosidade aparente versus tempo de deformação para polpa de cacau integral na taxa de deformação constante, a 30 °C	46
Figura 4.23 - Viscosidade aparente versus tempo de deformação para polpa de cacau integral com 0,7% de xantana na taxa de deformação constante, a 30 °C	46
Figura 4.24 - Viscosidade aparente versus tempo de deformação para polpa de cacau integral com 0,7% de guar na taxa de deformação constante, a 30 °C	46
Figura 4.25 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral	48
Figura 4.26 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 0,3% de xantana	48
Figura 4.27 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 0,7% de xantana	49
Figura 4.28 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 1,0% de xantana	49
Figura 4.29 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 0,3% de guar	49
Figura 4.30 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 0,7% de guar	49
Figura 4.31 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 1,0% de guar	49
Figura 4.32 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para polpa de cacau integral e adicionada com goma xantana	50
Figura 4.33 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para polpa de cacau integral e adicionada com goma guar	50
Figura 4.34 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral	53
Figura 4.35 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 0,3% de xantana	53

Figura 4.36 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 0,7% de xantana	53
Figura 4.37 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 1% de xantana ...	53
Figura 4.38 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 0,3% de guar.....	53
Figura 4.39 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 0,7% de guar.....	53
Figura 4.40 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 1% de guar.....	54
Figura 4.41 - Reograma do néctar de cacau com 0,5% de xantana, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra A).....	56
Figura 4.42 - Reograma do néctar de cacau com 0,5% de guar, ajustado modelo pelo de Ostwald-de Waele (amostra B)	56
Figura 4.43 - Reograma do néctar de cacau com 0,5% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra C).....	56
Figura 4.44 - Reograma do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de guar, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra D).....	56
Figura 4.45 - Reograma do néctar de cacau com 0,25% de guar e 0,25% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra E).....	56
Figura 4.46 - Reograma do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de LBG, ajustado modelo pelo de Ostwald-de Waele (amostra F).....	56
Figura 4.47 - Reograma do néctar de cacau com 0,17% de xantana, 0,17% guar e 0,17% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra G).....	57
Figura 4.48 - Reograma do néctar de cacau com 0,33% de xantana, 0,08% guar e 0,08% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de Waele (amostra H)	57
Figura 4.49 - Reograma do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,33% guar e 0,08% LBG, ajustado pelo de Ostwald-de Waele (amostra I).....	57

Figura 4.50 - Reograma do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% guar e 0,33% LBG, ajustado pelo de Ostwald-de Waele (amostra J).....	57
Figura 4.51 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,5% de xantana ajustado pela lei da potência (amostra A)	65
Figura 4.52 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,5% de guar ajustado pela lei da potência (amostra B).....	65
Figura 4.53 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,5% de LBG ajustado pela lei da potência (amostra C).....	66
Figura 4.54 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% guar, ajustado pela lei da potência (amostra D)	66
Figura 4.55 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,25% de guar e 0,25% de LBG ajustado pela lei da potência (amostra E).....	66
Figura 4.56 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de LBG ajustado pela lei da potência (amostra F)	66
Figura 4.57 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,17% de xantana, 0,17% de guar e 0,17% de LBG, ajustado pela lei da potência (amostra G).....	66
Figura 4.58 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,33% de xantana, 0,08% de guar e 0,08% de LBG, ajustado pela lei da potência (amostra H).....	66
Figura 4.59 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,33% de guar e 0,08% de LBG ajustado pela lei da potência (amostra I)	67
Figura 4.60 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% de guar e 0,33% de goma LBGajustado pelada lei da potência (amostra J)	67
Figura 4.61 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,5% de xantana (amostra A), a taxa de deformação de 50 s^{-1}	69
Figura 4.62 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,5% de guar (amostra B), a taxa de deformação de 50 s^{-1}	69

Figura 4.63 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,5% de LBG (amostra C), a taxa de deformação de 50 s ⁻¹	69
Figura 4.64 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de guar (amostra D), a taxa de deformação de 50 s ⁻¹	69
Figura 4.65 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,25% de guar e 0,25% de LBG (amostra E), a taxa de deformação de 50 s ⁻¹	70
Figura 4.66 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de LBG (amostra F), a taxa de deformação de 50 s ⁻¹	70
Figura 4.67 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,17% de xantana, 0,17% de guar e 0,17% de LBG (amostra G), a taxa de deformação de 50 s ⁻¹	70
Figura 4.68 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,33% de xantana, 0,08% de guar e 0,08% de LBG (amostra H), a taxa de deformação de 50 s ⁻¹	70
Figura 4.69 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,33% de guar e 0,08% de LBG (amostra I), a taxa de deformação de 50 s ⁻¹	70
Figura 4.70 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% de guar e 0,33% de LBG (amostra J), a taxa de deformação de 50 s ⁻¹	70
Figura 4.71 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,5% de goma xantana (amostra A).....	72
Figura 4.72 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,5% de goma guar (amostra B)	72
Figura 4.73 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,5% de goma LBG (amostra C)	72

Figura 4.74 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,25% goma xantana e 0,25% goma guar (amostra D).....	72
Figura 4.75 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma LBG (amostra E)	73
Figura 4.76 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F).....	73
Figura 4.77 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,17% de goma xantana, 0,17% de goma guar e 0,17% de goma LBG (amostra G)	73
Figura 4.78 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,33% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra H)	73
Figura 4.79 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,33% guar e 0,08% de goma LBG (amostra I)	73
Figura 4.80 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% de guar e 0,33% de LBG (amostra J)	73
Figura 4.81 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,5% de goma xantana (amostra A)	78
Figura 4.82 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com) com 0,5% de goma guar (amostra B)	78
Figura 4.83 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,25% goma xantana e 0,5% de goma LBG (amostra C)	78
Figura 4.84 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,25% goma guar (amostra D).....	78
Figura 4.85 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F)	78
Figura 4.86 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma LBG (amostra E)	78

Figura 4.87 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,17% de xantana, 0,17% de guar e 0,17% de LBG (amostra G).....	79
Figura 4.88 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,33% de xantana, 0,08% de guar e 0,08% de LBG (amostra H).....	79
Figura 4.89 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,33% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra I)	79
Figura 4.90 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% de guar e 0,33% de LBG (amostra J)	79
Figura 4.91 - Efeito da mistura de xantana, guar e LBG no néctar de cacau sobre a função de perda ($\tan\delta$).....	80
Figura 4.92 - Efeito da mistura de xantana, guar e LBG no néctar de cacau sobre a viscosidade complexa (η^*)	80
Figura 4.93 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,5% de goma xantana (amostra A).....	81
Figura 4.94 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,5% de goma guar (amostra B)	81
Figura 4.95 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,5% de goma LBG (amostra C)	81
Figura 4.96 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,25% goma xantana e 0,25% goma guar (amostra D)	81
Figura 4.97 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma LBG (amostra E)	81
Figura 4.98 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F)	81
Figura 4.99 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,17% de goma xantana, 0,17% de goma guar e 0,17% de goma LBG (amostra G).....	82

Figura 4.100 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,33% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra H)	82
Figura 4.101 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,33% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra I).....	82
Figura 4.102 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,33% de goma LBG (amostra J)	82
Figura 4.103 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,5% de goma xantana (amostra A)	83
Figura 4.104 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,5% de goma guar (amostra B)	83
Figura 4.105 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,5% de goma LBG (amostra C)	84
Figura 4.106 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,25% goma xantana e 0,25% goma guar (amostra D)	84
Figura 4.107 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma LBG (amostra E)	84
Figura 4.108 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F).....	84
Figura 4.109 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,17% de goma xantana, 0,17% de goma guar e 0,17% de goma LBG (amostra G).....	84
Figura 4.110 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,33% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra H).....	84
Figura 4.111 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,33% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra I)	85
Figura 4.112 – Fluência e recuperação néctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,33% de goma LBG (amostra J)	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição química da polpa de cacau industrializada na região sudoeste da Bahia.....	5
Tabela 2.2 - Quantidade das gomas xantana, guar e locusta permitida pela legislação brasileira para produtos de frutas	6
Tabela 2.3 - Modelos reológicos para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos independentes do tempo e dependentes do tempo	11
Tabela 2.4 - Níveis de taxas de deformação em diferentes aplicações.....	13
Tabela 3.1 - Tabela de codificação das amostras de polpa de cacau integral adicionadas com goma xantana e goma guar	21
Tabela 3.2 – Formulações de néctar de cacau com adição das diferentes concentrações das gomas xantana, guar e locusta	22
Tabela 4.1 – Valores médios de pH e sólidos solúveis totais da polpa de cacau integral e do néctar de cacau	29
Tabela 4.2 - Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waelle para as amostras de polpa de cacau integral e polpa de cacau integral adicionada com gomas xantana e guar	32
Tabela 4.3 - Parâmetros do modelo de Casson para as amostras de polpa de cacau integral e polpa de cacau integral adicionada com gomas xantana e guar	36
Tabela 4.4 - Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação de Arrhenius para representar o efeito da temperatura na viscosidade aparente (100 s ⁻¹).....	42
Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos pelo ajuste das equações do tipo lei da potência e exponencial para expressar o efeito da concentração da goma xantana na viscosidade aparente (100 s ⁻¹).....	44

Tabela 4.6 - Parâmetros obtidos pelo ajuste das equações do tipo lei da potência e exponencial para expressar o efeito da concentração da goma guar na viscosidade aparente (100 s ⁻¹).....	44
Tabela 4.7 - Parâmetros dos modelos de Weltman, Hahn e Figoni e Shoemaker para polpa de cacau integral à 30°C	47
Tabela 4.8 - Dependência do módulo de armazenamento (G') com a frequência da polpa de cacau integral e adicionada com gomas xantana e guar em diferentes concentrações	51
Tabela 4.9 - Elasticidade (E) da polpa de cacau integral e adicionada com goma xantana e guar	55
Tabela 4.10 - Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele para as amostras de néctar de cacau com adição das gomas xantana, guar e LBG	59
Tabela 4.11 - Parâmetros do modelo de Casson para as amostras de néctar de cacau adicionado com gomas	63
Tabela 4.12 - Parâmetros obtidos pela equação de Arrhenius com base na viscosidade aparente à taxa de deformação de 14 s ⁻¹	68
Tabela 4.13 - Parâmetros do modelo de Weltman, Hahn e Figoni e Shoemaker para néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F) 71	
Tabela 4.14 - Modulo do armazenamento (G'), modulo de perda (G'') e razão G''/G' à frequência angular de 6,16 Hz para néctar de cacau adicionado com goma xantana, guar e LBG em diferentes concentrações	75
Tabela 4.15 - Dependência do módulo de armazenamento (G') com a frequência do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG em diferentes concentrações	77
Tabela 4.16 - Força gel (S), expoente de relaxação (n1) e percentual de elasticidade (E) para as amostras de néctar de cacau adicionados com goma xantana, guar e LBG.....	86

1 - INTRODUÇÃO

O mercado de polpa de frutas é crescente no Brasil principalmente com o grande incentivo por parte do governo. O setor de frutas processadas, sobretudo a indústria de polpas e sucos, recebeu o apoio necessário para a implementação de um Plano de Desenvolvimento Setorial (PDS), numa parceria entre a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) e o Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF), em convênio cujo investimento totaliza, esse conjunto, de R\$ 1,26 milhão (BRASIL, 2009).

O processamento da polpa de fruta é uma atividade agroindustrial importante agregando valor à matéria-prima, além de diminuir os altos índices de desperdício entre as etapas de produção e comercialização das frutas *in natura*; também confere flexibilidade às operações de transporte e estocagem do produto uma vez que a polpa de fruta tem validade bem maior que a fruta em sua forma natural, além de facilitar o manuseio.

Dentre as frutas tropicais o cacau merece especial atenção pelo alto valor alcançado por suas sementes. Durante muitos anos a fruta foi explorada apenas para produção de chocolate, mas nos últimos anos vem crescendo o aproveitamento de sua polpa, consumida sobremaneira como suco, a qual era desperdiçada anteriormente. O suco de cacau possui sabor característico, considerado exótico e muito agradável ao paladar, assemelhando-se ao suco de outras frutas tropicais, como o bacuri, cupuaçu, graviola, acerola e taperebá (PENHA e MATTA, 1998).

O setor industrial de processamento de frutas tropicais cada vez mais necessita de tecnologias próprias para seus produtos. Devido à grande demanda por frutas no Brasil e suas características peculiares, o mercado se mostra propício ao investimento em tecnologias específicas para novos produtos, dentre esses se encontram os sucos processados com adição de polissacarídeos que atuam melhorando as propriedades físicas do produto.

Diversos polissacarídeos são utilizados pela indústria alimentícia, sendo os principais: goma xantana, goma guar, goma locusta, goma arábica, ágar, carragena e alginato, entre outras. Tais polissacarídeos são usados como agentes para diversos fins, destacando-se os três principais: emulsificantes, estabilizantes e espessantes, assim alguns são gelificantes, formadoras de corpo, agentes de suspensão e incrementadoras da capacidade de dispersão de gases em sólidos ou líquidos.

Introdução

De acordo com FREITAS, MONTE e CAVALCANTE (1996) as gomas são usadas na indústria alimentícia em baixas concentrações, que variam de 0,5 a 5% e, usualmente, não contribuem para o aroma, paladar ou valor nutricional do produto. No caso de produtos congelados a adição de gomas atuando como espessante proporciona uma textura mais suave e agradável devido à redução da taxa de crescimento de cristais de gelo. Além disto, esse ingrediente pode evitar uma provável recristalização do gelo quando o produto é submetido às oscilações de temperaturas durante estocagem e transporte.

O grande avanço tecnológico por parte dos produtores de fruta levou a um aumento da produção, em virtude principalmente da demanda do mercado externo. Exige-se porém, para colocação das frutas no mercado, uma série de conhecimentos a respeito das características dos produtos com vista à adaptação dos processos e das instalações industriais. Dentre essas novas tecnologias estão os estudos das propriedades reológicas, úteis para o desenvolvimento de produtos e para a correlação de parâmetros físicos com a avaliação sensorial.

No projeto de equipamentos destinados ao processamento de produtos derivados de frutas como sucos e polpas, o conhecimento das propriedades reológicas é de extrema importância. Equipamentos como bombas, tubulações, trocadores de calor, evaporadores, misturadores e filtros são muito utilizados na indústria e na escolha desses equipamentos, cujas propriedades reológicas das matérias-primas são indispensáveis. De acordo com STEFFE (1996) as propriedades reológicas dos alimentos podem ser utilizadas como: avaliação de tempo de prateleira e da textura de alimentos e correlação com testes sensoriais.

Estudos recentes de sistemas contendo hidrocoloides e amidos sugerem a ocorrência de um efeito sinérgico entre esses ingredientes. Os fatores que interferem nesta interação e como ocorrem, ainda não estão totalmente esclarecidos, mas há evidências de que os hidrocoloides promovem maior estabilidade de geis de amidos. Propriedades reológicas de gomas alimentícias e de suas misturas dispersas em água foram bastante estudadas em estado estacionário e em estado dinâmico; apesar disto, poucos trabalhos foram realizados para entender o comportamento desses biopolímeros dispersos em sistemas mais complexos como, por exemplo, polpas e/ou sucos de frutas. Também, não foram encontrados, na literatura, trabalhos relacionados à caracterização reológica da polpa e néctar de cacau; justificam-se então, estudos abordando as propriedades reológicas da polpa de cacau e sua interação com gomas alimentícias.

1.1 Objetivo geral

Avaliar as propriedades reológicas da polpa de cacau e suas interações com as gomas xantana e guar em regime estacionário e dinâmico e de néctares de cacau com misturas de gomas xantana, guar e locusta.

1.1.1 - Objetivos específicos

Determinar o pH e os sólidos solúveis totais da polpa de cacau integral e do néctar de cacau;

Avaliar o comportamento reológico da polpa de cacau integral e da polpa de cacau com adição das gomas guar e xantana em diferentes concentrações (0,3; 0,7 e 1,0% p/p) e temperaturas (10, 20, 30, 40 e 50 °C), utilizando-se ensaios estacionários e dinâmicos;

Verificar a adequação dos modelos reológicos de Ostwald-de-Waelle e Casson na predição do comportamento reológico da polpa de cacau integral e com adição de goma guar e xantana em diferentes concentrações e diferentes temperaturas;

Verificar a influência da temperatura, concentração e tempo sobre o comportamento reológico da polpa de cacau integral e da polpa de cacau adicionada com gomas xantana e guar;

Preparar os néctares de cacau em diferentes concentrações (0; 0,08; 0,17; 0,25; 0,5% e 0,33% p/p);

Avaliar o comportamento reológico de néctares elaborados com polpa de cacau adicionado com gomas xantana, guar e locusta em diferentes concentrações (0; 0,08; 0,17; 0,25; 0,5% e 0,33% p/p) e temperaturas (20, 30, 40, 50 e 60 °C), utilizando-se ensaios estacionários e dinâmicos;

Verificar a adequação dos modelos reológicos de Ostwald-de-Waelle e Casson na predição do comportamento reológico dos diferentes néctares;

Verificar a influência da temperatura, concentração e tempo sobre o comportamento reológico dos diferentes néctares.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Cacau

O cacauero é uma árvore essencialmente tropical, cultivada em temperaturas acima de 20 °C durante todo o ano. As principais espécies cultivadas no Brasil são o crioulo (*Theobroma cacao*, Lineus) e o cacau roxo (*Theobroma leioocarpum*, Bern). Este último tem quatro variedades, Comum, Pará, Maranhão e Contongo, e representa praticamente a totalidade do cacau de consumo no mundo. No Brasil, os órgãos que trabalham com pesquisas agrícolas e tecnológicas com o cacau são Ceplac (Comissão Executiva do Plano da lavoura Cacaueira) vinculada ao Ministério da Agricultura, e o Cepec (Centro de Pesquisa do cacau), ambos em Ilhéus, na Bahia (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).



Figura 2.1 - Fruta do cacau (Fonte: FINETTO, 2008)

O cultivo do cacau sempre foi destinado ao aproveitamento apenas das sementes de seus frutos, matéria-prima da indústria chocolateira. As sementes secas representam no máximo 10% do peso do fruto do cacauero. Uma tonelada de cacau seco, por exemplo, representa 400 a 425 kg de polpa integral. No sudeste da Bahia a polpa de cacau é uma fonte de renda extra para os produtores que, antes, só comercializavam as amêndoas. A comercialização do suco de cacau, proveniente de polpa, está se convertendo em uma prática muito comum nas lanchonetes, restaurantes, hotéis, hospitais e residências (BARRETTO et al., 2009).

Um dos motivos para o desperdício do cacau é o baixo nível tecnológico empregado na produção, beneficiamento e no aproveitamento dos seus subprodutos,

necessitando, assim, de uma mudança geral na performance do produtor no sentido da viabilização do agronegócio do cacau através da diversificação e verticalização da empresa rural. Quando essas tecnologias estão presentes falta o profissionalismo por parte dos empresários, a falta de políticas públicas no setor que viabilizem tais atividades e a capacitação dos produtores.

A polpa de cacau possui propriedades nutricionais excelentes, o que justifica sua maior exploração (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Composição química da polpa de cacau industrializada na região sudoeste da Bahia

Componente	Valores
pH	3,42
Sólidos solúveis totais (^o Brix)	17,62
Acidez total titulável (g/100 g de ácido cítrico)	0,87
Açúcares solúveis totais (g/100 g)	16,82
Ácido ascórbico (mg/100 g)	16,87
Pectina ((mg/100 g de pectato de cálcio)	2,30
Cinzas (g/100 g)	0,5
Nitrogênio total (g kg ⁻¹)	6,35
Proteína bruta (g kg ⁻¹)	39,69
Fósforo (g kg ⁻¹)	1,28
Potássio (g kg ⁻¹)	9,57
Cálcio (g kg ⁻¹)	1,45
Magnésio (g kg ⁻¹)	1,57
Ferro (mg kg ⁻¹)	342
Zinco (mg kg ⁻¹)	8,94
Cobre (mg kg ⁻¹)	4,87
Manganês (mg kg ⁻¹)	8,66

Fonte: Barreto et al. (2009)

2.2 - Hidrocoloides e seu uso na indústria de alimentos

As gomas são aditivos utilizados em larga escala na indústria alimentícia. No Brasil, os aditivos utilizados em alimentos estão regulamentados pelo Conselho Nacional

de Saúde do Ministério da Saúde, na resolução CNS/MS n.º 04, de 24 de novembro de 1988, a qual resolução dispõe sobre o uso das gomas como espessante e estabilizante em produtos de frutas. As quantidades utilizadas dependem do produto (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Quantidade das gomas xantana, guar e locusta permitida pela legislação brasileira para produtos de frutas

Espessante			
	Xantana (g/100 g)	Guar (g/100 g)	Locusta (g/100 g)
Produtos de frutas	0,50 no p.s.p*	0,50 no p.s.p*	0,50 no p.s.p*
Estabilizante			
	Xantana	Guar	Locusta
Néctar de frutas	-	q.s.p.**	-

* no p.s.p = no produto a ser consumido

** q.s.p = quantidade suficiente para obter o efeito desejado

As gomas (hidrocoloides) são polissacarídeos pertencentes à classe dos carboidratos, encontrados na natureza, de diversas formas podendo ser extraídos de raízes, tubérculos, caules e das sementes de produtos vegetais nos quais atuam como reserva de energia, por exemplo o amido, da inulina e das galactomananas; também podem ser encontradas na estrutura celular dos tecidos vegetais onde contribuem para a integridade estrutural e para a força mecânica formando redes hidratadas tridimensionais, como as pectinas em plantas terrestres e as carragenas, ágar e alginato, em plantas marinhas.

A goma guar são galactomananas, ou seja, polissacarídeos compostos unicamente por galactose e manose a sua estrutura primária consiste numa cadeia principal formada por unidades em ligações 1-4 de β -D-manose com ramificações laterais em ligações 1-6 de α -D-galactose. A razão média entre as quantidades de manose e de galactose é da ordem de 2:1. A razão manose/galactose tem efeito determinante na solubilidade das galactomananas; em geral a solubilidade aumenta com a diminuição da razão manose/galactose (CASTRO, COVAS, DIOGO, 2001).

A goma xantana é um polissacarídeo aniônico produzido pela bactéria *Xanthomonas campestris* por meio de fermentação aeróbica utilizado como substratos glicídios. Foi o primeiro polissacarídeo de origem microbiana aprovado em alimentos. A cadeia principal da goma xantana é idêntica à da celulose um polímero de β -D-glucose em ligações 1-4 mas ramificado. De duas em duas moléculas de glucose da cadeia principal

está ligado um trissacarídeo, constituído por α -D-manose, ácido β -D-galacturônico e de novo α -D-manose originando uma unidade de repetição constituída por um pentassacarídeo.

A obtenção de biopolímeros microbianos destinados à alimentação humana, é uma tarefa mais complexa do que para a utilização em outros produtos como, por exemplo, a indústria de petróleo, uma vez que devem ser considerados seguros para o consumo e atender aos requisitos das legislações de alimentos em vigor. Busca-se, desta forma, buscase alternativas viáveis para este processo. A viabilidade de produção de goma xantana por fermentação do resíduo de suco de maçã, pode ser uma alternativa viável por utilizar um substrato suplementar que apresenta rendimento de goma muito superior ao obtido com sacarose (DRUZIAN e PAGLIARINI, 2007).

A goma xantana apresenta um diferencial em relação às demais gomas, propriedades de emulsificante, não sendo necessário utilizar outro aditivo para tal fim.

Pode-se citar outras características (WHISTLER e BeMILLER, 1993):

- Fornece elevada viscosidade da solução em baixas concentrações da goma;
- Tem perfil reológico pseudoplástico;
- Exibe pequena viscosidade da solução mudando-se em uma escala de temperatura larga;
- Compatível e estável em soluções que contêm altas concentrações de sal;
- Solúvel e estável em condições ácidas e alcalinas; e
- Exibe aumento sinérgico da viscosidade quando utilizada com a goma guar e goma locusta.

A goma xantana hidrata rapidamente em sistemas à base de água, por ser completamente solúvel em água quente ou fria. Frequentemente soluções são feitas dispersando-se a goma xantana em água com agitação suficiente para fornecer uma separação física das partículas. Se a dispersão é um problema a goma xantana pode ser pré-dispersa em algum solvente miscível com a água, como o glicol ou um álcool de baixo peso molecular ou em óleos vegetais para ser adicionada na fase aquosa. Alternativamente, pode ser misturada seca com pós, como açúcares, antes da dispersão na fase aquosa. Com isto fornece alguns benefícios (WHISTLER e BeMILLER, 1993):

- Excelente suspensão para sólidos insolúveis e gotas de óleo;
- Estabilidade no congelamento-descongelamento;
- Exibe baixa viscosidade no processamento (permite o bombeamento);
- Recupera inteiramente a viscosidade após agitação;

➤ Reduz a exposição à poeira, o que minimiza as condições de higiene industrial, diminui os perigos e melhora as tarefas domésticas gerais.

A grande maioria das aplicações de polissacarídeos na indústria alimentícia está associada à capacidade que eles possuem de alterar drasticamente suas propriedades físicas, quando em solução. Essas alterações resultaram em soluções de alta viscosidade ou criam redes intermoleculares coesivas, casos em que o conhecimento do comportamento reológico é de fundamental importância (TONELI, MURR e PARK, 2005). Em referência às gomas xantana, guar e locusta (LBG) que têm grande uso na indústria alimentícia, os trabalhos científicos se concentram na forma de extração visando principalmente à diminuição do preço e ao aumento da qualidade. No campo da reologia os estudos estão concentrados na avaliação dos sistemas independentes, ou seja, apenas a goma geralmente dispersa em solventes, mas há necessidade de trabalhos com gomas dispersas em seus produtos elaborados para estimar seu comportamento em condições de processo.

2.3 - Reologia

A palavra reologia é de origem grega e o termo reo significa deformação e logia ciência ou estudo. Portanto, reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar quando está submetida a esforços produzidos por forças externas. Neste contexto e se considerando que a matéria pode ser sólida, líquida ou gasosa, a deformação de um sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a deformação de seu volume, tamanho ou forma enquanto o escoamento de um fluido, líquido ou gás, é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas (MACHADO, 1996).

Pode-se classificar o comportamento reológico dos materiais através de dois extremos: em sólidos ideais (hookeanos) e em fluidos ideais (newtonianos). Os sólidos ideais se deformam elasticamente e a energia de deformação é completamente recuperada quando cessa o estado de tensão e os fluidos ideais fluem, ou seja, se deformam de forma contínua e irreversível, sendo esta deformação também conhecida por escoamento. A energia de deformação se dissipa no seio do fluido, na forma de calor, isto é, não será recuperada ao se retirar o esforço. Portanto, para manter um fluido em regime de escoamento deve-se adicionar energia ao sistema, de forma contínua.

Apenas alguns líquidos de importância técnica ou prática se aproximam dos líquidos com comportamento ideal. A grande maioria dos líquidos apresenta

comportamento reológico que os classifica em uma região entre os sólidos e os líquidos, isto é, são elásticos e viscosos e por isso mesmo podem ser chamados de viscoelásticos.

Desta forma é de extrema importância, nos estudos reológicos, o conhecimento da porção viscosa e elástica do material. Os ensaios dinâmicos não destrutivos consistem em aplicar tensões oscilatórias e pequenas amplitudes, com as tensões suficientemente baixas para não provocar a destruição da estrutura do material.

Este ensaio na área alimentícia tornou-se de grande relevância nos últimos anos. O conhecimento das propriedades elásticas de um fluido sem negligenciar as propriedades viscosas, permite aos desenvolvedores de produtos uma noção mais ampla da estrutura molecular do fluido sendo possível modificar essa estrutura, de forma a adequá-la às exigências de uso. Um exemplo é na preparação do ketchup, cujo produto deve apresentar bom escoamento do frasco, porém o mesmo não pode fluir com muita intensidade; assim, a parte viscosa e elástica do produto deve ser trabalhada.

HAMINIUK et al. (2009) estudaram o comportamento reológico de sistemas pécticos formulados com as pectinas extraídas de polpas de morango, amora-preta e framboesa através de testes reológicos dinâmicos.

Alguns aspectos básicos devem ser considerados quando se trata de reologia de alimentos, pois a sua maioria se compõe de suspensões de sólidos em líquidos (YOO, FIGUEIREDO e RAO, 1994). Isto envolve a determinação e análise da relação entre a tensão cisalhante e o gradiente de velocidade, também chamada grau de deformação ou taxa de cisalhamento uma determinada condição de temperatura e pressão. De modo geral, pode-se classificar os fluidos alimentícios em newtonianos e não-newtonianos (Figura 2.2), sendo o segundo dependente ou independente do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento (RAO, 1996; STEFFE, 1996).

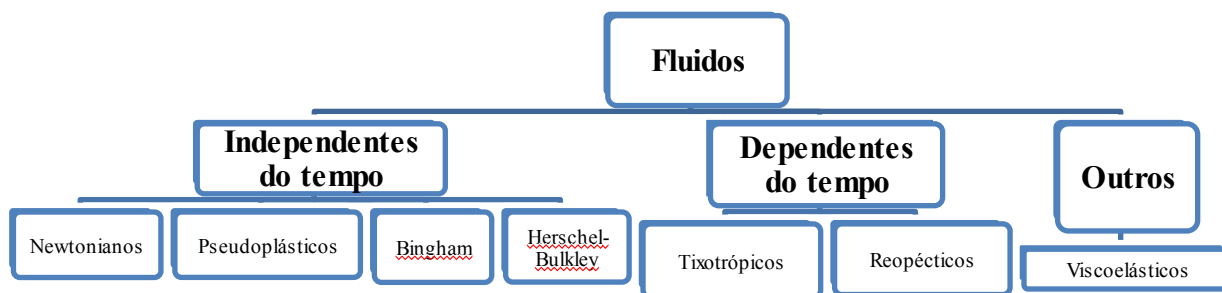


Figura 2.2 - Classificação do comportamento reológico de fluidos alimentícios

É imprescindível do ponto de vista da engenharia, relacionar o comportamento reológico dos fluidos através de modelos reológicos. Diversos modelos foram propostos, em que a maioria procura relacionar a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação; em outros casos, relacionam também a viscosidade. Alguns modelos são considerados clássicos como: Ostwald-de-Waele ou Lei da potência (Eq. 2.1), modelo de Hershel-Bulkley (Eq. 2.2), modelo de Bingham (Eq. 2.3) e modelo de Casson (Eq. 2.4); outros modelos podem ser vistos na Tabela 2.3.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (2.1)$$

$$\tau - \tau_o = k\dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

$$\tau = \tau_o + \eta_p \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

$$\tau^{\frac{1}{2}} = k_{oc} + k_c \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

Em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

k - índice de consistência (Pa.sⁿ)

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

n - índice de comportamento do fluido (adimensional)

τ_o - tensão de cisalhamento inicial (Pa)

η_p - viscosidade aparente de Bingham (Pa.s)

$k_{oc} = \tau_o$ - tensão de cisalhamento inicial (Pa)

k_c - viscosidade plástica de Casson (Pa.s)

Tabela 2.3 - Modelos reológicos para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos independentes do tempo e dependentes do tempo

Independentes do tempo		
Modelo	Equação	nºEq.
Casson modificado	$\tau^{0,5} = \tau_o^{0,5} + k_1 \dot{\gamma}^{n_1}$	2.5
Ellis	$\dot{\gamma} = k_2 \tau + k_3 (\tau)^{n_1}$	2.6
Herschel-Bulkley generalizado	$\tau^{n_1} = \tau_o^{n_1} + k_1 \dot{\gamma}^{n_2}$	2.7
Vocadlo	$\tau = \left(\tau_o^{\frac{1}{n_1}} + k_1 \dot{\gamma} \right)^{n_1}$	2.8
Carreau	$\eta = \eta_\infty + (\eta_o - \eta_\infty) [1 + (k_1 \dot{\gamma}^2)]^{\frac{(n-1)}{2}}$	2.9
Cross	$\eta = \eta_\infty + \frac{(\eta_o - \eta_\infty)}{1 + (k_1 \dot{\gamma}^{n_1})}$	2.10
Dependentes do tempo		
Weltman	$\tau = A - B \ln t$	2.11
Hahn	$\ln(\tau - \tau_e) = P - at$	2.12
Figoni-Shoemaker	$\tau = \tau_e + (\tau_{\max} - \tau_e) e^{(-k_1 t)}$	2.13

Onde: k_1 - índice de consistência (Pa.s^n); $\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1}); n - índice de comportamento do fluido (adimensional)

2.3.1 - Tipos de ensaios reológicos

A realização de ensaios do comportamento do fluido é de fundamental importância, os ensaios são basicamente três: testes estacionários, testes dinâmicos e testes estáticos. No caso de pesquisas de elaboração de produtos é necessária a aplicação dos três testes para que se possa conhecer, de forma mais consistente, o comportamento reológico do produto. Quando se busca relacionar as propriedades reológicas com operações de processo usam-se os ensaios estacionários.

2.3.1.1 - Testes estacionários

Os testes estacionários têm como finalidade caracterizar a resposta instantânea dos materiais a determinada sollicitação. Em geral, a sollicitação consiste numa deformação

uniforme, aplicada a velocidade constante; simultaneamente, é medida a evolução da tensão, sendo a curva tensão versus deformação a informação básica desse tipo de ensaio.

Ensaio reológico que envolvem grandes deformações são tão influentes quanto os ensaios dinâmicos haja vista que proporcionam informações sobre a consistência do alimento durante o consumo e sua resistência a processos, tais como agitação e bombeamento. Os dados obtidos em estado estacionário são úteis na obtenção da curva de escoamento (viscosidade em função da taxa de deformação), permitindo a avaliação da influência de diversos fatores, como temperatura, concentração e presença de tamanho de partícula e suspensão, sobre a viscosidade (SATO, 2005).

Os testes em regime estacionário consistem na aplicação de um gradiente de tensão ou velocidade de corte, unidirecional relativamente à amostra em estudo. Este estudo é utilizado para determinar a viscosidade aparente.

Normalmente, são utilizados viscosímetros rotacionais a uma temperatura fixa expressa em termos de um só valor (*single point*), sendo úteis para fluidos newtonianos; para fluidos não-newtonianos as determinações de um só ponto apenas são indicativas e válidas nas condições experimentais. Na Figura 2.3 são apresentadas esquematicamente duas curvas de escoamento que correspondem a fluidos com comportamento totalmente distinto, mas apresentam valores de viscosidade iguais em um valor de deformação. Caso as determinações sejam realizadas em apenas um ponto em cada fluido conclui-se que os dois possuem a mesma viscosidade (CASTRO, COVAS, DIOGO, 2001).

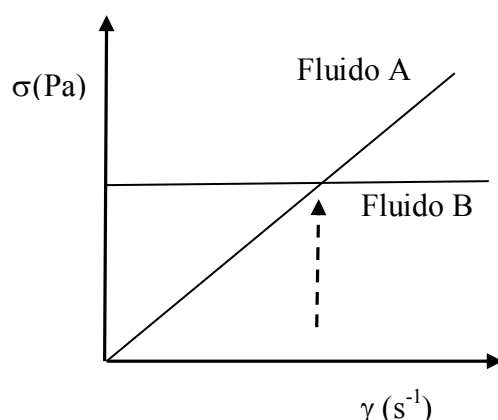


Figura 2.3 - Comportamento reológico de dois fluidos distintos

Em termos práticos deve-se considerar nos ensaios estacionários, a viscosidade na gama de velocidade de deformação para qual o produto irá ser utilizado. O que consiste na

análise de todas as condições de escoamento a que o fluido é sujeito, ou seja, desde as etapas de processamento até suas aplicações práticas. No caso da elaboração de um suco de frutas deve-se analisar o comportamento da polpa e depois do suco adicionado dos seus ingredientes. Na Tabela 2.4 pode-se verificar alguns valores de referência de velocidades de deformação atingidas em algumas aplicações práticas (CASTRO, COVAS, DIOGO, 2001; STEFFE, 1996).

Tabela 2.4 - Níveis de taxas de deformação em diferentes aplicações

Condições	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)
Sedimentação de pós em líquidos	10 ⁻⁶ - 10 ⁻³
Extrusão num tubo	1 - 10 ²
Vazar um frasco	10 - 10 ²
Mastigação e deglutição	10 - 10 ²
Mistura e agitação	10 - 10 ³
Escoamento em tubos	1 - 10 ³

2.3.1.2 - Testes dinâmicos

Diversas técnicas experimentais podem ser utilizadas nos ensaios dinâmicos, entre as quais constam as que recorrem às vibrações livres, às vibrações forçadas e à propagação de pulsos ou de ondas. Esta técnica consiste em testar a amostra de forma não destrutiva, diferente dos testes estacionários nos quais ocorre a destruição da estrutura dos sistemas.

Os ensaios mais aplicados são os chamados ensaios harmônicos. Neste tipo de ensaio é aplicada, à amostra uma tensão ou deformação, que é uma função sinusoidal do tempo com certa amplitude (ϵ_0) e frequência angular (ω), registra-se, então, a deformação ou tensão resultante, mas se for aplicada uma pequena deformação sinusoidal ao material ter-se-á, por exemplo, a Eq. 2.14:

$$\gamma = \gamma_a \cos(\omega t) \quad (2.14)$$

Caso se verifique um comportamento linear no material, ou seja, se a razão entre a deformação e a tensão for independente da amplitude da deformação aplicada na gama de frequência utilizada, a tensão de corte resultante também será função sinusoidal do tempo,

com a mesma frequência, mas com uma diferença (δ) em rad (ângulo de perda ou dissipação) (Eq. 2.15).

$$\tau = \tau_a \cos(\omega t + \delta) \quad (2.15)$$

Onde:

γ_a - amplitude máxima de deformação;

τ_a - amplitude máxima de tensão;

ω - frequência angular ($\omega = 2.\pi.f$), em rad/s;

t - tempo, em s;

δ - ângulo de perda ou dissipação, em rad.

O ângulo de perda ou dissipação (δ) varia entre 0 e $\pi/2$, conforme o comportamento viscoelástico se aproxime mais de um sólido ou de um líquido. Para um sólido elástico linear $\delta = 0$ e para um fluido puramente viscoso, $\delta = \pi/2$.

É comum representar a deformação (Eq. 2.16) ou a tensão (Eq. 2.17) na forma de números complexos:

$$\gamma^* = \gamma_a (\cos[\omega t] + i \sin[\omega t]) \quad (2.16)$$

$$\tau^* = \tau_a (\cos[\omega t + \delta] + i \sin[\omega t + \delta]) \quad (2.17)$$

De onde se deduz o módulo complexo dinâmico (G^*)

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_a}{\gamma_a (\cos \delta + i \sin \delta)} = G' + iG'' \quad (2.18)$$

Onde:

G' - módulo de armazenamento;

G'' - módulo de perda.

Desta forma,

$$G' = \left(\frac{\tau_a}{\gamma_a} \right) \cos \delta \quad (2.19)$$

$$G'' = \left(\frac{\tau_a}{\gamma_a} \right) \sin \delta \quad (2.20)$$

Conclui-se,

$$\tan \frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (2.21)$$

A $\tan \delta$ (tangente de dissipação) traduz, assim, a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada.

De forma análoga é possível definir a viscosidade complexa η^* , em Pa.s,

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (2.22)$$

Nesta expressão a viscosidade dinâmica (η' em Pa.s) e a componente fora de fase da viscosidade complexa (η'' em Pa.s) podem ser definidas, respectivamente, por:

$$\eta' = \left(\frac{\tau_a}{\gamma_a \omega} \right) \sin \delta = \frac{G'}{\omega} \quad (2.23)$$

$$\eta'' = \left(\frac{\tau_a}{\gamma_a \omega} \right) \cos \delta = \frac{G''}{\omega} \quad (2.24)$$

Utiliza-se varrer a tensão com a finalidade de se determinar o intervalo de viscoelasticidade linear, ou seja, a região onde G' e G'' se mantêm constantes à medida que a amplitude da tensão ou deformação é aumentada, para dada frequência. Pretende-se através desse teste, determinar a máxima tensão ou deformação que é possível aplicar ao material sem que ocorra ruptura da estrutura interna do material.

Quando o comportamento viscoelástico é descrito pela variação de G' e G'' com a frequência (varrer a frequência), obtém-se uma curva vulgarmente designada por espectro mecânico, da qual se pode tirar importantes conclusões sobre a estrutura dos materiais. Se houver existirem dados para um intervalo alargado de valores de frequência o comportamento mais comum está esquematizado na Figura 2.4:

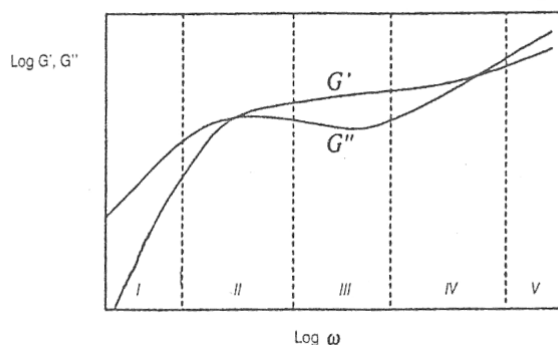


Figura 2.4 - Espectro mecânico de materiais viscoelásticos (Fonte: CASTRO, 2003)

Segundo CASTRO (2003) pode-se observar o espectro apresentado com cinco regiões:

Região I – Região viscosa ou terminal, nesta zona o módulo de dissipação predomina em frequências suficientes baixas G'' varia linearmente com o aumento da frequência, enquanto G' é quadrático. Todos os materiais exibem esta região, inclusive os sólidos, mas para esses últimos os valores de frequência observados nesta região são muito baixos, de modo que os instrumentos dinâmicos mais vulgarmente utilizados, não conseguem detectar esta parte da curva;

Região II – Região de transição: ocorre a transição dos módulos a dada frequência;

Região III – Região “plateau”: nesta região o comportamento elástico é dominante mantendo-se G' praticamente independente da frequência e superior a G'' ; este último diminui até um mínimo, antes de aumentar novamente;

Região IV – Região “leathery”: devido à relaxação a elevadas frequências e mecanismos de dissipação, esta zona o valor de G'' aumenta novamente e de forma mais acentuada que G' e é observada uma nova frequência de transição dos módulos;

Região V – Região vítrea: na qual G'' predomina de novo e continua a aumentar de forma mais acentuada que G' .

2.3.1.3 - Testes estacionários

Enquanto nos testes dinâmicos a tensão aplicada varia como uma onda senoidal, nos testes estáticos ou ensaios de fluência-recuperação, a amostra é submetida a uma tensão constante durante um período prolongado, permitindo a análise dos elementos estruturais com tempos de resposta mais prolongados.

Nesses ensaios é aplicada, instantaneamente, a amostra em estudo (Figura 2.5) uma tensão constante durante um período de tempo S , período durante o qual a deformação sofrida pela amostra é registrada (curva de fluência). Ao tempo S , a tensão é instantaneamente removida mas a variação da deformação continua a ser registrada (curva de recuperação). Os resultados são analisados em termos da susceptibilidade (J em Pa^{-1}), definida como a razão entre a deformação resultante e a tensão constante aplicada (τ_c) (Eq. 2.25).

$$j(t, \tau_1 c) = \gamma / \tau_1 c \quad (2.25)$$

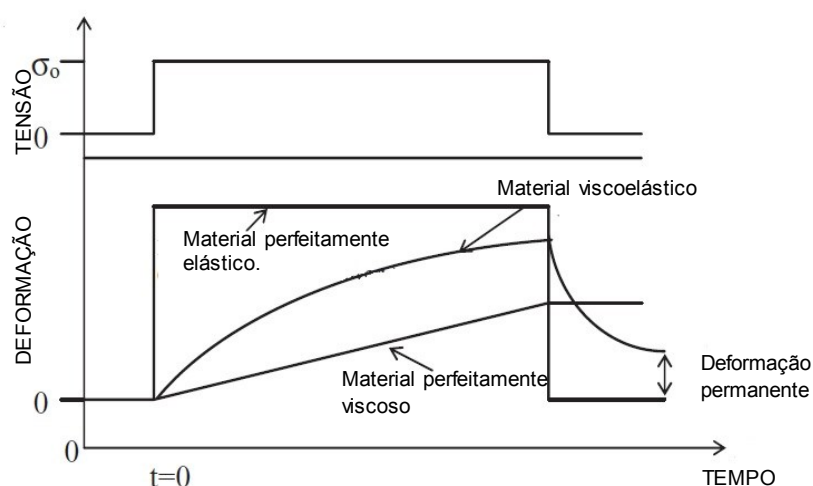


Figura 2.5 - Curvas de fluência e recuperação de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos, observadas em resposta a uma tensão aplicada ou deformação.

2.4- Estudos reológicos em derivados de frutas

Devido à complexidade dos processos que envolvem a indústria de alimentos, em particular o processamento de frutas, busca-se cada vez mais o conhecimento do comportamento destes materiais. Assim, os trabalhos na área de reologia se têm empenhado, nos últimos anos, em analisar ao máximo esses comportamentos, trabalhos que não apenas estudam os estados estacionário e dinâmico mas estudam as características tixotrópicas presentes em alguns materiais. Esses estudos são de grande conceitos, pois influenciam diretamente na viscosidade, que é um parâmetro importante em processos.

KECHINSKI et al. (2011), analisaram a influência da adição de goma xantana e frutose no comportamento reológico da polpa de mirtilo (*Vaccinium ashei*), e verificaram que a mesma apresenta comportamento pseudoplástico. O modelo de Casson foi o que

melhor representou o comportamento da polpa de mirtilo. Os autores observaram, também, que a adição de goma xantana mostrou-se determinante no comportamento de fluxo (n) enquanto a frutose apresentou efeito sobre a tixotropia não influenciando a viscosidade.

O comportamento reológico de suco de mandarin concentrado foi estudado por FALGUERA et al. (2010), que também estudaram a tixotropia e a viscoelasticidade do suco a baixas temperaturas, entre -12 a 6 °C e verificaram que o suco apresentou comportamento tixotrópico, passível de ser descrito pelos modelos de Walteman, Hahn e Figoni-Shoemaker. O modelo da lei da potência foi utilizado para determinar o índice de comportamento de fluxo (n) que apresentou diminuição com aumento da temperatura enquanto o índice de consistência diminuiu com o aumento da temperatura. O estudo da resposta viscoelástica do suco indicou predominância da característica viscosa sobre a elástica.

HAMINIUK et al. (2009) estudaram o comportamento reológico de sistemas pécticos formulados com pectinas extraídas de morango, amora-preta e framboesa e verificaram que os sistemas pécticos das polpas de frutas vermelhas apresentam caráter de gel forte, sendo o gel de morango caracterizado como o mais forte. Este trabalho foi realizado através de testes dinâmicos

VANDRESEN et al. (2009) constataram que o modelo de Newton descreveu, de forma satisfatória, o comportamento reológico do suco de cenoura não pasteurizado enquanto o suco pasteurizado apresentou um comportamento pseudoplástico e o modelo de Ostwald-de-Waelle foi o que melhor representou este comportamento. Os autores observaram, ainda, aumento da viscosidade do suco pasteurizado em relação ao não pasteurizado.

A reologia do suco de laranja concentrado foi estudada de forma extensiva e apresentou comportamento pseudoplástico característico. Desta forma, FALGUERA e IBARZ (2010), propuseram um modelo reológico que descreveu o comportamento desse suco; os autores afirmaram que o modelo proposto descreveu com maior precisão os parâmetros reológicos do que o modelo de Herschel-Bulkley, usualmente utilizado para descrever tais sistemas.

As propriedades reológicas de sucos de frutas variam conforme a variedade da fruta. DAK, VERMA, JAAFFREY (2007), avaliaram o comportamento reológico de suco de manga da variedade Kesar em função da temperatura e concentração de sólidos solúveis e observaram que para todas as concentrações estudadas, o aumento da taxa de deformação a viscosidade aparente diminuiu.

O modelo de Herschel-Bulkley tem sido muito utilizado para descrever o comportamento reológico de sucos de fruta. AKBULUT, COKLAR, OZEN (2008) utilizaram, estudando o comportamento de suco de *Juniperus drupácea* fruta típica da Turquia modelo de Herschel-Bulkley para determinar os parâmetros reológicos e verificaram que o índice de consistência (k) diminui com o aumento da temperatura e a viscosidade aparente também diminui com o aumento da temperatura.

A goma xantana é um polissacarídeo de elevado interesse industrial, sobretudo para as indústria de alimentos, pois apresenta estabilidade em ampla faixa de temperatura (10 a 90 °C) e a viscosidade é pouco afetada na presença de sais. Após a esterilização (120 °C/ 30 min) de produtos alimentícios contendo diferentes gomas apenas 10% da viscosidade são perdidas em produtos que contêm a goma xantana, redução inferior a observada nos produtos que contêm outros hidrocoloides, como a goma guar, alginato e carboximetilcelulose (LUVIELMO e SCAMPARINI, 2009).

MOTHÉ e CORREIA (2002) analisaram o comportamento reológico de *blends* de gomas de cajueiro e goma xantana em sucos. e verificaram que com o aumento da taxa de deformação a polpa sem adição de goma apresentou o menor valor de viscosidade enquanto as polpas em que a goma de cajueiro foi adicionada, sofreram um pequeno aumento na viscosidade. Nas amostras em que foi adicionada a goma xantana, foram registrados os maiores valores de viscosidade e maior pseudoplasticidade. As amostras com os *blends* apresentaram valores de viscosidade um pouco maiores em relação às amostras contendo somente goma xantana.

Na indústria de suco de frutas pronto para beber, há o problema: é a separação de fase do suco processado cujo consumidor pode ser levado a pensar que foi adicionada, ao produto, água em excesso; desta forma, deve-se buscar alternativas para minimizar o problema. GODOY, ANTUNES, ZONTA (1998) estudaram a estabilidade de néctar de goiaba com adição de goma xantana, carragena e amido ceroso e verificaram que a goma xantana a 0,175% foi o tratamento com maior eficiência na estabilidade do néctar pois permitiu a suspensão de 99% da polpa no período de 15 semanas. As amostras com goma xantana foram as que apresentaram o maior aumento da viscosidade.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1-Matérias-primas

3.1.1 - Polpa de cacau

A polpa de cacau integral (*Theobroma cacao*, L.) congelada foi obtida junto à empresa Brasfrut frutos do Brasil LTDA, localizada na cidade de Feira de Santana, Bahia, garantindo-se a procedência da polpa. A polpa foi estocada em freezer a temperatura de – 20 °C.

3.1.2 - Néctar de cacau

O néctar de cacau foi elaborado a partir da polpa de cacau integral congelada. Como não existe uma instrução normativa específica para o néctar de cacau, elaborou-se, então, um néctar composto por 30% (m/m) de polpa de cacau e água; em seguida, adicionou-se açúcar a esta mistura, até atingir o teor de sólidos solúveis totais de 14 °Brix.

3.1.3 - Biopolímeros

Os biopolímeros utilizados nas formulações das amostras foram: goma xantana (CPKelco Brasil S/A), goma guar (Plury Química Ltda.) e goma locusta (LBG) (Viscogum™ LBG, Cargill). Todas estavam na forma em pó comercial e foram utilizados com a finalidade de se aproximar das condições dos processos nas indústrias alimentícias.

3.2 - Preparo das amostras

As análises reológicas da polpa de cacau integral e polpa de cacau adicionada com gomas xantana e guar foram realizadas no Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

As medidas reológicas do néctar de cacau adicionado às gomas xantana, guar e locusta, foram realizadas na Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade do Algarve, Faro, Portugal.

3.2.1 – Polpas e néctares de cacau

Inicialmente, foram produzidas seis diferentes amostras com a polpa de cacau integral adicionando-se-lhes diferentes concentrações (0,3; 0,7 e 1,0% em massa de goma/massa de polpa) da goma guar e da goma xantana, sob agitação; também foi avaliada a polpa de cacau sem aditivos para o controle (polpa de cacau integral); as polpas com aditivos e a polpa integral foram acondicionadas em embalagens plásticas de polietileno de baixa densidade e estocadas a -20 °C, em freezer. Na Tabela 3.1 tem-se a codificação das amostras utilizadas nos experimentos com a polpa integral.

Tabela 3.1 - Tabela de codificação das amostras de polpa de cacau integral adicionadas com goma xantana e goma guar

Amostras	Código	Composição
Amostra 1	CC	Polpa de cacau integral
Amostra 2	GX03	Polpa de cacau integral + 0,3% goma xantana
Amostra 3	GX07	Polpa de cacau integral + 0,7% goma xantana
Amostra 4	GX1	Polpa de cacau integral + 1,0% goma xantana
Amostra 5	GG03	Polpa de cacau integral + 0,3% goma guar
Amostra 6	GG07	Polpa de cacau integral + 0,7% goma guar
Amostra 7	GG1	Polpa de cacau integral + 1,0% goma guar

Para o néctar elaborado conforme o item 3.1.2 foram adicionadas as gomas xantana (GX), goma guar (GG) e goma locusta (LBG) em diferentes concentrações, de acordo com o planejamento de mistura de três componentes (gomas) (Tabela 3.2) correspondendo, no total, a dez formulações.

Tabela 3.2 – Formulações de néctar de cacau com adição das diferentes concentrações das gomas xantana, guar e locusta

Formulações	Xantana (%)	Guar (%)	Locusta (%)
A	0,5	0	0
B	0	0,5	0
C	0	0	0,50
D	0,25	0,25	0
E	0	0,25	0,25
F	0,25	0	0,25
G	0,17	0,17	0,17
H	0,33	0,08	0,08
I	0,08	0,33	0,08
J	0,08	0,08	0,33

A Figura 3.1 apresenta as etapas da metodologia empregada neste estudo para os procedimentos de preparo e realização das análises reológicas.

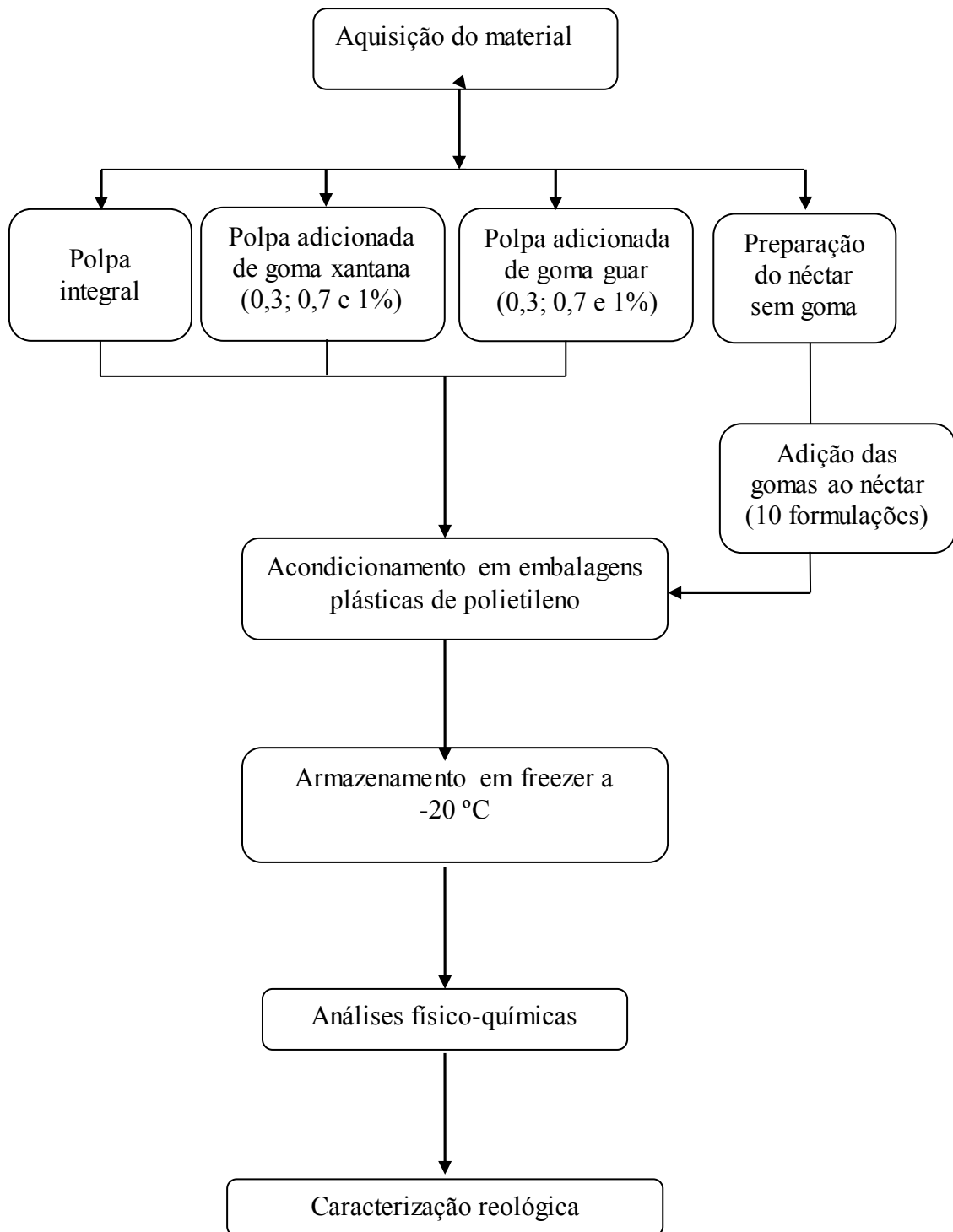


Figura 3.1—Etapas de preparo e análise das amostras

3.3 - Análises físico-químicas

3.3.1- Teor de sólidos solúveis totais (°Brix)

Os sólidos solúveis totais (°Brix) foram determinados através da leitura direta em refratômetro (IAL, 2008).

3.3.2 - pH

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico. A metodologia se baseia na determinação da concentração hidrogeniônica (pH) com leitura direta em potenciômetro, como descrito em IAL (2008).

3.4 - Medidas reológicas da polpa de cacau adicionada com gomas xantana e guar

3.4.1 - Regime estacionário

As análises reológicas da polpa de cacau integral e das polpas adicionadas com gomas xantana e guar (Tabela 3.1) em regime estacionário foram, realizadas em triplicata utilizando-se reômetro (TA instruments AR 2000, New Castle, Reino Unido) e sensor tipo cone-placa (C-60/2° Ti). Um sistema “peltier” instalado na placa inferior foi utilizado para ajustar a temperatura das amostras na faixa de temperatura de 10 a 50 °C. Este reômetro foi conectado a um microcomputador para a aquisição dos dados. O tempo de cada determinação experimental foi de 4 minutos obtendo-se 100 pontos de deformação dentre os quais cinquenta em escala ascendente ($0-300\text{ s}^{-1}$) e cinquenta em escala descendente ($300-0\text{ s}^{-1}$); apenas os dados descendentes foram considerados na análise dos dados.

3.4.2 - Regime dinâmico

As análises reológicas da polpa de cacau integral e das polpas adicionadas com gomas xantana e guar (Tabela 3.1) em regime dinâmico foram realizadas em reômetro (TA instruments AR 2000, New Castle, Reino Unido), na temperatura de 30 °C; para as análises dos espectros mecânicos (módulo de armazenamento G' e o módulo de perda G'' em função da frequência) foi realizada uma varredura de tensão na faixa de 0,01 a 100 Pa com frequência de 1 Hz com o objetivo de determinar a região viscoelástica linear das polpas.

3.5 - Medidas reológicas do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e locusta

3.5.1 - Regime estacionário

As análises reológicas dos néctares de cacau adicionados com gomas xantana, guar e locusta em diferentes concentrações no estado estacionário, foram realizadas em um viscosímetro (Brookfield DV-II+, Massachusetts, EUA), com adaptador para pequena quantidade de amostra utilizando-se o *spindle* SC4-34. Um banho termostático Brookfield TC-500 com precisão de 0,1 °C foi utilizado para ajustar a temperatura das amostras na faixa de temperatura de 20 a 60 °C. As leituras no viscosímetro foram realizadas variando-se a velocidade de rotação de 0,5 a 100 rpm com dez pontos, permanecendo durante 30 segundos em cada velocidade com controle de temperatura; para cada velocidade de rotação selecionada foram determinadas a viscosidade aparente, a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento correspondente; as medidas foram realizadas nas temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60 °C e as leituras feitas em triplicata utilizando-se, em cada medida, uma nova amostra.

3.5.2 - Regime dinâmico

As análises reológicas dos néctares de cacau adicionados com gomas xantana, guar e locusta em diferentes concentrações em regime dinâmico, foram realizadas no reômetro (Bohlin Advanced Instruments, Gemini, Reino Unido) com a utilização de sensor tipo cone-placa (40°/40 mm). Os experimentos foram realizados a 20, 30, 40, 50 e 60 °C com a adição de misturas de gomas aos néctares, em concentrações que variaram de 0 a 0,5% m/m, de acordo com o planejamento experimental (Tabela 3.2). Para as análises dos espectros mecânicos (módulos G' e G'' em função da frequência) foi realizada uma varredura de tensão na faixa de 0,01 a 100 Pa a frequência de 1Hz com o objetivo de determinar a região viscoelástica linear das polpas.

3.6 – Modelos reológicos

Para as polpas de cacau integral e adicionadas com gomas xantana e guar, assim como os néctares de cacau adicionados com gomas xantana, guar e locusta, os dados experimentais de tensão de cisalhamento e a taxa de deformação obtidos no reômetro e no

viscosímetro, foram ajustados com modelos reológicos de Ostwald-de-Waelle (Eq. 2.1) e Casson (Eq. 2.4).

O efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente das polpas e dos néctares foi avaliado através de uma equação do tipo Arrhenius (Eq. 3.1).

$$\eta_{ap} = \eta_o e^{\left(\frac{E_a}{R.T}\right)} \quad (3.1)$$

onde:

η_{ap} - a viscosidade aparente (Pa.s)

E_a - energia de ativação (J/mol.K)

R - constante universal dos gases (8.314 J/mol.K)

T - temperatura absoluta (K)

B - constante empírica

De acordo com MARCOTTE, HOSHAHILI e RAMASWAMY (2001) o efeito da concentração das gomas xantana e guar sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau foi descrito por uma equação do tipo exponencial (Eq. 3.2) e do tipo da lei da potência (Eq. 3.3).

$$\eta_{ap} = a_1 e^{b_1.C} \quad (3.2)$$

$$\eta_{ap} = a_2 C^{b_2} \quad (3.3)$$

Onde:

a_1 , a_2 , b_1 e b_2 - são constantes empíricas;

C - concentração da goma (%).

Com o intuito de quantificar a força do gel das amostras, foi utilizada a equação da lei da potência (Eq. 3.4) conforme sugerido por alguns autores (AUGUSTO, CRISTIANINI, IBARZ, 2012; AUGUSTO et al., 2011, RAO, 2007).

$$G' = a\omega^b \quad (3.4)$$

onde:

G' - módulo de armazenamento;

a e b - constantes empíricas do modelo obtidas através de uma regressão linear de $\log(\omega)$ em função de $\log(G')$;

ω - frequência (Hz).

Para quantificar a dependência do tempo nas polpas de cacau integral e adicionada com gomas xantana e guar, tal como nos néctares de cacau aditivados com gomas xantana, guar e locusta para as taxas de deformação de 50 e 100 s^{-1} , foram testados três modelos: o modelo de Weltman (Eq. 2.11), o modelo de Hahn (Eq. 2.12) e modelo de Figoni e Shoemaker (Eq. 2.13).

Os valores de J_{max} e J_{min} das curvas de fluência (*creep*) e recuperação (*recovery*) foram, respectivamente, utilizados para quantificar o percentual de elasticidade das amostras segundo a Equação 3.5 (HERRANZ et al., 2012).

$$E (\%) = \left(\frac{J_{max} - J_{min}}{J_{max}} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Em que:

E – elasticidade (%)

J_{max} - fluência máxima

J_{min} – recuperação máxima

Os valores de compliança “J(t)” da curva de fluência podem ser utilizados para analisar a força do gel formado. Considerando $J(t) = G(t)$ e através do ajuste linear de $\log J(t)$ versus $\log G(t)$, quando o coeficiente angular da reta for muito maior que a unidade poder-se-á aplicar a equação 3.6 para o cálculo da força do gel (HERRANZ et al., 2013).

$$G(t) = St^{-n_1} \quad (3.6)$$

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos por regressão não linear (Quasi-Newton) utilizando-se o Software Origin[®] versão 5.0. Em todas as modelagens foram determinados e analisados parâmetros de ajustes como o coeficiente de determinação (R^2) e qui-quadrado (χ^2) (Equação 3.7):

$$\chi^2 = \sum (y_{obs} - y_{pre})^2 \quad (3.7)$$

onde:

χ^2 - teste do qui-quadrado

y_{obs} - valor experimental

y_{pred} - valor previsto pelo modelo

Quanto maior for o valor de χ^2 maior também será a discrepância entre os valores observados e os esperados; portanto, o modelo que melhor se ajusta é aquele com altos valores de R^2 e baixos valores de χ^2 .

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análises físico-químicas

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados das determinações de pH e sólidos solúveis totais ($^{\circ}$ Brix) realizadas nas amostras de polpa de cacau integral e no néctar de cacau. Observa-se, para a polpa de cacau integral, que o pH está dentro do padrão de Identidade e Qualidade, de acordo com a Instrução Normativa nº 01, de 7 de janeiro de 2000 do Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (BRASIL, 2000), com no mínimo 3,40. O teor de sólidos solúveis totais (SST) foi inferior ao valor mínimo para a polpa de cacau congelada que é de 14,00 $^{\circ}$ Brix (BRASIL, 2000). Este valor inferior de SST pode ter sido em razão do congelamento da polpa pois pode ter ocorrido incorporação de ar permitindo a criação de cristais de gelo e no descongelamento ter provocado a diluição da polpa.

Em relação ao néctar de cacau, não existe um Padrão de Identidade e Qualidade específico para este produto. MORAES et al. (2007) obtiveram, estudando néctar de mirtilo (*Vaccinium ashei* Reade), valores de pH de 3,03 e sólidos solúveis totais de 11 $^{\circ}$ Brix, sendo próximos aos valores encontrados.

Tabela 4.1 – Valores médios de pH e sólidos solúveis totais da polpa de cacau integral e do néctar de cacau

Polpa de cacau integral	
pH	3,52
Sólidos solúveis totais	12,00 $^{\circ}$ Brix
Néctar de cacau	
pH	3,77
Sólidos solúveis totais	14,00 $^{\circ}$ Brix

4.2 - Ensaios em estado estacionário da polpa de cacau integral e com gomas xantana e guar

Nas Figuras 4.1 a 4.7 se encontram os reogramas para a polpa de cacau integral e para as polpas adicionadas com goma xantana e goma guar com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 $^{\circ}$ C. Todas as amostras

apresentaram curvas com comportamento típico de um fluido não-newtoniano com caráter pseudoplástico, ou seja, com o aumento da tensão de cisalhamento a viscosidade diminui. Produtos hortícolas e de frutas, como maçã, polpas de banana e sucos de frutas concentrados, são bons exemplos de sistemas pseudoplásticos em alimentos (SAHIN e SUMNU, 2006). Este comportamento em polpas de frutas pode ser atribuído às complexas interações entre os açúcares, substâncias pécnicas, sólidos suspensos, proteínas, taninos, metais e adição de hidrocoloides (FERREIRA et al., 2002).

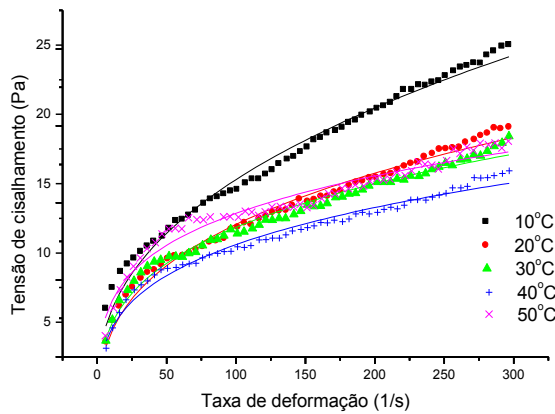


Figura 4.1 - Reograma da polpa de cacau integral com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle

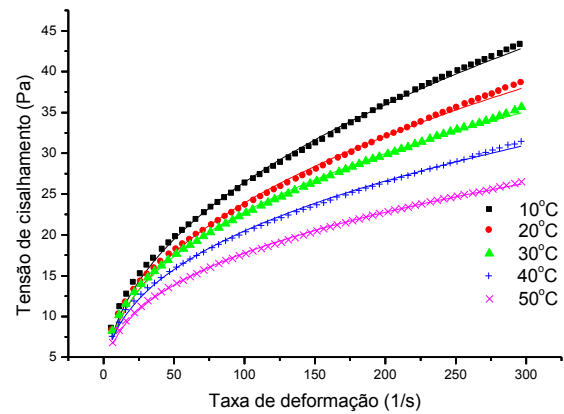


Figura 4.2 - Reograma da polpa de cacau integral com 0,3% de xantana com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle

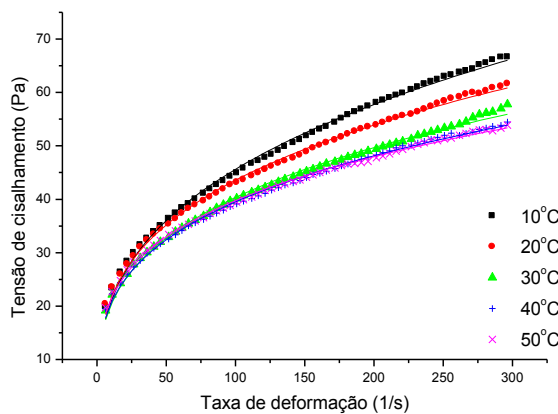


Figura 4.3 - Reograma da polpa de cacau integral com 0,7% de xantana com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle

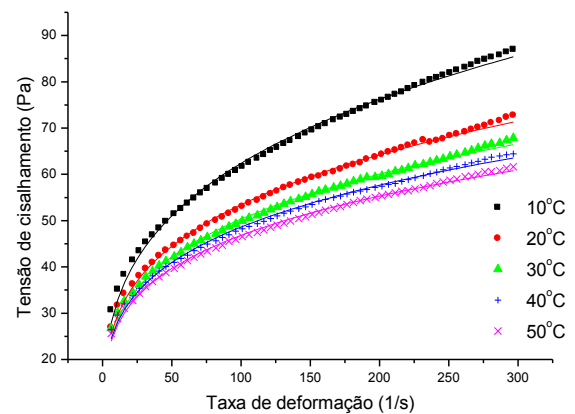


Figura 4.4 - Reograma da polpa de cacau integral com 1,0% de xantana com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle

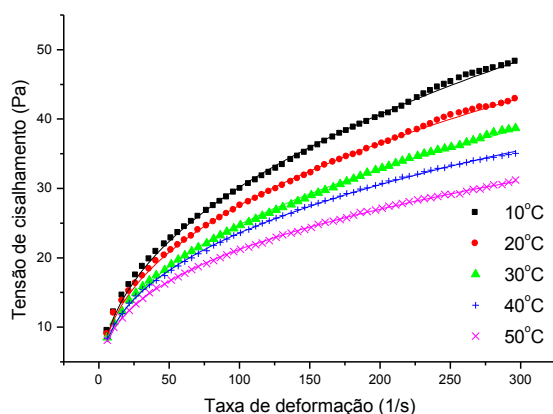


Figura 4.5 - Reograma da polpa de cacau integral com 0,3% de guar com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle

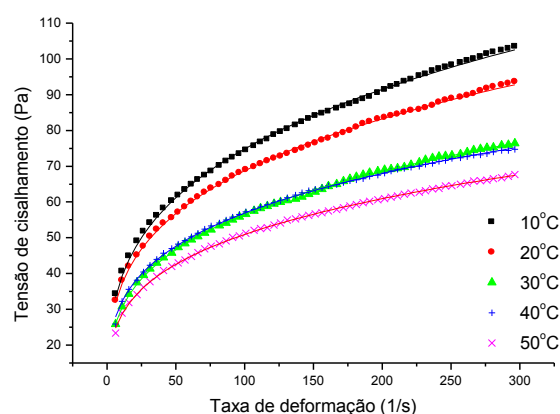


Figura 4.6 - Reograma da polpa de cacau integral com 0,7% de guar com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle

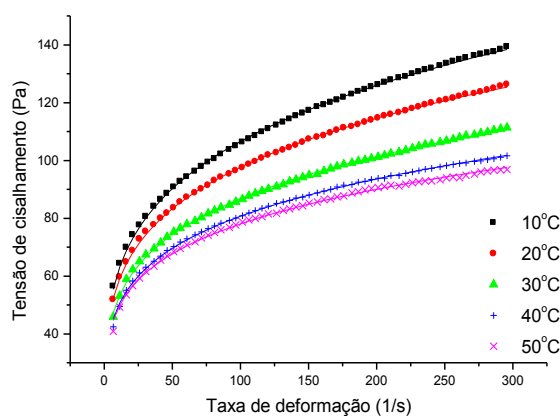


Figura 4.7 - Reograma da polpa de cacau integral com 1,0% de guar com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle

O comportamento pseudoplástico é relatado por diversos autores em estudos com polpa e suco de frutas, como VIDAL et al. (2006) em polpa de manga centrifugada, ASSIS et al. (2006) em suco de cajá, MASSA et al. (2010) em polpa de pêssgo e PEREIRA et al. (2008) em polpa de umbu.

Na Tabela 4.2 se apresentam os valores dos parâmetros reológicos e estatísticos obtidos para a polpa de cacau integral e a polpa adicionada com goma xantana e guar, nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C, com ajustes pelo modelo de Ostwald-de-Waelle.

Tabela 4.2 - Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waelle para as amostras de polpa de cacau integral e polpa de cacau integral adicionada com gomas xantana e guar

Amostra	Parâmetro	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
CC	k (Pa s ⁿ)	2,2064	3,1801	3,7499	3,7446	5,0554
	n	0,4204	0,3156	0,2767	0,2581	0,2261
	χ^2	0,3645	0,1777	0,1819	0,1401	0,3316
	R^2	0,9858	0,9850	0,9900	0,9792	0,9558
GX03	k (Pa s ⁿ)	3,4264	3,3781	3,7235	3,6009	3,4121
	n	0,4437	0,4249	0,3934	0,3774	0,3582
	χ^2	0,1622	0,1805	0,0734	0,0656	0,0153
	R^2	0,9981	0,9972	0,9986	0,9983	0,9994
GX07	k (Pa s ⁿ)	9,4993	10,528	10,1148	10,5634	11,4151
	n	0,3407	0,3083	0,3004	0,2863	0,2709
	χ^2	0,5306	0,2921	0,3808	0,1972	0,1637
	R^2	0,9965	0,9974	0,9959	0,9976	0,9978
GX1	k (Pa s ⁿ)	16,4854	15,7004	15,4642	15,4733	15,4419
	n	0,2889	0,2658	0,2561	0,2483	0,2407
	χ^2	0,3462	0,3676	0,3328	0,2748	0,2067
	R^2	0,9959	0,9972	0,9969	0,9971	0,9975
GG03	k (Pa s ⁿ)	4,1320	4,2326	3,8461	4,2041	4,1974
	n	0,4317	0,4066	0,4045	0,3742	0,3513
	χ^2	0,1336	0,0692	0,0698	0,0163	0,0105
	R^2	0,9987	0,9991	0,9989	0,9996	0,9997
GG07	k (Pa s ⁿ)	19,6851	19,2424	15,7865	17,5071	15,4151
	n	0,2899	0,2765	0,2771	0,2560	0,2594
	χ^2	0,3936	0,1551	0,1002	0,0848	0,04051
	R^2	0,9987	0,9993	0,9994	0,9994	0,9996
GG1	k (Pa s ⁿ)	35,1415	33,9174	30,9822	30,2688	30,2595
	n	0,2409	0,2297	0,2236	0,2129	0,2057
	χ^2	0,2776	0,1508	0,1427	0,1050	0,2842
	R^2	0,9993	0,9995	0,9994	0,9994	0,9984

O comportamento reológico da polpa de cacau integral adicionada com gomas xantana e guar, pode ser descrito satisfatoriamente pelo modelo de Ostwald-de-Waelle com valores de R^2 (0,9558 a 0,9997) e χ^2 (de 0,3936 a 0,0105). Este modelo apresenta dois parâmetros importantes para serem analisados no estudo do comportamento de fluxo de polpas e derivados de frutas: o índice de consistência (k) e o índice de comportamento do fluido (n).

Este modelo foi utilizado por FALGUERA et al. (2010) no estudo do suco concentrado de tangerina, no comportamento de polpa de goiaba (ANDRADE et al., 2009b) e em polpa de araçá integral (HAMINIUK, 2005). Estudos com soluções de gomas utilizadas em alimentos demonstraram que o modelo de Ostwald-de-Waelle pode ser utilizado de modo satisfatório para descrever o comportamento reológico desses sistemas. (KECHINSKI et al., 2011; KAYACIER e DOGAN, 2006; MANDALA, SAVVAS, KOSTAROPOULOS, 2004; MARCOTTE et al., 2001). OLIVEIRA, ROSSI, BARROS (2012) sugerem que a comparação entre diferentes trabalhos deve ser considerada cuidadosamente devido às características específicas de cada material e às condições das análises. As comparações são importantes como instrumento para identificar materiais com características aproximadas; neste caso, as polpas de frutas, são importantes para a adequação de equipamentos que atendam à maior gama de produtos a ser processados.

O índice de comportamento do fluido (n) para as polpas de cacau integral e adicionadas com gomas xantana e guar, variou entre 0,2057 a 0,4437, comprovando a característica pseudoplástica ($n < 1$) de todas as amostras e em todas as temperaturas, conforme também possa ser observado nos reogramas (Figuras 4.1 a 4.7). Esses valores do índice de comportamento estão na mesma faixa reportada na literatura para a polpa de pitanga (LOPES et al., 2013) e polpa de caju (SILVA et al., 2012b). O aumento da temperatura acarretou tendência de decréscimo no valor de n nas diferentes amostras, sendo a maior redução ocorrida na amostra CC de 46,2% (0,4204 para 0,2261, de 20 para 50 °C). A menor redução foi da amostra GG07 de 10,5% (0,2899 para 0,2594, de 20 para 50 °C). Comportamento contrário é citado por KROKIDA, MAROULIS e SARAVACOS (2001) em que o índice de comportamento do fluido (n) é ligeiramente afetado pela temperatura sofrendo pequeno aumento em altas temperaturas.

Para a temperatura de 10 °C observou-se pouca variação no valor de n com a adição de 0,3% de goma na amostras GX03 (0,4437) e GG03 (0,4317) em relação à polpa de cacau sem goma CC (0,4204). O aumento da concentração de goma na polpa de cacau

acarreta decréscimo no índice de comportamento do fluido (n); conseqüentemente o sistema se torna mais pseudoplástico. Para as amostras com goma xantana este decréscimo segue $GX03 (0,4437) > GX07 (0,3407) > GX1 (0,2889)$, enquanto nas amostras com gomas guar $GG03 (0,4317) > GG07 (0,2899) > GG1 (0,2409)$ na temperatura de 10 °C. Comportamento semelhante foi verificado por KIM, DO-DAN e YOO (2010) em que o comportamento reológico de pasta de amido de batata doce adicionado com gomas xantana, guar e LBG, nas proporções de 0,3 e 0,6% p/p, constatou decréscimo no índice de comportamento (n), determinado com o modelo de Ostwald-de-Waelle, com o aumento da concentração de goma, com os valores de (n) para as amostras com goma guar 0,36 (0,3%) e 0,32 (0,6%), enquanto as amostras com xantana 0,31 (0,3%) e 0,25 (0,6%), demonstraram a influência da concentração de goma na pseudoplasticidade do sistema.

Os valores de índice de consistência (k) das diferentes amostras variaram entre 35,1415 e 2,2064. As amostras com goma não apresentaram comportamento padrão de k com o aumento da temperatura. FERREIRA (2008) constatou, estudando o comportamento reológico de polpa de cupuaçu adicionada com gomas xantana e guar constataram tendência de redução de k com o aumento da temperatura; AUGUSTO et al. (2011) observaram, estudando as propriedades reológicas de suco de pêsego adicionado com fibras dietéticas, um aumento do índice de consistência com a adição de fibras com valores para k de 0,002 (sem adição de fibras) e 28,3 (com 12,5% de fibras) na temperatura de 20 °C.

Constatou-se que a adição de gomas na polpa de cacau integral provocou tendência de aumento nos valores de (k) praticamente em todas as amostras, exceto GX03. Gomas são usualmente usadas em alimentos como agentes espessantes e gelificantes; a adição desses hidrocoloides em baixa concentração pode provocar melhoria nas funções e propriedades do produto, tais como textura, encapsulamento de aromas e ajuste da viscosidade acarretando mudanças nas propriedades reológicas (CHENLO, MOREIRA, SILVA, 2010). O índice de consistência (k) das amostras com goma, aumentou com acréscimo da concentração de gomas para as amostras com xantana $GX03 (3,4264) < GX07 (9,4993) < GX1 (16,4854)$ e para as amostras com goma guar $(4,1320) < GG07 (19,6851) < GG1 (35,1415)$ em todas as temperaturas. KIM, DO-DAN e YOO (2010) reportam comportamento semelhante para valores de k em amostras com xantana 11,3 (0,3%) e 16,8 (0,6%), nas amostras com goma guar, 14,5 (0,3%) e 31,6 (0,6%) na temperatura de 25 °C. O aumento da concentração de goma xantana ou guar na polpa de

cacau integral apresentou um aumento no índice de consistência (k) do produto, sendo que as amostras com goma guar e com o mesmo percentual de goma e na mesma temperatura, apresentaram os maiores valores, o que pode ser explicado pela grande capacidade de hidratante e espessante da goma guar em relação à xantana.

Na Tabela 4.3 tem-se os parâmetros do modelo reológico de Casson ajustados às diferentes amostras de polpas de cacau integral e polpa com adição de diferentes concentrações goma guar e xantana. Observam-se valores elevados do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,9156$) e baixos valores de qui-quadrado ($\chi^2 < 0,0320$).

Diversos autores utilizaram este modelo para estimar o comportamento reológico de polpas e sucos, como o de groselha (*Physalis peruviana*) tratada com enzima pectinase (SHAROBA e RAMADAN, 2011), polpa de repolho (GONG et al., 2010), suco de laranja concentrado (KESHANI, CHUAH e RUSSLY, 2012) e misturas de polpa de manga e suco de laranja (BRANCO e GASPARETTO, 2003).

A tensão inicial (k_{oc}) se acha na faixa de 7,5807 a 2,5604 Pa. Para a viscosidade plástica de Casson (k_c) foram obtidos valores entre 0,2572 a 0,0892 Pa.sⁿ. A adição de goma xantana e guar acarreta tendência de aumento em k_{oc} da polpa de cacau integral. Quanto ao aumento da concentração das gomas os valores de k_{oc} aumentam, porém os valores de k_c alteram pouco. Verifica-se que a maior concentração de goma guar implicou no maior valor de k_{oc} (7,5807 Pa), ou seja, altas concentrações de goma xantana implicam em maior força necessária para iniciar o escoamento da polpa de fruta porém como a viscosidade plástica de Casson (k_c) variou pouco entre as duas gomas com o aumento da concentração, pode-se afirmar que o grau de resistência ao escoamento é pouco afetado pelo aumento da concentração de gomas. Os parâmetros do modelo de Casson para a polpa de cacau integral e adicionada com goma xantana e guar se encontram dentro da faixa de valores determinados por KECHINSKI et al. (2011). Esses autores estudaram a reologia de purê de morango com diferentes concentrações de goma xantana e frutose, e obtiveram valores de k_{oc} (8,562 a 6,355 Pa) e k_c (0,415 a 0,119 Pa.sⁿ).

De modo geral, o aumento da temperatura pouco alterou os valores da tensão inicial (k_{oc}) das amostras; a exceção foi para a amostra de polpa de cacau integral com aumento de 26% no valor de k_{oc} em temperatura de 50 °C em relação à de 10 °C (2,2435 Pa/10 °C e 2,8268 Pa/50 °C).

Tabela 4.3 - Parâmetros do modelo de Casson para as amostras de polpa de cacau integral e polpa de cacau integral adicionada com gomas xantana e guar

Amostra	Parâmetros	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
CC	k_{oc}	2,2435	2,4479	2,5604	2,5112	2,8268
	k_c	0,1600	0,1172	0,1034	0,0931	0,0892
	χ^2	0,0013	0,0029	0,0044	0,0052	0,0117
	R^2	0,9969	0,9871	0,9746	0,9639	0,9156
GX03	k_{oc}	2,7597	2,7174	2,7807	2,7039	2,5926
	k_c	0,2277	0,2074	0,1894	0,1727	0,1535
	χ^2	0,0063	0,0053	0,0067	0,0064	0,0064
	R^2	0,9925	0,9924	0,9884	0,9869	0,9832
GX07	k_{oc}	4,3027	4,4116	4,2905	4,3380	4,4385
	k_c	0,2320	0,2063	0,1941	0,1831	0,1751
	χ^2	0,0078	0,0084	0,0076	0,0075	0,0090
	R^2	0,9910	0,9878	0,9875	0,9862	0,9820
GX1	k_{oc}	5,4281	5,1911	5,1124	5,0828	5,0342
	k_c	0,2323	0,1987	0,1857	0,1767	0,1691
	χ^2	0,0096	0,0100	0,0083	0,0073	0,0075
	R^2	0,9890	0,9844	0,9852	0,9856	0,9838
GG03	k_{oc}	2,9883	2,9803	2,8418	2,8904	2,8587
	k_c	0,2387	0,2156	0,2031	0,1857	0,1647
	χ^2	0,0105	0,0104	0,0083	0,0115	0,0090
	R^2	0,9886	0,9862	0,9877	0,9796	0,9797
GG07	k_{oc}	5,9132	5,7773	5,2257	5,3955	5,0886
	k_c	0,2572	0,2357	0,2150	0,2007	0,1915
	χ^2	0,0212	0,0218	0,0210	0,0272	0,0221
	R^2	0,9803	0,9761	0,9724	0,9596	0,9638
GG1	k_{oc}	7,5807	7,3610	7,0007	6,8389	6,7964
	k_c	0,2565	0,2355	0,2161	0,1997	0,1896
	χ^2	0,0258	0,0264	0,0249	0,0302	0,0320
	R^2	0,9760	0,9710	0,9677	0,9548	0,9471

A viscosidade plástica de Casson (k_c) apresentou, em todas as amostras, tendência de decréscimo com o aumento da temperatura; a amostra CC apresentou uma redução de k_c de 44,25% entre a maior e a menor temperatura (0,1600 Pa.sⁿ /10 °C e 0,0892 Pa.sⁿ /50 °C). VANDRESEN et al. (2009) verificaram, estudando o comportamento reológico de suco de cenoura, que o aumento da temperatura acarretou em decréscimo de k_c (0,0398 Pa.sⁿ /8 °C e 0,0353 Pa.sⁿ /85 °C).

Dos dois modelos avaliados para estimar os dados reológicos da polpa de cacau integral e das polpas com adição de diferentes concentrações de goma guar e goma xantana, constata-se que o modelo de Ostwald-de-Waele apresentou, na maioria das amostras, R^2 superior ao do modelo de Casson.

4.3 – Efeito da temperatura na viscosidade aparente da polpa de cacau integral e nas polpas de cacau com gomas xantana e guar

As Figuras 4.8 a 4.14 exibem as curvas de comportamento da viscosidade aparente da polpa de cacau integral e das polpas de cacau adicionadas com gomas xantana e guar, nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C. Para todas as amostras verifica-se um decréscimo da viscosidade aparente com aumento da taxa de deformação. Este comportamento é típico de polpa de frutas devido à tendência das moléculas, principalmente dos sólidos em suspensão colapsarem pelas forças hidrodinâmicas geradas e pelo alinhamento dessas moléculas (IZIDORO, SCHEER, SIERAKOWSKI, 2009). Em todas as amostras o aumento da temperatura provoca decréscimo da viscosidade aparente; comportamento idêntico foi observado por HAMINIUK (2007) para polpa de araçá que o aumento da temperatura ocasiona mudança na estrutura da polpa, ou seja, diminuição na resistência ao escoamento do material. Entre as mudanças ocorre solubilização da fração de pectina solúvel em água. O aumento da temperatura também provoca maior agitação das moléculas, aumentando, conseqüentemente a mobilidade das partículas (GOZZO, 2003). De maneira geral, observa-se uma redução significativa da viscosidade até uma taxa de deformação de 100 s⁻¹; depois dessa faixa a tendência da viscosidade diminui lentamente e se torna estacionária em altas taxas de deformação, o que pode ser relacionado com a redução do tamanho dos agregados coloidais com o aumento da taxa de deformação.

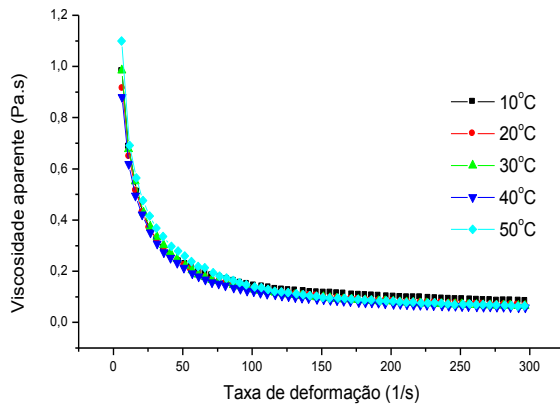


Figura 4.8 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral

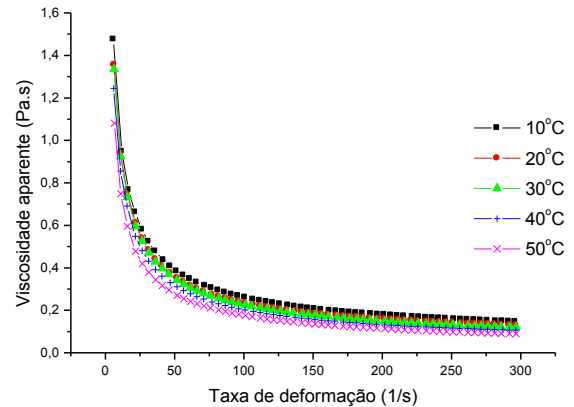


Figura 4.9 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 0,3% de xantana

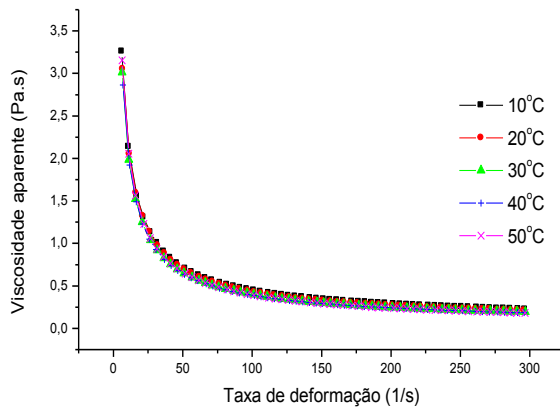


Figura 4.10 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 0,7% de xantana

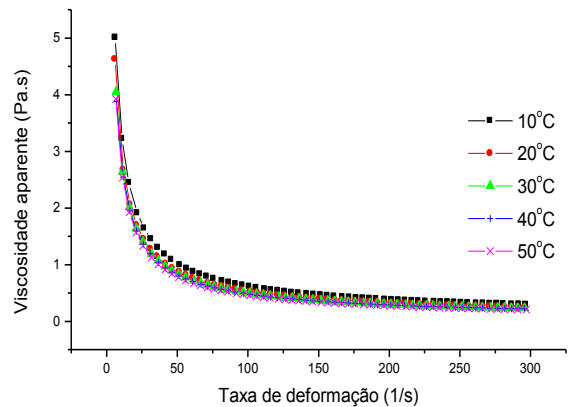


Figura 4.11 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 1,0% de xantana

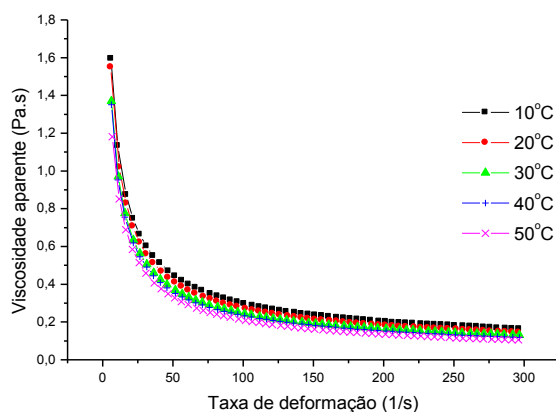


Figura 4.12 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 0,3% de guar

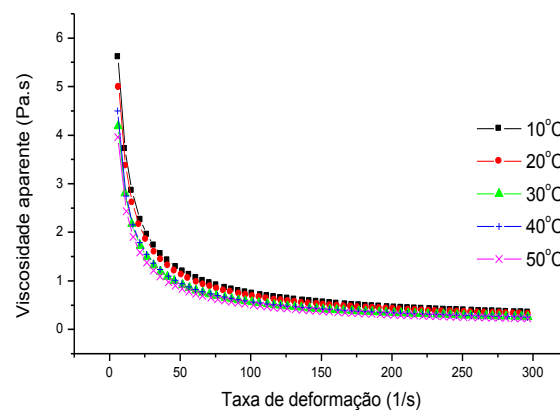


Figura 4.13 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 0,7% de guar

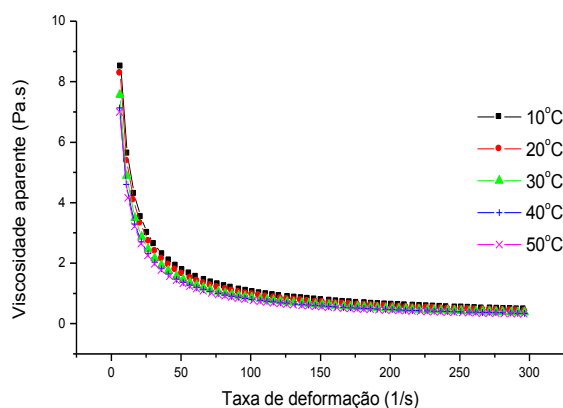


Figura 4.14 - Viscosidade aparente versus taxa de deformação da polpa de cacau integral com 1,0% de guar

De acordo com KESHANI, CHUAH e RUSSLY (2012) a temperatura é fator influente a ser considerado no estudo das características reológicas de produtos alimentícios. O efeito da temperatura na viscosidade aparente da polpa de cacau integral adicionada com goma xantana e guar, foi descrito pela equação de Arrhenius (Eq. 4.1) a uma taxa de deformação constante de 100 s^{-1} ; nas Figuras 4.15 a 4.21 pode-se observar os ajustes com a equação de Arrhenius; verifica-se, em todas as amostras, um aumento da viscosidade com o inverso da temperatura. Comportamento similar foi reportado por

OLIVEIRA; ROSSI e BARROS (2011) ao perceber que o comportamento reológico das polpas de graviola e goiaba é provocado pelo aumento na movimentação das partículas, acentuado com o aumento da temperatura que enfraquece as forças de interação permitindo que as partículas fiquem mais livres para escoar.

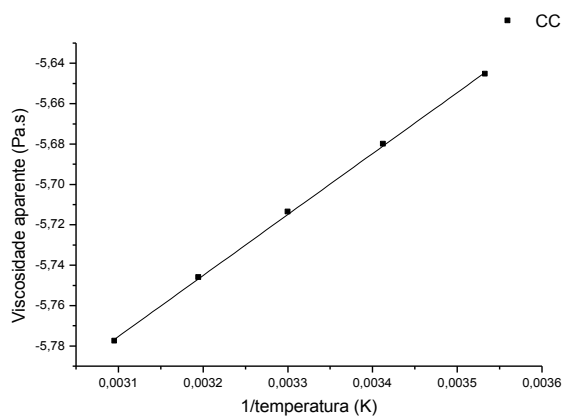


Figura 4.15 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral na taxa de deformação de 100 s^{-1}

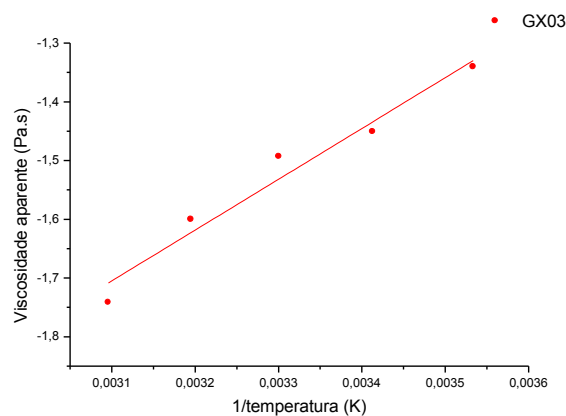


Figura 4.16 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 0,3% de xantana na taxa de deformação de 100 s^{-1}

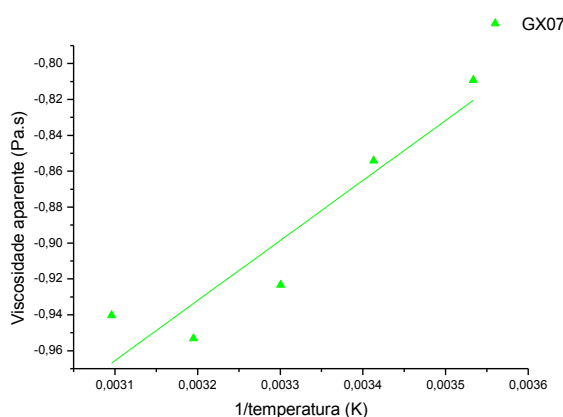


Figura 4.17 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 0,7% de xantana na taxa de deformação de 100 s^{-1}

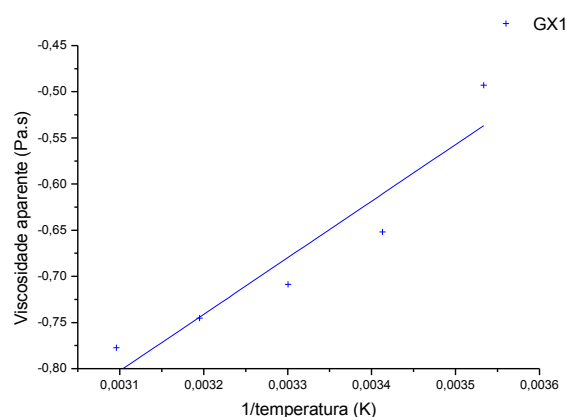


Figura 4.18 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 1,0% de xantana na taxa de deformação de 100 s^{-1}

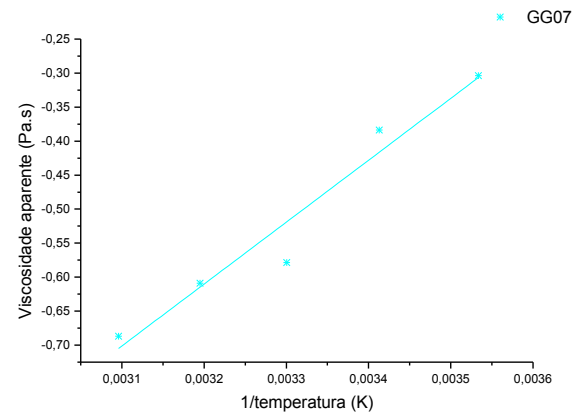
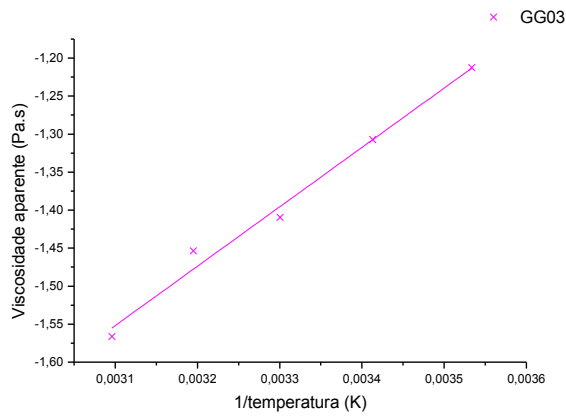


Figura 4.19 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 0,3% de guar na taxa de deformação de 100 s^{-1}

Figura 4.20 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 0,7% de guar na taxa de deformação de 100 s^{-1}

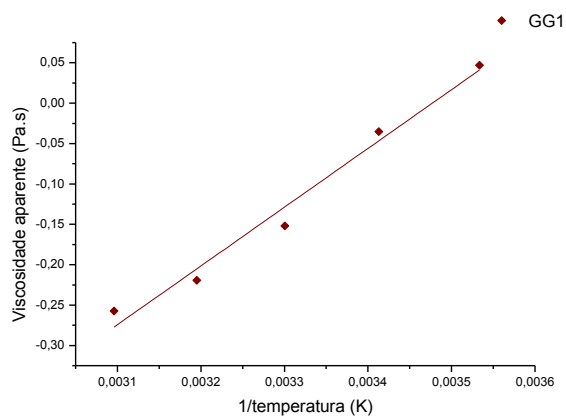


Figura 4.21 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cacau integral com 1,0% de guar na taxa de deformação de 100 s^{-1}

Na Tabela 4.4 se encontram os parâmetros de ajuste da equação de Arrhenius observando-se que esta equação pode ser usada para representar o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente apresentando $R^2 > 0,87$. Os valores de energia de ativação (E_a) para as diferentes amostras variaram entre 10,5135 e 31,6924 kJ/mol. Referidos valores são superiores aos da faixa reportada na literatura para polpas e sucos de frutas, como verificado por DAK; VERMA e JAAFFREY (2007) com $E_a = 7,42$ kJ/mol para suco de manga e por VANDRESEN et al. (2009) de $E_a = 3,66$ kJ/mol para suco de cenoura. A adição de gomas à polpa de cacau provocou acréscimo na energia de ativação, ou seja, a temperatura tem maior influência nos parâmetros reológicos da polpa com goma.

Com o aumento da temperatura as moléculas se deslocam mais rapidamente no sistema, tal movimentação é expressa através da energia de ativação. Desta forma, maiores valores de E_a entre uma amostra e outra indicam mudança na viscosidade de vez que a maior movimentação tende a ordenar as moléculas e a melhorar sua fluidez (SAHIN e SUMNU, 2006; STEFFE, 1996). O aumento da concentração de goma xantana e guar não apresentou tendência bem definida na energia de ativação.

Tabela 4.4 - Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação de Arrhenius para representar o efeito da temperatura na viscosidade aparente (100 s^{-1})

Amostra*	E_a (kJ/mol)	η_0	R^2	χ^2
CC	10,5135	0,0012	0,9996	$1,3912 \times 10^{-6}$
GX03	30,1173	0,0124	0,9624	$1,1700 \times 10^{-3}$
GX07	11,6418	0,1350	0,8776	$6,2245 \times 10^{-4}$
GX1	21,3393	0,0670	0,8953	$1,700 \times 10^{-3}$
GG03	27,1979	0,0188	0,9878	$3,0092 \times 10^{-4}$
GG07	31,6924	0,0295	0,9521	$1,700 \times 10^{-3}$
GG1	25,3255	0,0797	0,9799	$4,3324 \times 10^{-4}$

MATHIAS et al. (2013) avaliaram o comportamento reológico de iogurtes comerciais adicionados de gomas em suas formulações: IC1 (Goma LBG), IC2 (gomas xantana e guar), IC3 (carboximetilcelulose, gomas carragena e xantana). De acordo com os autores, os maiores valores de energia de ativação foram encontrados para as amostras IC2 ($E_a = 6,64$ kcal/mol) e IC1 ($E_a = 5,50$ kcal/mol) sendo determinado para a amostra IC3, um valor bem inferior ($E_a = 2,15$ kcal/mol); os autores concluíram que a adição das gomas xantana e guar como agentes espessantes, tornam o produto mais susceptível às alterações

nas propriedades reológicas em razão do efeito de variação de temperatura; o mesmo comportamento foi verificado para as polpas de cacau adicionadas com goma xantana e guar neste estudo.

O efeito da concentração sobre a viscosidade aparente pode ser descrito satisfatoriamente por equação do tipo exponencial (Eq.3.2) da lei da potência (Eq. 3.3) de acordo com RAZAVI, TAHERI e QUINCHIA (2011). Diante desta afirmação foram testadas estas equações para as polpas do presente estudo.

Os parâmetros das Eq. 3.2 (Exponencial) e 3.3 (Potência) para viscosidade aparente à deformação de 100 s^{-1} estão nas Tabelas 4.5 e 4.6; na Tabela 4.5 observa-se, para a equação do tipo exponencial, que o parâmetro a_1 diminuiu com o aumento da temperatura indicando que a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura para uma concentração fixa e aumenta com o aumento da concentração da goma xantana para uma temperatura fixa. Para a equação do tipo lei da potência o parâmetro a_2 diminuiu com o aumento da temperatura entre 10 e 30 °C significando que a viscosidade diminuiu com o aumento da temperatura entre esta faixa de temperatura e aumentou com o aumento da concentração de goma xantana, em todas as temperaturas. Os coeficientes de determinação foram elevados ($R^2 > 0,95$) e os qui-quadrado baixos ($\chi^2 < 0,0019$) indicando que ambas as equações descrevem satisfatoriamente a dependência da viscosidade aparente com a concentração da goma xantana na polpa de cacau. A equação exponencial apresentou pequena superioridade em relação à equação da potência apresentando os maiores R^2 e os menores χ^2 nas temperaturas de 20 a 50 °C. RAZAVI, TAHERI e QUINCHIA (2011) estudaram o comportamento reológico de soluções de goma de semente de sálvia em diferentes concentrações (0,5 a 2% p/p) e também encontraram ajustes satisfatórios com as equações exponencial e da potência.

Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos pelo ajuste das equações do tipo lei da potência e exponencial para expressar o efeito da concentração da goma xantana na viscosidade aparente (100 s^{-1})

T (°C)	Potência				Exponencial			
	a_1	b_1	R^2	χ^2	a_2	b_2	R^2	χ^2
10	0,6007	0,7234	0,9907	0,0006	0,4967	1,1142	0,9972	0,0002
20	0,5261	0,6553	0,9969	0,0001	0,4133	1,1254	0,9883	0,0005
30	0,4947	0,6474	0,9991	0,0000	0,3850	1,1215	0,9930	0,0003
40	0,4805	0,6969	0,9953	0,0002	0,3933	1,0961	0,9868	0,0005
50	0,4748	0,7565	0,9714	0,0013	0,4136	1,0683	0,9582	0,0018

Na Tabela 4.6 observa-se, para as equações do tipo exponencial e da lei da potência, que os parâmetros a_1 , a_2 e b_2 diminuem com o aumento da temperatura indicando que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura para uma concentração fixa e aumenta com o aumento da concentração da goma guar para uma temperatura fixa. Os coeficientes de determinação foram elevados ($R^2 > 0,99$) e os qui-quadrado baixos ($\chi^2 < 0,0009$) indicando que ambas as equações descrevem satisfatoriamente a dependência da viscosidade aparente com a concentração da goma guar na polpa de cacau.

Tabela 4.6 - Parâmetros obtidos pelo ajuste das equações do tipo lei da potência e exponencial para expressar o efeito da concentração da goma guar na viscosidade aparente (100 s^{-1})

T (°C)	Potência				Exponencial			
	a_1	b_1	R^2	χ^2	a_2	b_2	R^2	χ^2
10	1,0526	1,0310	0,9995	0,0002	1,0737	0,9790	0,9997	0,0001
20	0,9707	1,0376	0,9992	0,0002	0,9944	0,9764	0,9995	0,0001
30	0,8507	1,0819	0,9971	0,0006	0,8736	0,9727	0,9957	0,0008
40	0,7995	1,0410	0,9994	0,0001	0,8115	0,9861	0,9991	0,0002
50	0,7676	1,1183	0,9984	0,0003	0,8025	0,9609	0,9967	0,0005

4.4 - Efeito do tempo na viscosidade aparente na polpa de cacau integral e nas polpas de cacau com gomas xantana e guar

As análises de dependência do tempo foram realizadas nas amostras da polpa de cacau integral (CC), polpa de cacau integral adicionada com xantana (GX07) e na polpa de cacau integral adicionada com guar (GG07) por se tratar das concentrações intermediárias. Neste estudo foram aplicadas taxas de deformação constantes (50 e 100 s^{-1}) pelo período específico de tempo (600 s) na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Estudos da dependência do tempo para produtos derivados de frutas são necessários, sobretudo no desenvolvimento de novos produtos, tais como polpas de frutas concentradas para atletas, sucos tratados com enzimas, produtos à base de cereais adicionados com frutas, assim como no projeto de sistemas de processamentos relacionados incluindo envase e tubulações adequadas (BHATTACHARYA, 1999). Os fluidos são denominados tixotrópicos quando a viscosidade aparente diminui com o tempo para uma taxa de deformação fixa.

Nas Figuras 4.22 a 4.24 se encontram os gráficos da viscosidade aparente em função do tempo de aplicação na taxa de deformação constante. É possível observar a dependência com o tempo apenas para a amostra CC, isto é, a viscosidade aparente variou com o tempo para as taxas de deformação constantes de 50 e 100 s^{-1} . A viscosidade aparente da polpa de cacau integral diminui com o tempo com tendência de equilíbrio após 100 s . Comportamento similar de tixotropia foi relatado por MASSA et al. (2010) para o comportamento reológico da polpa de pêssigo em que a tensão de cisalhamento diminuiu com o tempo para uma taxa de deformação e temperatura constantes.

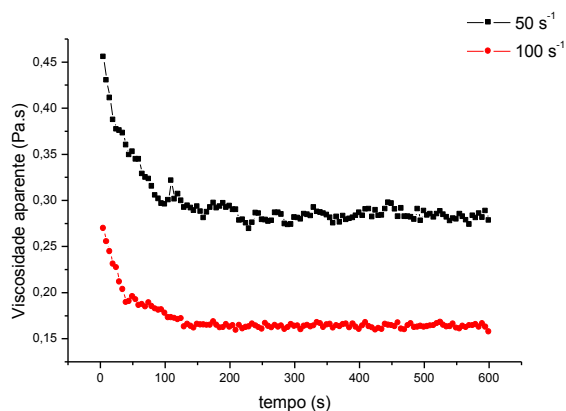


Figura 4.22 - Viscosidade aparente versus tempo de deformação para polpa de cacau integral na taxa de deformação constante, a 30 °C

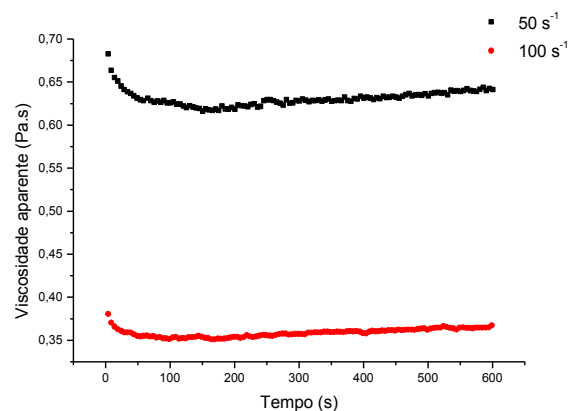


Figura 4.23 - Viscosidade aparente versus tempo de deformação para polpa de cacau integral com 0,7% de xantana na taxa de deformação constante, a 30 °C

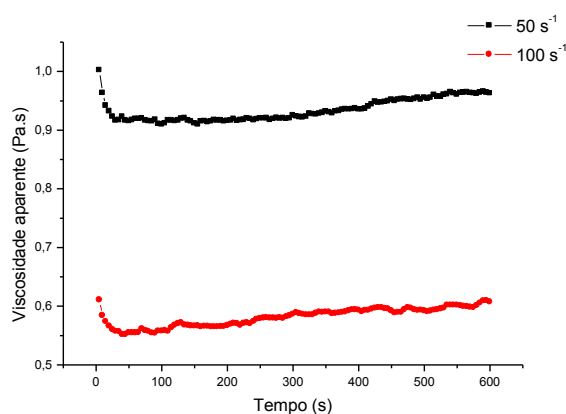


Figura 4.24 - Viscosidade aparente versus tempo de deformação para polpa de cacau integral com 0,7% de guar na taxa de deformação constante, a 30 °C

Para quantificar a dependência do tempo na polpa de cacau integral para as taxas de deformação de 50 e 100 s^{-1} , foram testados três modelos: o modelo de Weltman (Eq. 2.11), modelo de Hahn (Eq. 2.12) e o modelo de Figoni e Shoemaker (Eq. 2.13).

Os parâmetros para avaliar o efeito da taxa de deformação na dependência do tempo da polpa de cacau estão resumidos na Tabela 4.7 para os três modelos testados.

Na Tabela 4.7 tem-se os parâmetros dos três modelos testados para avaliar o efeito do tempo sobre a tensão de cisalhamento na polpa de cacau. Verifica-se que os modelos de Hahn e Figoni e Shoemaker descrevem satisfatoriamente a dependência do tempo para amostra CC ($R^2 > 0,9629$ e $\chi^2 < 0,1054$) a uma taxa de 100 s^{-1} . Os parâmetros A e P dos modelos de Weltman e Hahn representam, respectivamente, tensão de cisalhamento necessária para a estrutura iniciar sua degradação (CHOI e YOO, 2004). Constata-se, para a polpa de cacau, que ocorreu um acréscimo de A e P com o aumento da taxa de deformação. O parâmetro A do modelo de Hahn indica a velocidade do processo de degradação estrutural (CHOI e YOO, 2004); neste caso, ocorreu um pequeno aumento de a com o aumento da taxa de deformação. O colapso estrutural é indicado pelo parâmetro $\tau_{\max}-\tau_e$ do modelo de Figoni e Shoemaker, caso em que também aumentou com o acréscimo da taxa de deformação sinalizando que grande quantidade da estrutura tem sido destruída durante a deformação (CHOI e YOO, 2004).

Tabela 4.7 - Parâmetros dos modelos de Weltman, Hahn e Figoni e Shoemaker para polpa de cacau integral à $30 \text{ }^\circ\text{C}$

Weltman						
$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	A	B	R^2	χ^2		
50	22,9882	1,5062	0,7939	0,5200		
100	26,3660	1,7207	0,7597	0,8270		
Hahn						
$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	P	A	τ_e	R^2	χ^2	
50	2,1923	0,0211	14,1485	0,9629	0,0944	
100	2,4479	0,0259	16,3347	0,9696	0,1054	
Figoni e Shoemaker						
$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	τ_e	τ_{\max}	$\tau_{\max}-\tau_e$	k_1	R^2	χ^2
50	14,1485	23,1042	8,9557	0,0211	0,9629	0,0944
100	16,3347	27,8987	11,564	0,0259	0,9696	0,1054

ALTAN, KUS e KAYA. (2005) estudaram o comportamento reológico de *gilaboru* (*Viburnum opulus* L.), bebida tradicional da Turquia e testaram os modelos de Weltman ($R^2 > 0,889$) e Figoni e Shoemaker ($R^2 > 0,970$), sendo o segundo modelo escolhido para descrever a dependência do tempo do suco. De acordo com os autores, o colapso estrutural

$(\tau_{max}-\tau_e)$ do sistema aumentou com o acréscimo da taxa de deformação, comportamento similar ao encontrado para a polpa de cacau integral, neste estudo.

4.5 - Ensaios em estado dinâmico para polpa de cacau integral e polpa de cacau integral com gomas xantana e guar

As análises foram realizadas dentro da região viscoelástica linear das amostras aplicando-se 0,1% de deformação e frequência de 0,1 a 100 Hz, sendo satisfatória para determinar os espectros mecânicos das amostras. Nas Figuras 4.25 a 4.31 se encontram representados os espectros mecânicos da polpa de cacau integral e polpa de cacau integral adicionada com gomas xantana e guar em diferentes concentrações como uma função da frequência na temperatura de 30 °C. Em toda a faixa de frequência estudada verificam-se os valores de G' superiores a G'' e se observa-se a dependência de G' e G'' com a frequência caracterizando uma estrutura de gel fraco.

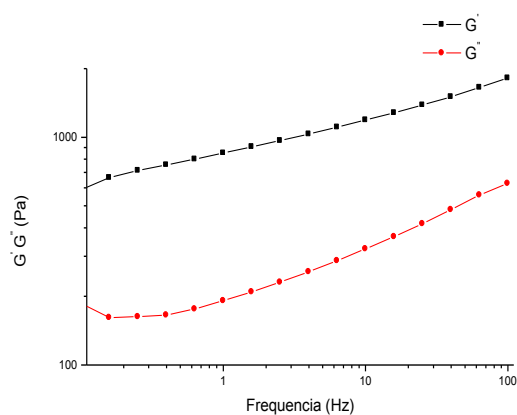


Figura 4.25 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral

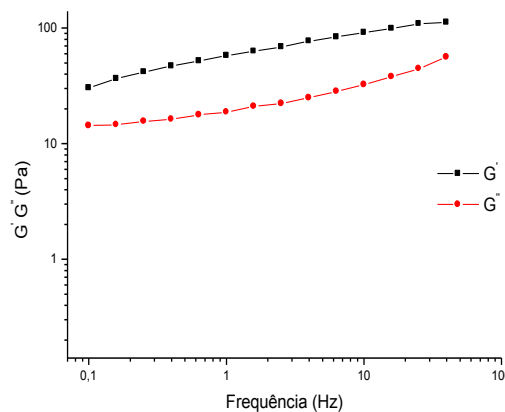


Figura 4.26 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 0,3% de xantana

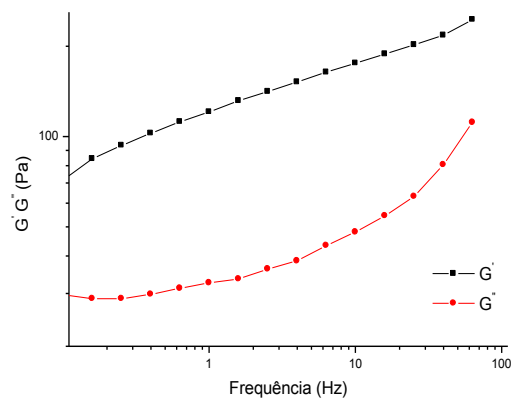


Figura 4.27 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 0,7% de xantana

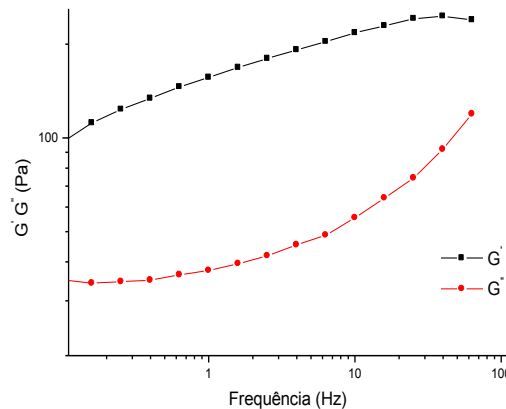


Figura 4.28 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 1,0% de xantana

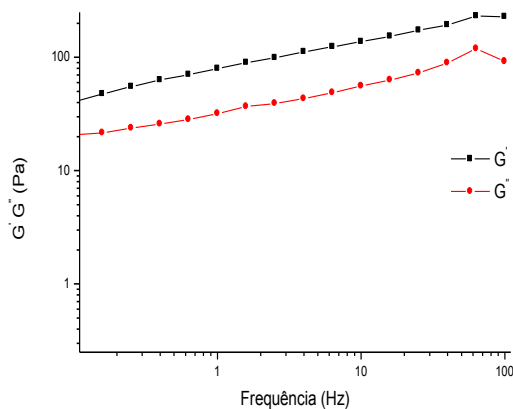


Figura 4.29 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 0,3% de guar

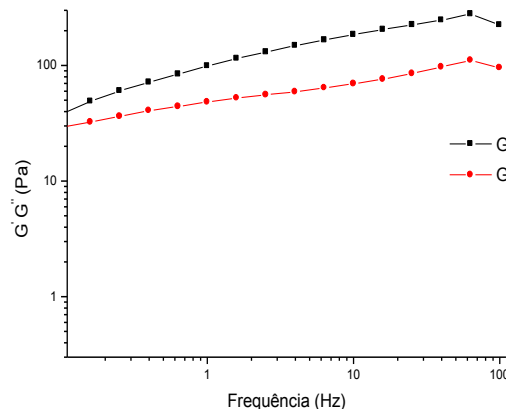


Figura 4.30 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 0,7% de guar

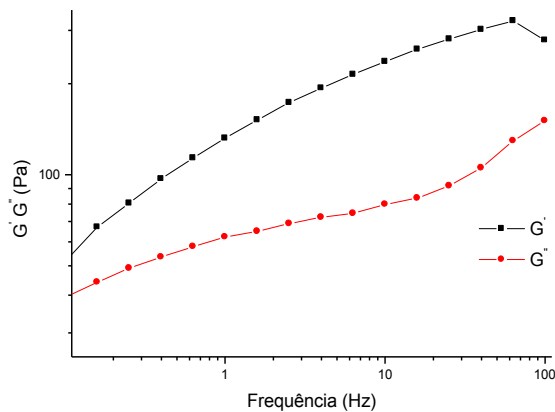


Figura 4.31 - Espectro mecânico para polpa de cacau integral com 1,0% de guar

MARTÍNEZ-PADILHA, LÓPEZ-ARAIZA e TECANTE (2004) verificaram que os módulos de perda (G'') foram superiores aos módulos de armazenamento (G') para soluções de goma xantana em baixas concentrações (0,1 e 0,07% p/p); entretanto, na mistura de goma xantana (0,05% p/p) com goma gelana (0,05% p/p) a resposta elástica predomina sobre a viscosa ($G' \gg G''$) com dependência da frequência, caracterizando a formação de gel fraco.

A adição das gomas xantana e guar na polpa de cacau integral acarretou em decréscimo nos módulos G' (Figura 4.32 e 4.33). O aumento da concentração de gomas implica no aumento dos valores de G' , isto é, quanto maior a concentração de goma maior também a estrutura do gel formado. Comportamento semelhante foi encontrado por FERREIRA (2008) para a polpa de cupuaçu com gomas xantana e guar.

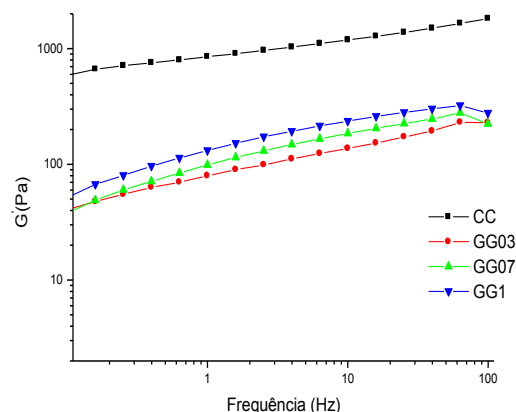
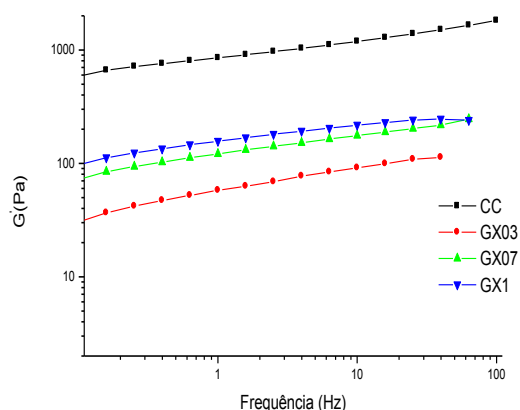


Figura 4.32 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para polpa de cacau integral e adicionada com goma xantana

Figura 4.33 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para polpa de cacau integral e adicionada com goma guar

Diferenças foram observadas na intensidade da estrutura de gel fraco formada na polpa de cacau integral e na polpa de cacau integral com adição de goma xantana e guar diferenças na intensidade também foram observadas. Com o intuito de quantificar essa intensidade nas amostras utilizou-se a equação da lei da potência (Eq. 3.4), linearizada conforme sugerido por alguns autores (AUGUSTO, CRISTIANINI, IBARZ, 2012; AUGUSTO et al., 2011; RAO, 2007).

$$G' = a\omega^b \quad (3.4)$$

onde:

G' - módulo de armazenamento;

a e b - constantes empíricas do modelo obtidas através de uma regressão linear de $\log(\omega)$ em função de $\log(G')$;

ω - frequência (Hz).

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos foram de 0,8375 a 0,9977, ou seja, o modelo é estatisticamente satisfatório (Tabela 4.8). O parâmetro b da equação da reta indica que para valores próximos de zero, que o sistema pode ser considerado gel verdadeiro enquanto em um gel fraco soluções concentradas ou dispersões, terão um valor de b distantes positivamente de zero. Os valores de b para G' (0,1536 a 0,2738) para todas as amostras comprovam a estrutura de gel formada. Os valores de b (0,1587 a 0,1655) nas amostras com adição da goma xantana demonstram que pouco influenciam na estrutura de gel presente na polpa de cacau integral, confirmando a baixa característica da goma xantana de formar gel. O gel formado na amostra CC pode, provavelmente, ser atribuído à presença de pectina natural na polpa (Tabela 2.1). A adição da goma guar provoca um pequeno aumento nos valores de b (0,2514 a 0,2738) em relação à amostra CC, indicando o enfraquecimento da estrutura de gel natural da polpa de cacau integral.

Tabela 4.8 - Dependência do módulo de armazenamento (G') com a frequência da polpa de cacau integral e adicionada com gomas xantana e guar, em diferentes concentrações

Amostra	G'		
	a	b	R^2
CC	2,9319	0,1536	0,9977
GX03	1,7400	0,1627	0,8375
GX07	2,0698	0,1655	0,9870
GX1	2,1810	0,1587	0,9926
GG03	1,8894	0,2514	0,9981
GG07	1,9576	0,2738	0,9761
GG1	2,0798	0,2544	0,9711

4.6 - Teste de fluência (creep) e recuperação (recovery) para a polpa de cacau integral e adicionada de goma xantana e guar

Quando uma carga constante é aplicada a um material biológico e se as tensões forem relativamente altas, o material apresenta tendência de continuar a se deformar com o tempo, é conhecido como fluência (*creep*). O teste de fluência consiste em se aplicar uma tensão constante ao material e a tensão resultante é medida como função do tempo (% *strain*). Há possibilidade de recuperação do material quando a tensão é retirada instantaneamente e o material retorna para sua forma original. O teste de fluência é um teste de viscoelasticidade, o qual permite diferenciar as respostas elásticas das respostas viscosas em cisalhamento contínuo (SAHIN e SUMNU, 2006). Realizou-se esta análise fixando-se uma tensão de 0,05 Pa, tensão esta escolhida dentro da região de viscoelasticidade linear, conforme realizado no ensaio dinâmico. tal tensão foi aplicada durante 5 minutos e depois removida para avaliar a recuperação.

As Figuras 4.34 a 4.40 apresentam as curvas dos testes de fluência e recuperação para as amostras de polpa de cacau integral e polpa com goma xantana e guar. As curvas apresentam uma característica de material gel viscoelástico. Em geral, pode-se verificar uma resposta elástica instantânea durante a fase de fluência das amostras seguida de um aumento gradual da deformação até atingir o equilíbrio. Quando retirada a tensão, apresenta-se uma resposta elástica instantânea com tendência de voltar ao estado original. Para atingir o estado de equilíbrio seria necessário um tempo infinito para o material, porém, através deste teste, é possível observar que a amostra CC alcança, a partir de 7 minutos, tendência ao equilíbrio. A adição de goma xantana e guar altera a elasticidade da amostra quanto maior a concentração de goma menor será a elasticidade das amostras.

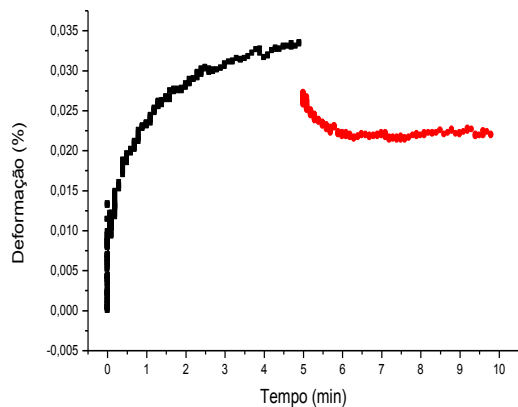


Figura 4.34 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral

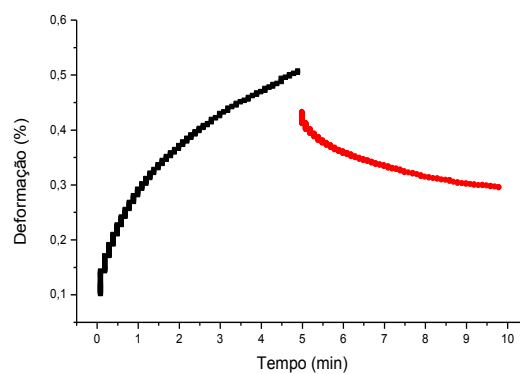


Figura 4.35 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 0,3% de xantana

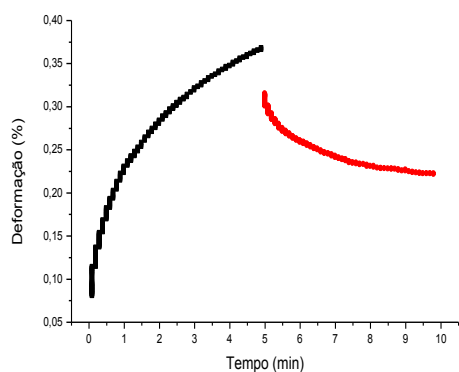


Figura 4.36 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 0,7% de xantana

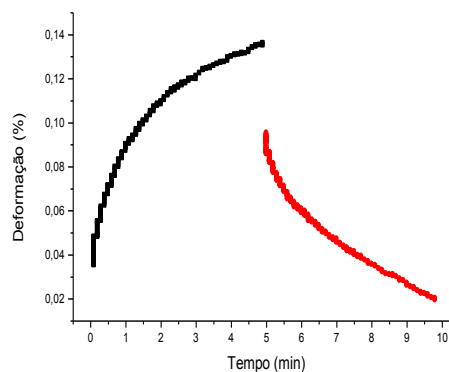


Figura 4.37 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 1% de xantana

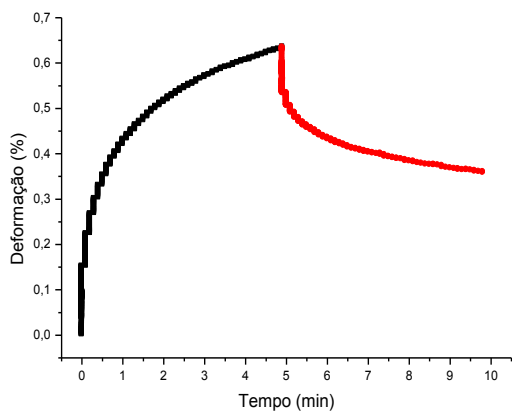


Figura 4.38 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 0,3% de guar

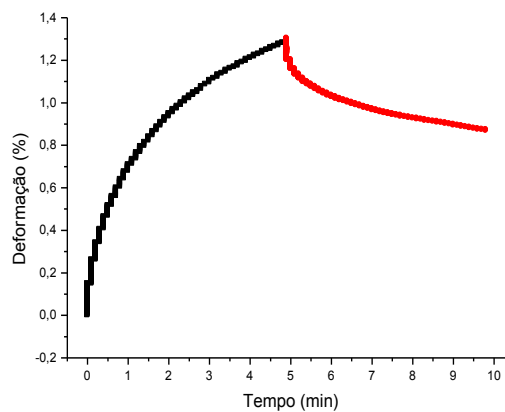


Figura 4.39 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 0,7% de guar

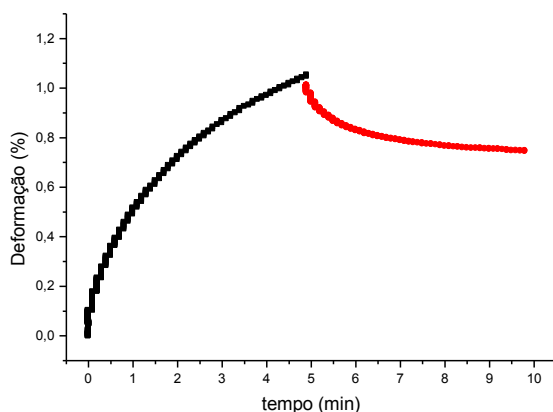


Figura 4.40 - Fluência e recuperação para polpa de cacau integral com 1% de guar

Os valores de fluência máxima (J_{max}) e recuperação máxima (J_{min}) das curvas de fluência e recuperação foram utilizados, respectivamente, para quantificar o percentual de elasticidade das amostras segundo a Equação 3.5 (HERRANZ et al., 2013).

A polpa de cacau integral apresentou elasticidade (E) de 87,58% (Tabela 4.9), esta elasticidade como referido anteriormente, é provavelmente devida à pectina presente na polpa. A adição de gomas na polpa acarretou em decréscimo da elasticidade das polpas. A amostra GX1 (11,33%) apresentou a menor elasticidade, resultado esperado em razão da característica da goma xantana em aumentar a viscosidade. O aumento da concentração de goma guar não acarretou na formação de um gel mais forte em relação à amostra CC, porém o aumento da concentração provoca aumento na elasticidade com a seguinte ordem crescente GG03 ($E = 56,63\%$) < GG07 ($E = 67,30\%$) < GG1 ($E = 69,85\%$). Esses resultados observados nos ensaios de fluência vêm corroborar com os testes dinâmicos da formação de uma estrutura de gel fraco da polpa de cacau integral após a adição da goma xantana e guar. PAI e KAHN (2002) observaram a formação de um gel fraco em solução de xantana a 0,8% p/p diluída em água; segundo os autores, quando aplicadas pequenas deformações oscilatórias uma estrutura relativamente forte é formada, as moléculas de xantana desordenadas (ou parcialmente ordenadas) mas com uma estrutura estendida devida à repulsão eletrostática provenientes dos grupos carregados das cadeias laterais, tendem a se acumular e formar uma rede forte.

Tabela 4.9 - Elasticidade (E) da polpa de cacau integral e adicionada com goma xantana e guar

Amostras	J_{max} (1/Pa)	J_{min} (1/Pa)	E (%)
CC	6,6911 x10 ⁻³	8,3094x10 ⁻⁴	87,58
GX03	1,0120 x x10 ⁻¹	4,4804 x10 ⁻²	55,73
GX07	7,3493 x10 ⁻²	3,0394 x10 ⁻²	58,64
GX1	2,7027 x10 ⁻²	2,3966 x10 ⁻²	11,33
GG03	1,2704 x10 ⁻¹	5,5103 x10 ⁻²	56,63
GG07	2,5835 x10 ⁻¹	8,4469 x10 ⁻²	67,30
GG1	2,1033 x10 ⁻¹	6,3413 x10 ⁻²	69,85

4.7- Ensaios em estado estacionário do néctar de cacau com gomas xantana, guar e locusta

O comportamento reológico do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e locusta (LBG), pode ser descrito satisfatoriamente pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) com valores de R^2 (0,9857 e 0,9999) e χ^2 (0,3054 e 2,5067x10⁻⁴) sendo satisfatório estatisticamente. O modelo de Ostwald-de-Waelle tem sido utilizado amplamente em estudos reológicos de polpas, sucos e derivados de frutas, assim como para soluções com hidrocolóides utilizados em alimentos, como: suco concentrado de laranja (KESHANI, CHUAH e RUSSLY, 2012), suco de cenoura (VANDRESEN et al., 2009), polpa de framboesa, morango, pêssigo e ameixa (MACEIRAS, ÁLVAREZ e CANCELA, 2007), polpa de sapoti (PIZARRO et al., 2010), polpa de mirtilo adicionada com goma xantana e frutose (KECHINSKI et al., 2011).

Um reograma é um registro gráfico que mostra como a tensão cisalhante varia em função da taxa de deformação podendo avaliar o tipo de fluido em estudo. Os reogramas da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação obtidos para o néctar de cacau nas concentrações de gomas xantana, guar e LBG de acordo com o delineamento experimental e nas temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60 °C, ajustados pelo modelo de modelo de Ostwald-de-Waelle, são apresentados nas Figuras 4.41 a 4.50.

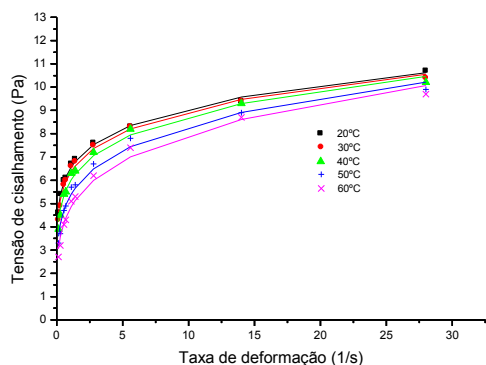


Figura 4.41 - Reograma do néctar de cacau com 0,5% de xantana, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra A)

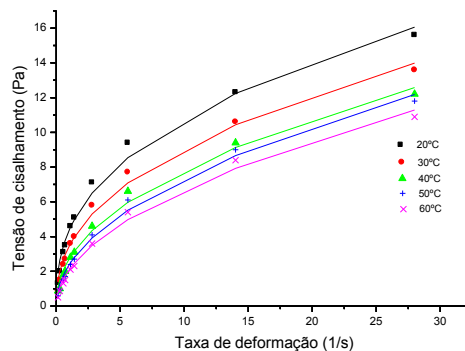


Figura 4.42 - Reograma do néctar de cacau com 0,5% de guar, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra B)

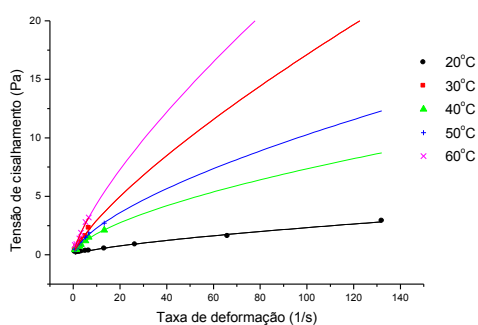


Figura 4.43 - Reograma do néctar de cacau com 0,5% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra C)

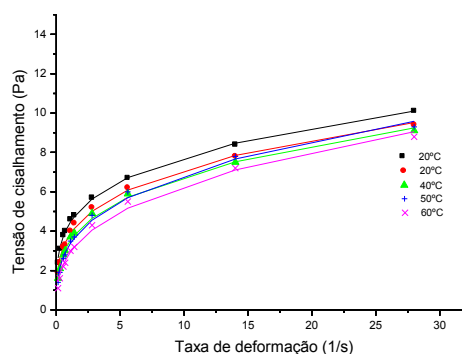


Figura 4.44 - Reograma do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de guar, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra D)

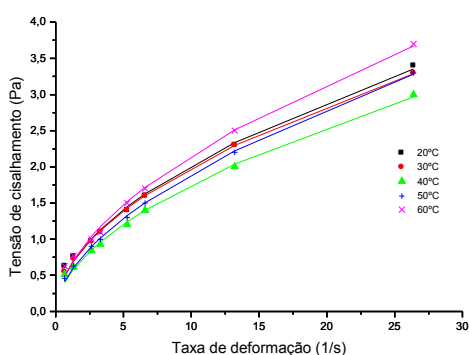


Figura 4.45 - Reograma do néctar de cacau com 0,25% de guar e 0,25% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra E)

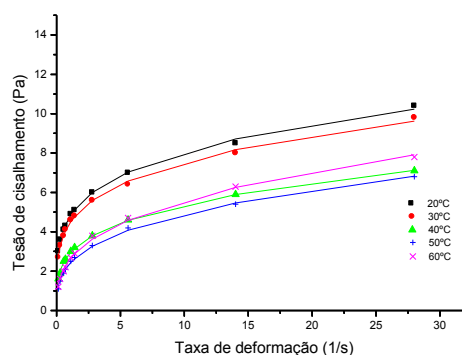


Figura 4.46 - Reograma do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (amostra F)

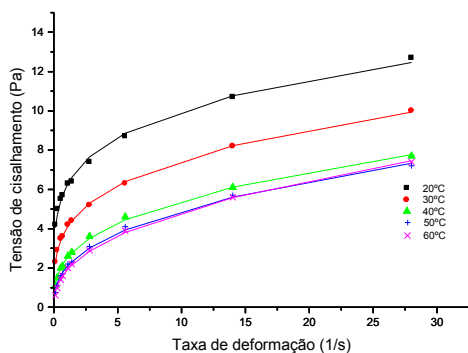


Figura 4.47 - Reograma do néctar de cacau com 0,17% de xantana, 0,17% guar e 0,17% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de-Waele (amostra G).

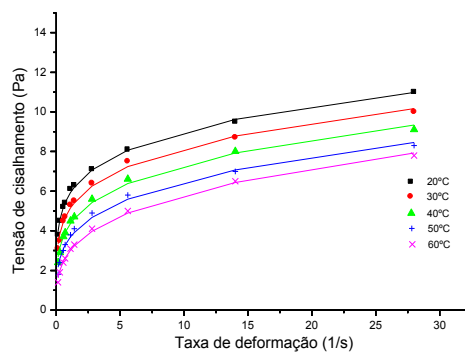


Figura 4.48 - Reograma do néctar de cacau com 0,33% de xantana, 0,08% guar e 0,08% de LBG, ajustado pelo modelo de Ostwald-de Waele (amostra H)

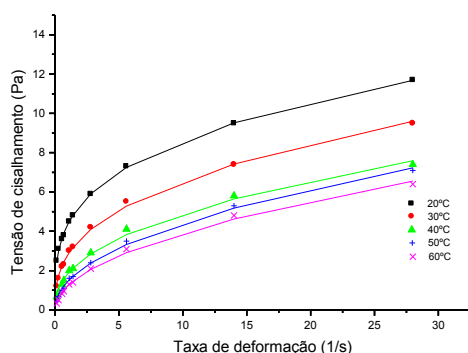


Figura 4.49 - Reograma do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,33% guar e 0,08% LBG, ajustado pelo de Ostwald-de Waele (amostra I)

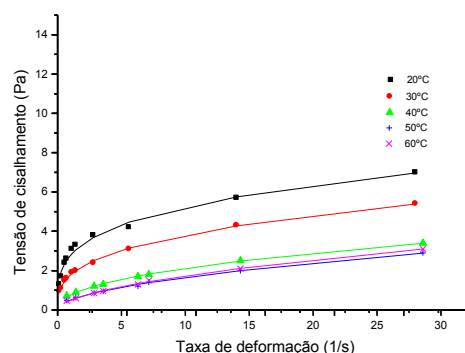


Figura 4.50 - Reograma do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% guar e 0,33% LBG, ajustado pelo de Ostwald-de Waele (amostra J)

De maneira geral, os reogramas indicam uma característica de fluido não newtoniano com comportamento pseudoplástico em todas as amostras e temperaturas estudadas. Este comportamento foi reportado por CABRAL, QUEIROZ e FIGUEIRÊDO (2002) para polpa de cupuaçu peneirada, por VANDRESEN et al. (2009) estudando suco de cenoura e por KESHANI, CHUAH e RUSSLY (2012) em suco concentrado de laranja.

As Figuras 4.41, 4.42 e 4.43 correspondem às amostras com adição apenas de um tipo de goma. Observa-se, na Figura 4.42, que as curvas se encontram mais distintas com o aumento da temperatura. A Figura 4.43 apresenta comportamento diferente das demais com pequena tendência à linearidade, sendo este comportamento mais acentuado na temperatura de 60 °C.

Na Figura 4.50 observa-se tendência à linearização para as temperaturas superiores a 40 °C. Nas amostras C (Figura 4.43) e J (Figura 4.50) a tendência de linearização é explicada pela componente goma LBG em maior quantidade, o que diminui a pseudoplasticidade das amostras. De acordo com DOLZ et al. (2007) goma LBG apresenta tendência de diminuir a pseudoplasticidade do sistema quando comparada com a goma xantana porém essa característica não é tão significante em baixas concentrações de LBG. Soluções de xantana apresentam características pseudoplásticas com uma recuperação rápida após a remoção da tensão de cisalhamento aplicada; logo, o fenômeno da histerese não é pronunciado (BORGES e VENDRUSCOLO, 2008).

Na Tabela 4.10 se apresentam-se os parâmetros de ajuste pelo modelo de Ostwald-de-Waelle para as amostras de néctar de cacau adicionadas com gomas, onde k é o índice de consistência (Pa.s) e n é o índice de comportamento do fluido (adimensional).

Através do índice de comportamento do fluido (n) constata-se que todas as amostras analisadas nas diferentes temperaturas apresentam comportamento pseudoplástico, verificado pelos índices de comportamento dos fluidos (n) menores que 1 (um), com os valores de (n) variando entre 0,1488 e 0,7578. Este comportamento coincide com o reportado na literatura para polpas e néctares de frutas fato verificado por SILVA et al. (2012a) em néctares mistos de caju, manga e acerola, ANDRADE et al. (2009a) em polpa de nêspera, SATO e CUNHA (2007) em polpa de jabuticaba. MANDALA, SAVVAS e KOSTAROPOULOS (2004) estudando a reologia de molho de salada adicionado com goma xantana e LBG em concentrações de 0,09 e 0,25% de cada goma, verificaram um comportamento pseudoplástico para os sistemas sendo a goma xantana responsável pela maior característica pseudoplástica das amostras devido à sua conformação mais semirrígida em relação à LBG.

Em relação à temperatura observa-se, para uma mesma amostra, que o aumento da temperatura acarretou em tendência de aumento do índice de comportamento do fluido (n). Em estudo realizado por KESHANI, CHUAH e RUSSLY (2012) com suco concentrado de laranja, verificou-se pequena variação no índice de comportamento do fluido. SATO e CUNHA (2007) observaram que o índice de comportamento (n) apresenta um ligeiro acréscimo com o aumento da temperatura mas indica pouca influência da temperatura na pseudoplasticidade da polpa de jabuticaba.

Tabela 4.10 - Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waelle para as amostras de néctar de cacau com adição das gomas xantana, guar e LBG

Amostra*	Parâmetros	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
A (0,5/0/0)	k (Pa.s ⁿ)	6,4672	6,2775	5,9158	5,2968	4,7504
	n	0,1488	0,1558	0,1712	0,1971	0,2255
	χ^2	0,0163	0,0379	0,0530	0,0802	0,0866
	R^2	0,9959	0,9999	0,9887	0,9850	0,9857
B (0/0,5/0)	k (Pa.s ⁿ)	4,3463	3,4264	2,6999	2,3605	2,0688
	n	0,3923	0,4222	0,4617	0,4925	0,5093
	χ^2	0,3054	0,1943	0,1399	0,1273	0,1026
	R^2	0,9877	0,9901	0,9915	0,9919	0,9925
C (0/0/0,5)	k (Pa.s ⁿ)	0,0952	0,5034	0,4382	0,5120	0,7857
	n	0,6937	0,7657	0,6124	0,6511	0,7435
	χ^2	0,0115	0,0255	0,0063	0,0095	0,0318
	R^2	0,9862	0,9544	0,9856	0,9951	0,9736
D (0,25/0,25/0)	k (Pa.s ⁿ)	4,3454	3,7671	3,4209	3,2654	2,8317
	n	0,2531	0,2781	0,2986	0,3232	0,3486
	χ^2	0,0118	0,0370	0,0396	0,0588	0,0530
	R^2	0,9982	0,9943	0,9939	0,9922	0,9926
E (0/0,25/0,25)	k (Pa.s ⁿ)	0,6059	0,6036	0,5023	0,5187	0,6103
	n	0,5228	0,5179	0,5425	0,5635	0,5482
	χ^2	0,0053	0,0012	0,0029	$7,792 \times 10^{-4}$	0,0055
	R^2	0,9946	0,9987	0,9964	0,9992	0,9956
F (0,25/0/0,25)	k (Pa.s ⁿ)	4,7162	4,3844	2,8627	2,3516	2,5657
	n	0,2325	0,2359	0,2738	0,3198	0,3378
	χ^2	0,0109	0,0147	0,0037	0,0077	0,0115
	R^2	0,9982	0,9973	0,9989	0,9979	0,9978
G (0,17/0,17/0,17)	k (Pa.s ⁿ)	6,1485	4,000	2,4603	2,0306	1,8547
	n	0,2121	0,2728	0,3451	0,3853	0,4177
	χ^2	0,0384	0,0057	0,0089	0,0152	0,0097
	R^2	0,9953	0,9991	0,9982	0,9969	0,9982

H (0,33/0,08/0,08)	k (Pa.s ⁿ)	5,8049	5,0321	4,2548	3,5909	2,9225
	n	0,1915	0,2109	0,2359	0,2569	0,2996
	χ^2	0,0116	0,0410	0,0378	0,0433	0,0148
	R^2	0,9979	0,9927	0,9929	0,9910	0,9969
I (0,08/0,33/0,08)	k (Pa.s ⁿ)	4,3532	2,7917	1,8430	1,4533	1,2242
	n	0,2964	0,3704	0,4246	0,4813	0,5036
	χ^2	0,0048	0,0179	0,0271	0,0143	0,0189
	R^2	0,9995	0,9978	0,9952	0,9973	0,9958
J (0,08/0,08/0,33)	k (Pa.s ⁿ)	2,7678	1,7693	0,7810	0,5090	0,5123
	n	0,2773	0,3342	0,4485	0,5297	0,5492
	χ^2	0,0472	0,0028	0,0011	0,0025	0,0017
	R^2	0,9865	0,9988	0,9988	0,9966	0,9981

* As amostras correspondem ao percentual de gomas (xantana/guar/LBG), respectivamente.

Conforme KIM, DO-DAN e YOO (2010) o índice de comportamento do fluido (n) depende da quantidade de goma adicionada na amostra. Os autores estudaram a influência da goma xantana, guar e LBG em pasta de amido de batata doce em concentrações de 0,3 e 0,6% p/p, e verificaram que as amostras com maior concentração de gomas apresentaram maiores valores de (n), enquanto a amostra com LBG apresentou maiores valores de 0,83 (0,6% p/p LBG).

As amostras A, B e C contêm apenas um tipo de goma; nelas, os maiores valores de (n) foram na amostra C, com apenas goma LBG de 0,7578 na temperatura de 60 °C mostrando que a adição dessa goma torna o sistema mais próximo do comportamento newtoniano ($n \cong 1$). MARCOTTE et al. (2001) estudaram a influência da temperatura e concentração nos parâmetros reológicos de hidrocoloides utilizados em alimentos (xantana, carragema, pectina, gelatina, amido) e constataram que em soluções de 1% e 2% p/p de xantana o índice de comportamento variou pouco com o aumento da temperatura, porém na concentração de 3% p/p de xantana o valor aumentou em 66% (0,18 para 0,30) para as temperaturas de 20 e 80 °C, respectivamente.

Analisando a interação entre duas gomas (amostras D, E e F) verifica-se que os maiores valores de (n) foram obtidos na amostra com goma guar e LBG resultado esperado quando analisadas as amostras com apenas um tipo de goma, sendo a amostra apenas com xantana a que apresentou menor valor de índice de comportamento (0,1488 a 20 °C) em

relação à goma guar e LBG. As amostras D e F apresentam valores próximos de (n) demonstrando uma interação similar entre xantana/guar e xantana/LBG para este parâmetro. A goma guar é usada na indústria de alimentos com a finalidade de espessante uma vez que é mais econômica quando comparada com outros estabilizantes (KAYACIER e DOGAN, 2006). Sendo assim, a sinergia entre a goma guar/xantana no néctar de cacau demonstra a viabilidade da mistura dessas gomas com o intuito de economia de processo. Quando analisada a mistura das três gomas nas amostras G, H, I e J, os resultados seguem o mesmo padrão das amostras com apenas uma goma, ou seja, a maior quantidade de xantana apresenta menores valores de (n) . Desta forma, pode-se afirmar que a adição de maiores quantidades de goma xantana torna o sistema mais pseudoplástico. Do ponto de vista industrial este comportamento pseudoplástico é importante de ser considerado durante o processo de pasteurização, pois facilita o fluxo do fluido e de troca de calor durante o processamento, em virtude da diminuição na viscosidade aparente ocasionando menor perda de carga durante o fluxo resultando em menor demanda de energia durante o processamento (PIZARRO et al., 2010).

MANDALA, SAVVAS e KOSTAROPOULOS (2004) observaram que o índice de consistência (k) diminuiu com o aumento da temperatura em soluções de xantana e LBG em diferentes concentrações devido à maior resistência às forças de cisalhamento, provocada pelos entrelaços das macromoléculas dos polímeros na emulsão. Comportamento semelhante foi encontrado nas amostras de néctar de cacau adicionado com xantana, guar e LBG com tendência de redução de k com o aumento da temperatura. Comportamento similar é reportado na literatura de reologia de polpas e néctares (HAMINIUK et al., 2006; MAGERRAMOV et al., 2007; SHAROBA e RAMADAN, 2011). Os valores do índice de consistência variaram entre 6,4672 e 0,0952, para as amostras A e C, respectivamente, na temperatura de 20 °C. Analisando a adição de apenas uma das gomas ao néctar verifica-se que a xantana apresenta a maior influência no índice de consistência sendo que a amostra com apenas xantana apresenta valores de 5,9158 e a amostra com apenas LBG valores de 0,0687, na temperatura de 40 °C. MANDALA, SAVVAS, KOSTAROPOULOS (2004) verificaram, o comportamento reológico da adição de xantana e LBG em molho padrão, que a adição de maiores quantidades de xantana (0,25%) aumenta o índice de consistência em relação à amostra padrão. Nessas amostras verifica-se que o índice de consistência diminui com o aumento da temperatura, comportamento este foi o mesmo encontrado por GRANGEIRO et al. (2007) ao estudar o comportamento reológico da polpa de figo-da-índia. A exceção foi na amostra C (apenas

LBG) entre a temperatura de 50 °C e 60 °C, quando ocorreu um aumento neste parâmetro. Avaliando a adição de duas gomas em proporções iguais, as amostras com xantana (amostras D e F) apresentam menores valores de k quando comparada com as amostras com goma guar e LBG (amostra E), sinalizando a forte influência da xantana neste parâmetro, mesmo com interação com outra goma. As amostras com a mistura das três gomas (amostras H, I e J) apresentaram diminuição de k com o aumento da temperatura mas esses valores foram mais acentuados para a amostra com maior valor de goma guar (amostra I). A amostra G, com a mesma proporção de goma apresentou valores de índice de consistência próximos na temperatura de 20 °C aos valores da amostra com apenas goma xantana (amostra A), mas em temperaturas superiores este parâmetro diminuiu acentuadamente.

Na Tabela 4.11 se apresentam os parâmetros do modelo de Casson que apresenta o termo da tensão inicial, e apresentou valores de R^2 variando entre 0,8545 e 0,9989 e de χ^2 entre 0,0935 e $1,729 \times 10^{-4}$, mostrando-se estatisticamente satisfatório. Este modelo tem sido reportado na aplicação de estudos em produtos alimentícios como chocolate, polpas de frutas, gomas, suco de frutas e produtos de tomate. Dois parâmetros estão presentes, os termos $k_{oc}^2 = \tau_{oc}$, tensão de cisalhamento inicial (Pa) e k_c , viscosidade plástica de Casson (Pa.s). A tensão de cisalhamento inicial representa uma tensão que deve ser ultrapassada para o fluido começar a escoar, modelo que foi utilizado por diversos autores em produtos derivados de frutas e soluções de hidrocoloides (KESHANI, CHUAH e RUSSLY, 2012; SILVA et al., 2012a; KECHINSKI et al., 2011; SHAROBA e RAMADAN, 2011).

Para a tensão de cisalhamento inicial (k_{oc}) os valores variaram entre 2,2945 a 1,8353 para a amostra A e entre 0,3345 e 0,2728 para a amostra C. Entre as amostras adicionadas apenas com uma goma (amostra A, B e C) verifica-se que os menores valores de k_{oc} se mantêm na amostra C, apenas com LBG. A goma LBG é utilizada em ketchup devido a sua propriedade de aumentar levemente a textura do produto (BRYANT e McCLEMENTS, 2000). Das amostras com misturas binárias de gomas (amostra D, E e F) observa-se os menores valores de k_{oc} na amostra E, as interações entre GX/GG e GX/LBG apresentam valores de tensão de cisalhamento inicial similares. Na mistura das três gomas (amostras G, H, I, J) as amostras G e H apresentaram os maiores valores de k_{oc} , 2,1389 e 2,1016 Pa.

Tabela 4.11 - Parâmetros do modelo de Casson para as amostras de néctar de cacau adicionado com gomas

Amostra*	Parâmetros	20 °C	30 °C	40 °C	50°C	60°C
A (0,5/0/0)	k_{oc}	2,2945	2,2471	2,1536	1,9912	1,8353
	k_c	0,2040	0,2112	0,2279	0,2536	0,2815
	χ^2	0,0134	0,0206	0,0248	0,0313	0,0363
	R^2	0,8985	0,8611	0,8572	0,8545	0,8622
B (0/0,5/0)	k_{oc}	1,4133	1,1967	1,0058	0,8816	0,8061
	k_c	0,5416	0,5293	0,5244	0,5371	0,5237
	χ^2	0,0935	0,0787	0,0565	0,0534	0,0435
	R^2	0,8999	0,9106	0,9659	0,9393	0,9474
C (0/0/0,5)	k_{oc}	0,3345	0,2874	0,30043	0,2728	0,3125
	k_c	0,1163	0,1073	0,1009	0,1205	0,1671
	χ^2	0,0016	1,689x10 ⁻⁴	4,835x10 ⁻⁴	0,0010	1,729x10 ⁻⁴
	R^2	0,9914	0,9985	0,9952	0,9928	0,9989
D (0,25/0,25/0)	k_{oc}	1,7222	1,5575	1,4444	1,3686	1,2337
	k_c	0,3049	0,3199	0,3346	0,3609	0,3703
	χ^2	0,0237	0,0320	0,0345	0,0403	0,0394
	R^2	0,9183	0,9014	0,9026	0,9023	0,9087
E (0/0,25/0,25)	k_{oc}	0,6010	0,5842	0,5311	0,5125	0,5833
	k_c	0,2468	0,2488	0,2391	0,2618	0,26711
	χ^2	4,391x10 ⁻⁴	0,0013	5,637x10 ⁻⁴	0,0012	7,709x10 ⁻⁴
	R^2	0,9969	0,9911	0,9958	0,9963	0,9954
F (0,25/0/0,25)	k_{oc}	1,8361	1,7645	1,3731	1,1836	1,2112
	k_c	0,2850	0,2797	0,2704	0,2969	0,3321
	χ^2	0,0146	0,0149	0,0164	0,0202	0,0234
	R^2	0,9407	0,9374	0,9271	0,9260	0,9309
G (0,17/0,17/0,17)	k_{oc}	2,1389	1,6343	1,1753	1,0090	0,9230
	k_c	0,2910	0,3149	0,3335	0,35111	0,3724
	χ^2	0,0109	0,0165	0,0232	0,0257	0,0254
	R^2	0,9569	0,9450	0,9319	0,9320	0,9398
H (0,33/0,08/0,08)	k_{oc}	2,1016	1,9199	1,7239	1,5481	1,3435

	k_c	0,2554	0,2667	0,2798	0,2854	0,3072
	χ^2	0,0191	0,0272	0,0290	0,0317	0,0254
	R^2	0,9071	0,8823	0,8852	0,8804	0,9142
	k_{oc}	1,6671	1,2153	0,9048	0,7412	0,6394
I (0,08/0,33/0,08)	k_c	0,3630	0,3889	0,3815	0,3980	0,3932
	χ^2	0,0201	0,0295	0,0280	0,0226	0,0233
	R^2	0,9494	0,9361	0,9370	0,9525	0,9499
	k_{oc}	1,3353	1,0251	0,70786	0,5351	0,5149
J (0,08/0,08/0,33)	k_c	0,2731	0,2672	0,23155	0,2345	0,2514
	χ^2	0,0267	0,0101	0,00177	$9,675 \times 10^{-4}$	0,0016
	R^2	0,8888	0,9529	0,98611	0,9926	0,9894

* As amostras correspondem ao percentual de gomas (xantana/guar/LBG), respectivamente

Os valores da viscosidade plástica de Casson (k_c) estão na faixa de 0,5416 e 0,1009 Pa.sⁿ. O aumento da temperatura não apresentou influência definida para k_c . Observa-se que a amostra B, com apenas goma guar, apresentou os maiores valores de k_c em relação às amostras A e C, também com apenas uma goma. A interação entre GX/GG apresentou valores maiores de k_c em referência às interações de GG/LBG e GX/LBG. Nas amostras G, H, I e J se evidencia a influência da goma guar, sendo a amostra I a que apresentou os maiores valores de k_c . De acordo com SILVA et al. (2012a) a escassez de estudos do comportamento reológico de néctares de frutas tropicais faz com que as indústrias apliquem, no processamento desses produtos, condições empregadas no processamento de frutas temperadas, o que pode acarretar erros no desenvolvimento do produto e do processo.

Dos dois modelos testados para representar o comportamento reológico dos néctares de polpa de cacau adicionados com gomas xantana, guar e locusta (LBG), o modelo de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) apresentou na maioria das amostras os maiores valores de R^2 , exceto na amostra C (20, 30 e 40 °C) e na amostra E (20 °C), sendo considerado melhor que o modelo de Casson para estimar os reogramas dos néctares de polpa de cacau.

4.8 – Comportamento da viscosidade aparente e o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG

As Figuras 4.51 a 4.60 correspondem à viscosidade aparente (η_{ap}) versus taxa de deformação (s^{-1}) com ajustes pelo modelo do tipo lei da potência. Para todas as amostras verifica-se tendência do decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de deformação. Este comportamento é típico de polpas de frutas, como observado por GASPARETTO e GUIMARÃES (2000) em polpa de abacaxi e manga, por FERREIRA et al. (2002) em polpa de goiaba, por CABRAL, QUEIROZ, FIGUEIRÊDO (2002) em polpa de cupuaçu, por SILVA (2008) em polpa de jenipapo, por HAMINIUK et al. (2006) em polpa de araçá e por FERNANDES et al. (2010) em polpa de morango. Em algumas amostras visualiza-se o decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da temperatura que, em produtos à base de frutas, pode ser explicado devido ao aumento da temperatura provocar maior mobilidade das partículas em suspensão.

Verifica-se, para taxas de deformação superiores a $10 s^{-1}$ a viscosidade tende a estabilizar em todas as temperaturas. Observando as Figuras 4.51 a 4.53, verifica-se que as curvas da amostra A foram muito próximas demonstrando a menor influência da temperatura. Segundo MARCOTTE et al. (2001) soluções de xantana têm a capacidade de manter sua rede de gel e viscosidade a temperaturas mais elevadas. A Figura 4.51, adicionada apenas com xantana, e a Figura 4.58, com a mistura das três gomas sendo a xantana em maior proporção, apresentam os maiores valores de viscosidade, podendo-se verificar que a xantana exerce forte influência na viscosidade do néctar de cacau.

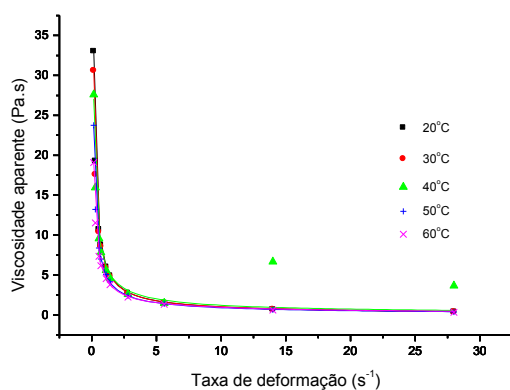


Figura 4.51 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,5% de xantana ajustado pela lei da potência (amostra A)

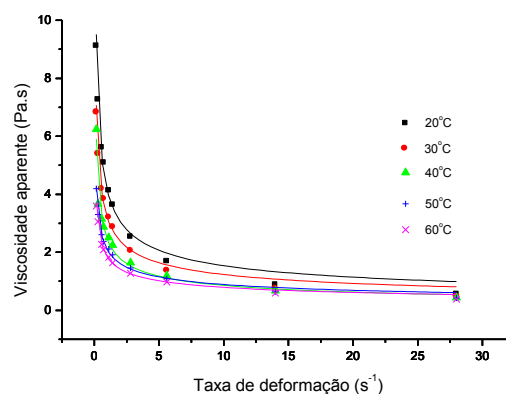


Figura 4.52 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,5% de guar ajustado pela lei da potência (amostra B)

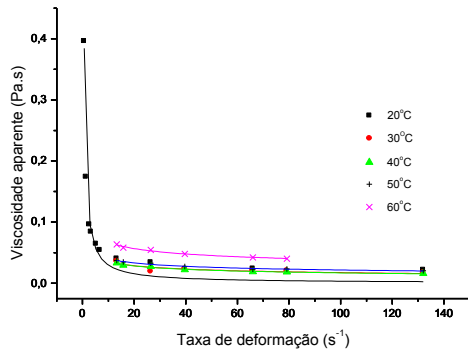


Figura 4.53 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,5% de LBG ajustado pela lei da potência (amostra C)

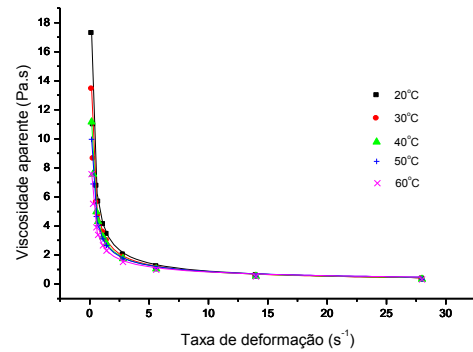


Figura 4.54 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% guar, ajustado pela lei da potência (amostra D)

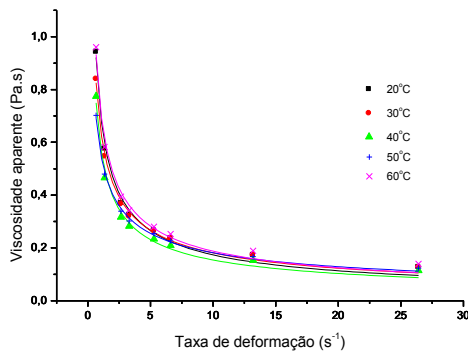


Figura 4.55 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,25% de guar e 0,25% de LBG ajustado pela lei da potência (amostra E)

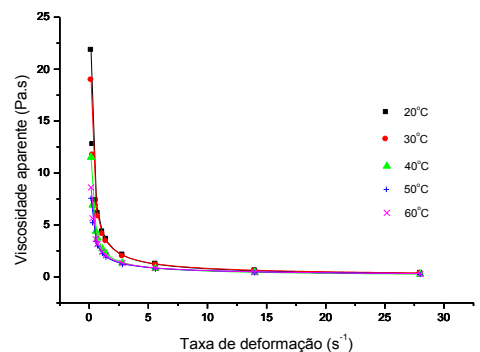


Figura 4.56 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de LBG ajustado pela lei da potência (amostra F)

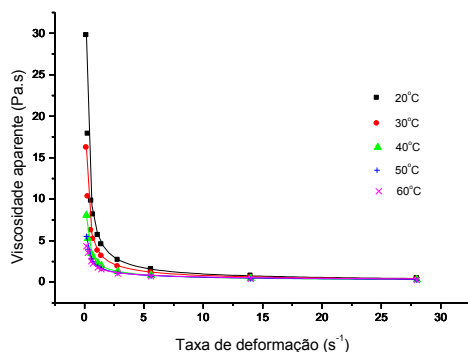


Figura 4.57 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,17% de xantana, 0,17% de guar e 0,17% de LBG, ajustado pela lei da potência (amostra G)

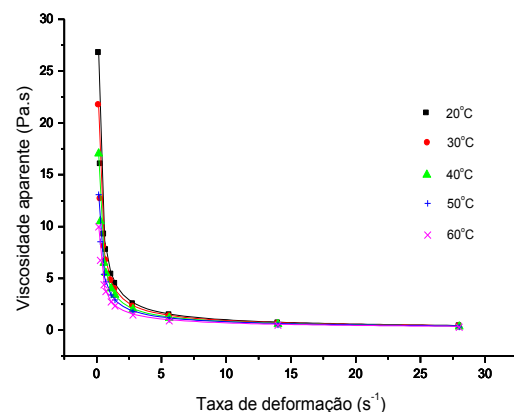


Figura 4.58 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,33% de xantana, 0,08% de guar e 0,08% de LBG, ajustado pela lei da potência (amostra H)

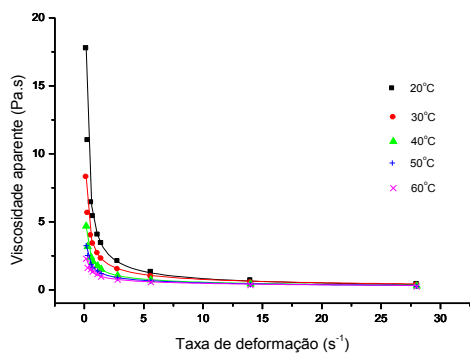


Figura 4.59 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,33% de guar e 0,08% de LBG ajustado pela lei da potência (amostra I)

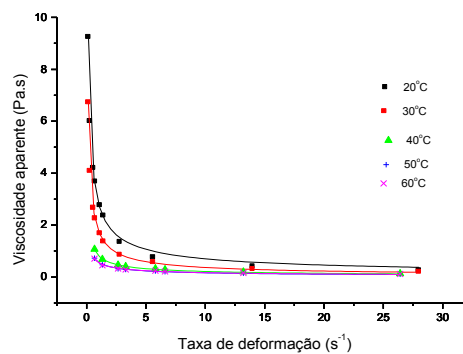


Figura 4.60 - Viscosidade aparente do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% de guar e 0,33% de goma LBG ajustado pela lei da potência (amostra J)

Segundo SATO e CUNHA (2007), a energia de ativação (E_a) é útil para avaliar o efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos do fluido sendo que, quanto maior o valor de E_a maior também será a influência da temperatura. Desta forma, a viscosidade aparente de purês de frutas diminui moderadamente com o aumento da temperatura enquanto que a de sucos clarificados apresenta um declínio mais intenso. De acordo com os autores, esta diferença pode ser explicada pela presença da polpa suspensa nos purês de vez que a temperatura não tem grande influência nas propriedades de escoamento.

Na Tabela 4.12 pode-se observar o ajuste da equação de Arrhenius (Eq. 3.1) para a viscosidade aparente do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG. Nas amostras avaliadas a equação apresentou ajuste satisfatório para estimar o efeito da temperatura na viscosidade aparente. Os valores da energia de ativação foram entre 7,1677 e 186,7683 kcal/mol; esses valores estão consistentes com os valores disponíveis na literatura para fluidos alimentícios (HAMINIUK, 2005; DAK, VERMA, JAAFFREY, 2007; AKBULUT, COKLAR e OZEN, 2008; FALGUERA e IBARZ, 2010).

Avaliando as amostras com apenas um tipo de goma verifica-se que a amostra C apresenta o maior valor da E_a 82,0212 kcal/mol enquanto a amostra A, com apenas xantana, obteve o menor valor da E_a 7,1677 kcal/mol. As amostras D, E e F apresentam a interação entre dois tipos de gomas, novamente é possível verificar os maiores valores para as amostras com presença de LBG e menores com goma xantana. Quando analisada a presença de três gomas nas amostras G, H, I e J, notam-se valores maiores da E_a para a amostra com maior quantidade de LBG (J). Isto indica que a adição de LBG ao néctar de

cacau apresenta uma textura mais heterogênea e distribuição de partículas menos uniforme em relação ao néctar de cacau com xantana (SENGÜL et al., 2007). Desta forma, pode-se afirmar que a adição da goma LBG acarreta maior influência da temperatura na viscosidade aparente do néctar de cacau. Maiores valores de energia de ativação (E_a) indicam uma mudança mais rápida na viscosidade com a temperatura (FERREIRA, 2008).

Tabela 4.12 - Parâmetros obtidos pela equação de Arrhenius com base na viscosidade aparente à taxa de deformação de 14 s^{-1}

Amostra*	E_a (kJ/mol)	b	R^2	χ^2
A (0,5/0/0)	7,1677	-1,0873	0,8786	$1,9519 \times 10^{-4}$
B (0/0,0/0)	32,2571	-3,3159	0,9517	0,0014
C (0/0/0,5)	82,0212	-3,7203	0,6951	0,0609
D (0,25/0,25/0)	10,1581	-1,5301	0,7371	0,0010
E (0/0,25/0,25)	19,4809	-0,0172	0,8986	0,0012
F (0,25/0/0,25)	34,2589	-3,8832	0,6319	0,0188
G (0,17/0,17/0,17)	57,5030	-5,9756	0,8610	0,0147
H (0,33/0,08/0,08)	33,7749	-3,6842	0,9963	$2,3477 \times 10^{-4}$
I (0,08/0,33/0,08)	58,2408	-6,1435	0,9368	0,0063
J (0,08/0,08/0,33)	186,7683	-18,6191	0,8117	0,2225

* As amostras correspondem ao percentual de gomas (xantana/guar/LBG), respectivamente.

4.9 - Caracterização da dependência do tempo do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG

A análise de dependência do tempo para o néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG, foi medida na taxa de deformação constante de 50 s^{-1} , na temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com FERREIRA (2008), a medição da dependência do tempo em suspensões alimentícias pode ser realizada usando-se varredura crescente e decrescente de taxas de deformação ou se aplicando uma taxa de deformação constante por um período específico de tempo.

Nas Figuras 4.61 a 4.70 se encontram os gráficos da viscosidade aparente versus tempo de aplicação a taxa de deformação constante. Através destes gráficos é possível observar que a maioria das amostras não apresentou dependência com o tempo, isto é, a

viscosidade aparente não variou com o tempo para taxa de deformação constante de 50 s^{-1} , com exceção da mistura binária de xantana/LBG (amostra F), que apresentou variação na viscosidade aparente indicando uma dependência com o tempo.

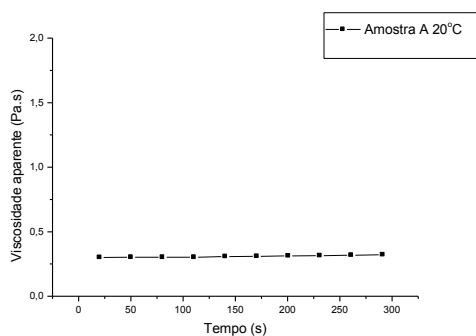


Figura 4.61 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,5% de xantana (amostra A), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

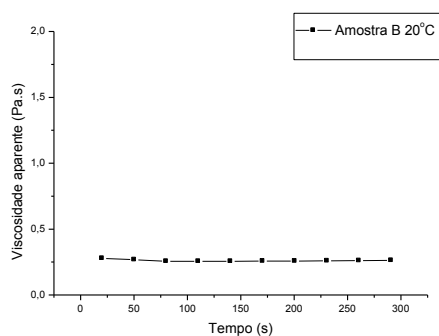


Figura 4.62 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,5% de guar (amostra B), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

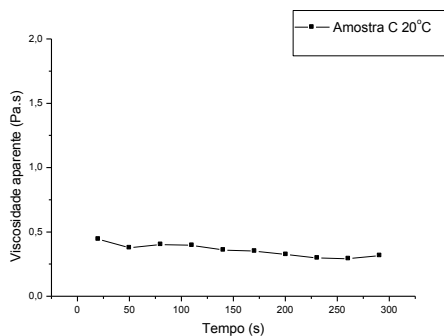


Figura 4.63 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,5% de LBG (amostra C), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

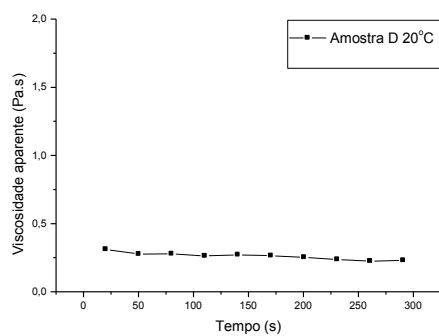


Figura 4.64 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de guar (amostra D), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

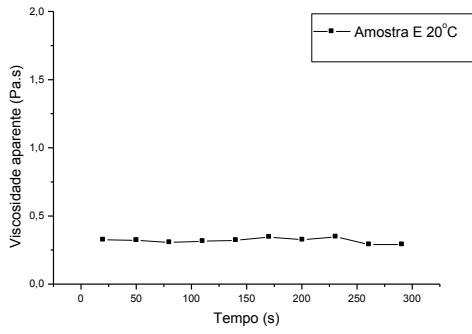


Figura 4.65 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,25% de guar e 0,25% de LBG (amostra E), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

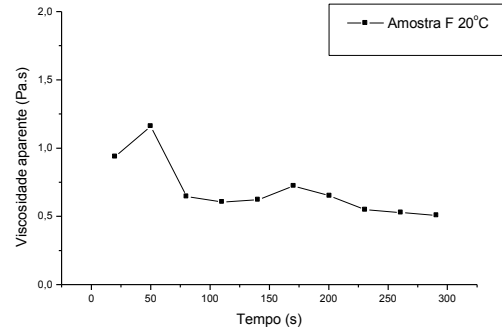


Figura 4.66 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,25% de xantana e 0,25% de LBG (amostra F), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

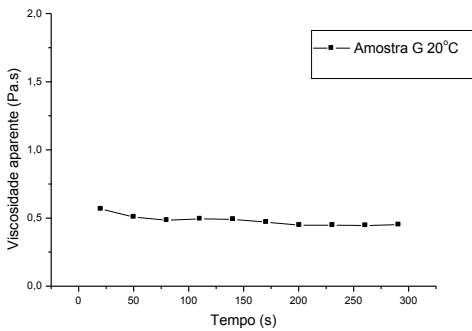


Figura 4.67 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,17% de xantana, 0,17% de guar e 0,17% de LBG (amostra G), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

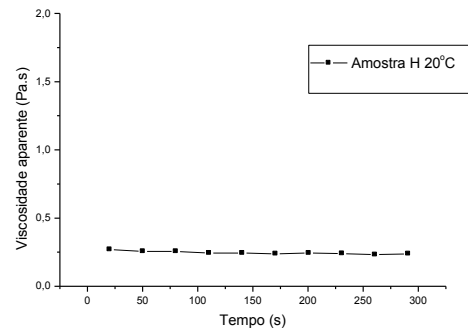


Figura 4.68 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,33% de xantana, 0,08% de guar e 0,08% de LBG (amostra H), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

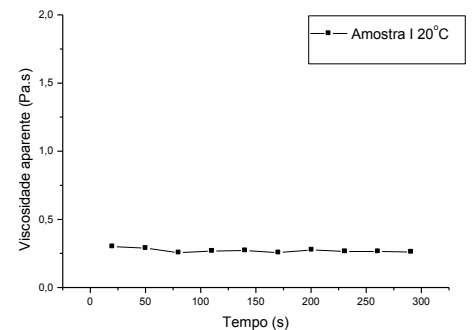


Figura 4.69 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,33% de guar e 0,08% de LBG (amostra I), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

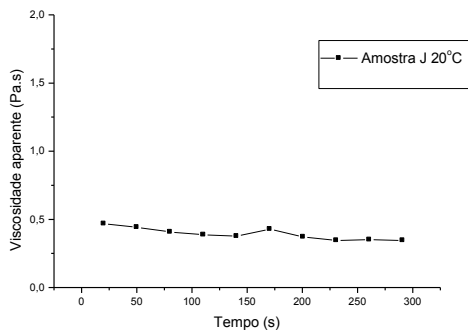


Figura 4.70 - Viscosidade aparente versus tempo do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% de guar e 0,33% de LBG (amostra J), a taxa de deformação de 50 s^{-1}

De acordo com CHOI e YOO (2004) a dependência do tempo pode ser descrita através dos modelos de Weltman (Eq. 2.11), Hahn (Eq. 2.12) e Figoni e Shoemaker (Eq. 2.13). Neste estudo os três modelos foram utilizados; os valores de R^2 e χ^2 foram próximos. Desta forma, os três modelos podem ser utilizados para amostra com 0,25% de xantana e 0,25% de LBG (Tabela 4.13). O modelo de Weltman foi utilizado por DOLZ et al. (2007) estudando o comportamento reológico de soluções de xantana e LBG acrescentados em maionese.

Tabela 4.13 - Parâmetros do modelo de Weltman, Hahn e Figoni e Shoemaker para néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F)

Weltman					
A		B		R^2	χ^2
80,8050		9,6129		0,6256	43,9281
Hahn					
P	a	τ_e	R^2	χ^2	
3,4789	0,0096	24,5398	0,6517	46,7135	
Figoni e Shoemaker					
τ_e	τ_{max}	$\tau_{max}-\tau_e$	k_1	R^2	χ^2
24,5396	56,9656	32,4260	0,0096	0,6517	46,7135

4.10- Ensaio em estado dinâmico do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG

Com o intuito de determinar a região de viscoelasticidade linear, foi realizada uma varredura de tensão em cada amostra. É de fundamental importância a análise em regime dinâmico ser realizada nesta região pois, de forma diferente, os valores dos módulos serão muito menores devido ao cisalhamento e à destruição da rede péctica (HAMINIUK, 2007). Analisando a região viscoelástica linear das amostras verificou-se que a aplicação de 3% de deformação e frequência de 0,01 a 10 Hz foi satisfatória para determinar os espectros mecânicos das amostras. De acordo com SATO e CUNHA (2007) o estudo preliminar é importante para mensurar o valor máximo de tensão no qual não há quebra nem alterações na estrutura da amostra. O limite da linearidade pode ser determinado quando os Módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em uma tensão ou deformação passam a variar fortemente após um intervalo em que esses valores se mantêm praticamente

constantes. Nas Figuras 4.71 a 4.80 se encontram representados os espectros mecânicos do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG em diferentes concentrações como função da frequência na temperatura de 20°C.

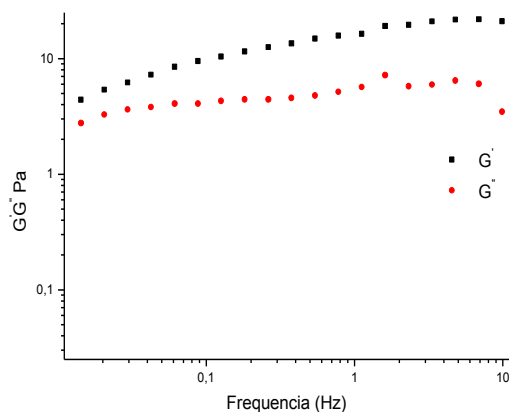


Figura 4.71 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,5% de goma xantana (amostra A)

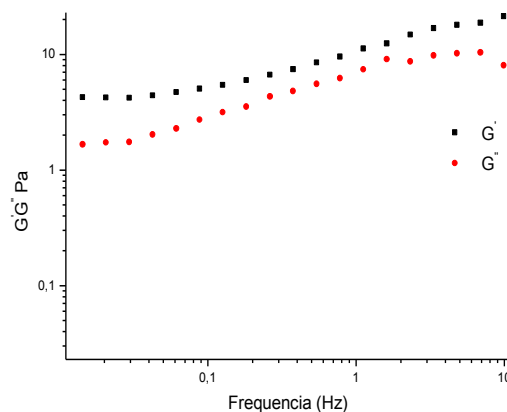


Figura 4.72 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,5% de goma guar (amostra B)

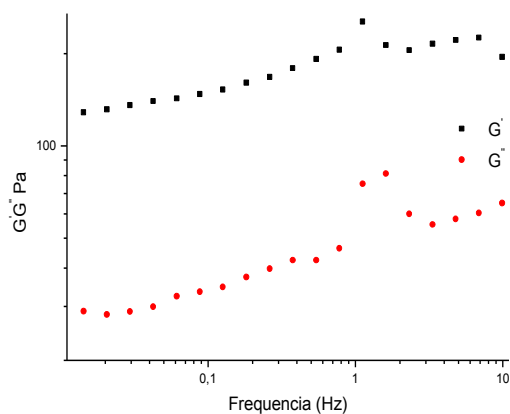


Figura 4.73 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,5% de goma LBG (amostra C)

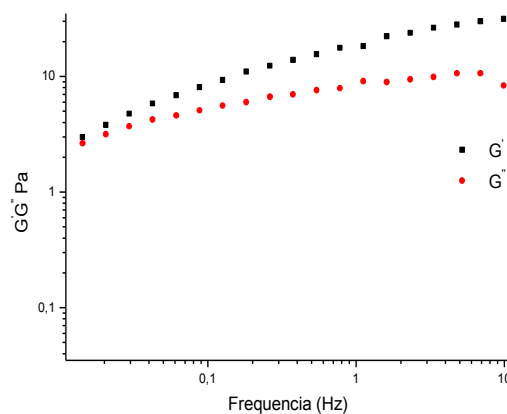


Figura 4.74 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,25% goma xantana e 0,25% goma guar (amostra D)

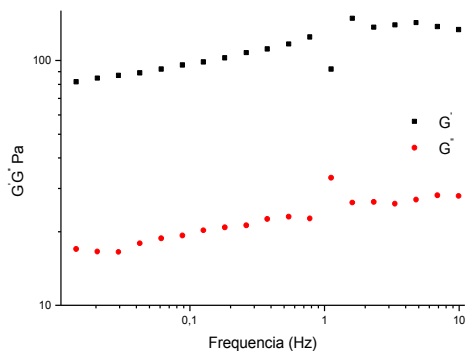


Figura 4.75 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma LBG (amostra E)

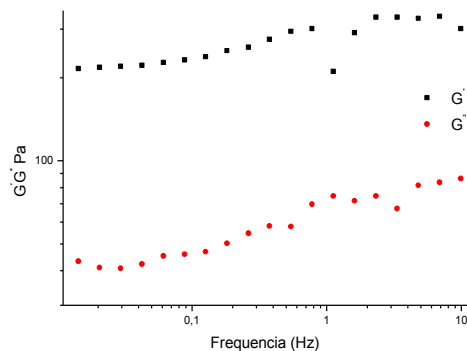


Figura 4.76 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F)

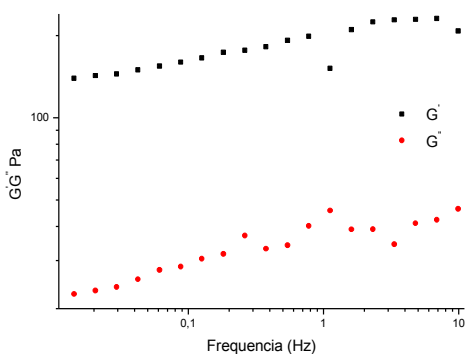


Figura 4.77 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,17% de goma xantana, 0,17% de goma guar e 0,17% de goma LBG (amostra G)

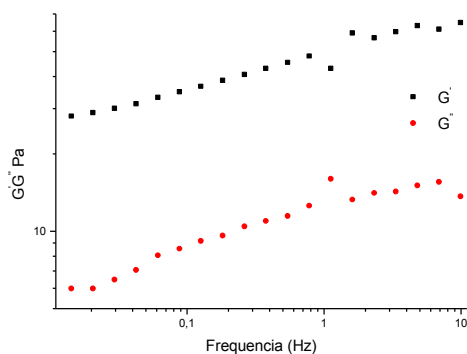


Figura 4.78 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,33% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra H)

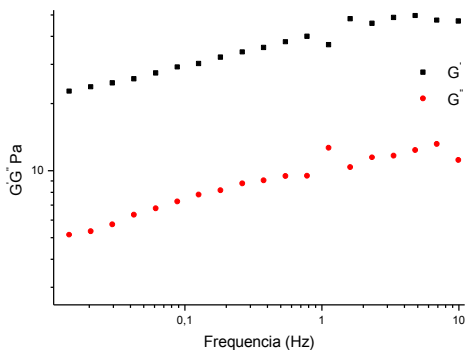


Figura 4.79 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,33% guar e 0,08% de goma LBG (amostra I)

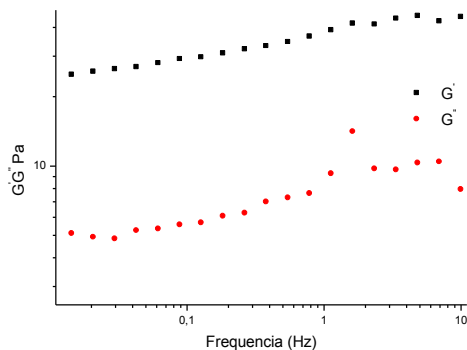


Figura 4.80 - Espectro mecânico do néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% de guar e 0,33% de LBG (amostra J)

Para todas as amostras observa-se dependência dos valores de G' e G'' com a frequência, mostrando comportamento de um semissólido, predominância do caráter elástico sobre o viscoso, ou seja, valores de G' superiores a G'' . Produtos com comportamento elástico são mais difíceis de ser dosados sendo oportuna maior força aplicada para que o escoamento ocorra podendo afetar as características do produto. Produtos com comportamento viscoso são mais fáceis de dosar, tanto por equipamentos como em operações automáticas ou manuais (MIQUELIM, 2007). Comportamento similar foi reportado para: soluções de gomas LBG e arroz (CORREA et al., 2013); polpa de seriguela (AUGUSTO, CRISTIANINI, IBARZ, 2012); suco de pêssego com adição de fibras (AUGUSTO et al., 2011); polpa de cupuaçu adicionada com gomas xantana e guar (FERREIRA, 2008); polpa de umbu adicionada com gomas xantana e gelana (PEREIRA, 2007) e suco de mandarin (FALGUERA et al., 2010). Do ponto de vista estrutural, as amostras A, B e D, por apresentarem as menores distâncias entre G' e G'' , formaram estrutura de geis mais fracos em relação às demais amostras. Este comportamento de gel fraco é tipicamente observado em suspensões com estruturas do tipo rede, sendo característica de produtos de fruta e semelhante ao relatado para produtos de tomate e outros de origem vegetal (AUGUSTO et al., 2013).

Em todas as amostras os valores de G' são maiores que G'' e não foi observado o “fenômeno de *crossover*” (Figuras 4.71 a 4.80) com o aumento da frequência, ou seja, uma interseção entre G' e G'' nos espectros mecânicos confirmando o caráter de gel. Em uma solução diluída G'' é muito maior que G' em toda a faixa de frequência mas se aproximam um do outro em altos valores de frequência. Nas soluções concentradas as curvas de G'' e G' se interceptam no meio da faixa de frequência apresentando a evidência de um comportamento mais próximo de um sólido em altas frequências. Gel é quando G' é significativamente maior que G'' através de toda a faixa de frequência (HAMINIUK, 2007).

Apresentam-se, na Tabela 4.14 apresentam-se os valores de Módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), razão G''/G' em frequência angular de 6,95 Hz para as amostras em estudo. A razão de G''/G' variou entre 0,55 a 0,18, com todos os valores maiores que 0,1, indicando que as amostras não são geis verdadeiros, ou seja, estas amostras têm uma estrutura entre a de um biopolímero concentrado e um gel verdadeiro, sendo caracterizados como geis fracos. Isto confirma a pseudoplasticidade das amostras, conforme as experiências no estado estacionário (MANDALA, SAVVAS e KOSTAROPOULOS, 2004).

Tabela 4.14 – Módulo do armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e razão G''/G' à frequência angular de 6,16 Hz para néctar de cacau adicionado com goma xantana, guar e LBG em diferentes concentrações

Amostra*	G'	G''	G''/G'
A (0,5/0/0)	21,50	5,97	0,28
B (0/0,5/0)	18,59	10,30	0,55
C (0/0/0,5)	224,13	60,12	0,27
D (0,25/0,25/0)	29,57	10,50	0,35
E (0/0,25/0,25)	137,35	28,03	0,20
F (0,25/0/0,25)	331,51	83,19	0,25
G (0,17/0,17/0,17)	229,95	42,11	0,18
H (0,33/0,08/0,08)	60,85	15,55	0,26
I (0,08/0,33/0,08)	47,05	13,09	0,28
J (0,08/0,08/0,33)	42,52	10,44	0,25

* As amostras correspondem ao percentual de gomas (xantana/guar/LBG), respectivamente.

Analisando as amostras com apenas uma goma (amostras A, B e C), verifica-se a maior diferença entre G' e G'' para a amostra C; esta diferença também é verificada nas misturas binárias e terciárias mostrando a influência da LBG na grande diferença entre os valores G' e G'' . Comportamento similar foi observado por MANDALA; SAVVAS e KOSTAROPOULOS (2004) para soluções de goma xantana e LBG em concentração de 0,09% p/p. A adição de goma guar, LBG, triacanthose (*S. japonica*) conduz à formação de geis fortes em comparação com a carragena e xantana isoladas porém este efeito é mais forte para goma LBG e *S. japonica* (MARTÍNEZ-PADILHA, LÓPEZ-ARAIZA e TECATE, 2004). As amostras com xantana e guar apresentaram menores diferenças entre G' e G'' , com valores de G' de xantana superiores, os valores maiores de G' da xantana em relação a G' da goma guar podem ser atribuídos à formação de uma rede de gel fraco devido à rigidez e conformação ordenada da estrutura de moléculas de xantana. Esta estrutura rígida implica em uma mobilidade muito mais limitada das cadeias resultando em um gel fraco; outro fator é a maior sinergia entre xantana e GG, devido à sua alta capacidade de hidratação e melhor propriedade espessante em relação à LBG (KIM, DODAN e YOO, 2010). De forma geral, as misturas das gomas acarretaram um aumento significativo nos valores de G' , sinalizando tendência para um comportamento mais predominante de um alimento semissólido. Este aumento do valor do módulo de

armazenamento na mistura das gomas pode ser atribuído à interação dessas gomas com a pectina presente no néctar que promove a formação de um gel forte, bem como a formação de uma estrutura mais complexa de moléculas de cadeia longa e partículas fortemente solvatadas formando uma rede mais compacta (RAMOS e IBARZ, 2006). A mistura GX/LBG (amostra F) apresentou o maior valor de G' (331,51). De acordo com WHISTLER e BeMILLER (1993), a goma xantana e a goma LBG não formam gel, mesmo em altas concentrações; entretanto, misturas das duas gomas com concentração total de 0,5% ou acima formam geis reversíveis com propriedades de textura única. A resistência do gel e da elasticidade pode ser ajustada através da variação da proporção de goma LBG e xantana pois os geis mais firmes e elásticos contêm quantidades iguais das gomas. A gelatinização pode ser induzida por cisalhamento elevado, tal como aquecimento. Esses geis são afetados pelo pH e sua textura pode ser adicionalmente modificada por introdução de amidos ou outros hidrocoloides.

As principais vantagens para a utilização de goma guar são seu baixo custo, disponibilidade e fácil capacidade de formar soluções viscosas e geis em baixas concentrações. Por outro lado, a estrutura da cadeia de galactomanana de guar pode ser seletivamente modificada para adequar propriedades de formulações e abrir novas oportunidades para seu uso; por exemplo, a redução do teor de galactose (cadeia lateral) da guar pode ser utilizada para formar geis sinérgicos com o biopolímero, tais como xantana, carragema e LBG nas aplicações de alimentos diversos.

Na Tabela 4.15 se apresentam os parâmetros de ajuste do modelo da lei da potência (Eq. 3.4) para as amostras em estudo. Como as amostras foram consideradas um gel, a dependência de G' para as amostras em função da frequência angular foi avaliada conforme sugerido pelos autores (AUGUSTO, CRISTIANINI, IBARZ, 2012; AUGUSTO et al., 2011).

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos foram de 0,8698 a 0,9898, ou seja, o modelo é estatisticamente satisfatório. O parâmetro b da equação indica que em valores próximos de zero o sistema pode ser considerado gel verdadeiro enquanto em um gel fraco soluções concentradas ou dispersões terão um valor de b distantes positivamente de zero. Os valores de b para G' (0,0965 e 0,3680) e G'' (0,0836 e 0,3127) para todas as amostras demonstram o caráter gel das amostras. Entre as amostras com apenas uma goma verifica-se a amostra com LBG com menor valor ($b = 0,1043$), confirmando sua característica de formação de gel no sistema, em relação às gomas guar e xantana. Quanto às misturas binárias a amostra D apresentou o maior valor ($b = 0,3680$) indicando que a mistura de

GX/LBG acarreta um sistema de gel fraco. Essa característica de gel fraco pode ser atribuída à polpa de cacau não pela adição das gomas, pois mesmo misturas dessas gomas não formam geis porém aumentam a viscosidade; apesar disto, a mistura com goma locusta forma uma estrutura de gel no sistema, conforme comprovado nesse estudo na amostras E e F (MARTÍNEZ-PADILHA, LÓPEZ-ARAIZA e TECATE, 2004). Nas misturas ternárias verifica-se o menor valor do coeficiente angular ($b = 0,0831$) para a amostra com quantidades iguais de gomas seguida da amostra J ($a = 0,1004$), evidenciando a influência da goma LBG na formação de sistemas com características mais próximas de gel verdadeiro quando relacionadas às gomas xantana e guar.

Tabela 4.15 - Dependência do módulo de armazenamento (G') com a frequência do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG em diferentes concentrações

Amostra *	G'			G''		
	a	b	R^2	A	b	R^2
A (0,5/0/0)	1,1996	0,2744	0,9689	0,7249	0,1420	0,9216
B (0,5/0/0)	1,0286	0,2706	0,9846	0,7812	0,3127	0,9778
C (0/0/0,5)	2,2822	0,1043	0,9132	1,7033	0,1398	0,8907
D (0,25/0,25/0)	1,2337	0,3680	0,9824	0,8818	0,2107	0,9497
E (0/0,25/0,25)	2,0749	0,0965	0,9167	1,3846	0,0836	0,8976
F (0,25/0/0,25)	2,4488	0,0720	0,8759	1,8133	0,1164	0,9569
G (0,17/0,17/0,17)	2,2849	0,0831	0,9207	1,5631	0,0993	0,9283
H (0,33/0,08/0,08)	1,6873	0,1398	0,9864	1,0815	0,1544	0,9627
I (0,08/0,33/0,08)	1,5947	0,1288	0,9809	0,9966	0,1364	0,9634
J (0,08/0,08/0,33)	1,5698	0,1004	0,9898	0,9098	0,1253	0,8698

* As amostras correspondem ao percentual de gomas (xantana/guar/LBG), respectivamente.

O efeito do tempo de cisalhamento em regime dinâmico nas amostras está apresentado nas Figuras 4.81 a 4.90. De forma geral, o tempo teve pouca influência nas amostras; a exceção foi para a amostra D, que apresentou o menor distanciamento entre G' e G'' . Pela análise dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), constata-se a tendência dos módulos aumentarem a partir do tempo de 300 s, embora a tendência de G' maior se mantenha. Esta análise vem confirmar os resultados obtidos pela análise dos módulos em função da frequência, ou seja, as amostras formam um sistema caracterizado como gel fraco.

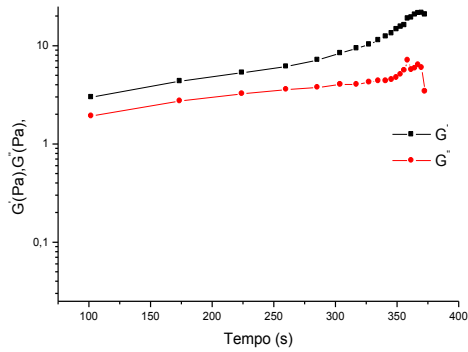


Figura 4.81 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,5% de goma xantana (amostra A)

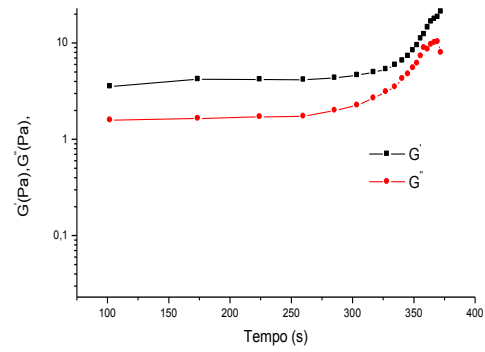


Figura 4.82 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com) com 0,5% de goma guar (amostra B)

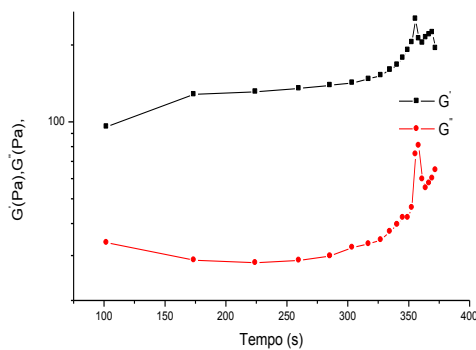


Figura 4.83 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,25% goma xantana e 0,5% de goma LBG (amostra C)

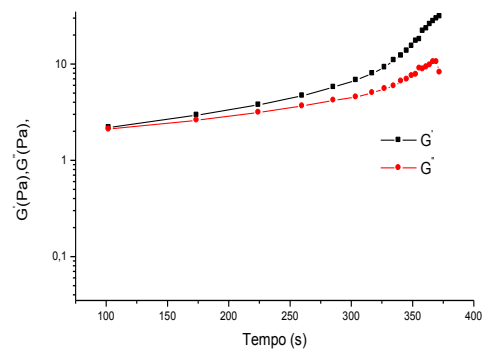


Figura 4.84 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,25% goma guar (amostra D)

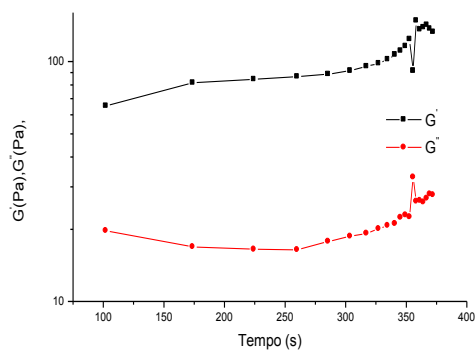


Figura 4.85 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F)

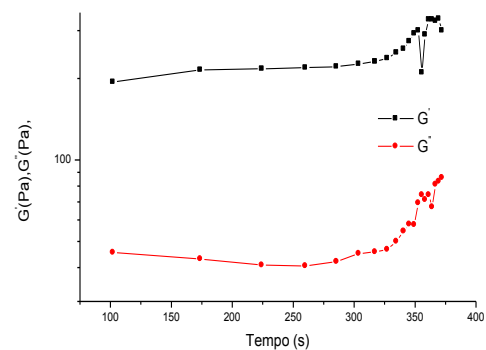


Figura 4.86 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma LBG (amostra E)

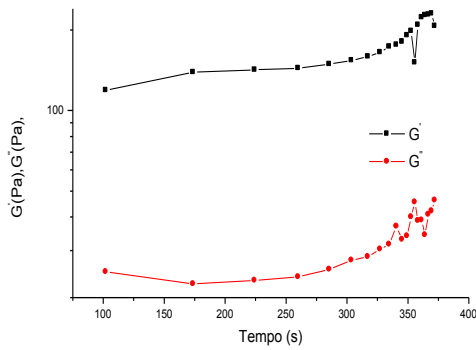


Figura 4.87 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,17% de xantana, 0,17% de guar e 0,17% de LBG (amostra G)

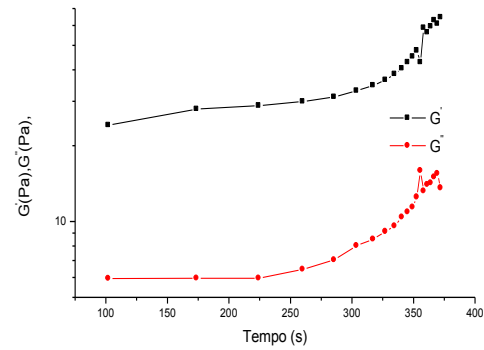


Figura 4.88 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,33% de xantana, 0,08% de guar e 0,08% de LBG (amostra H)

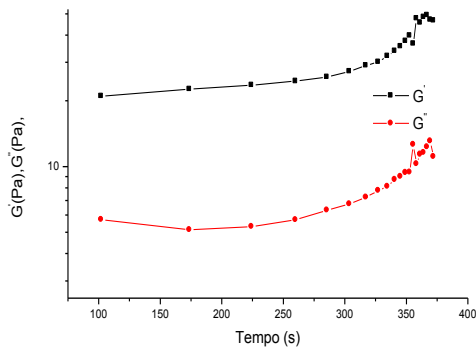


Figura 4.89 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,33% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra I)

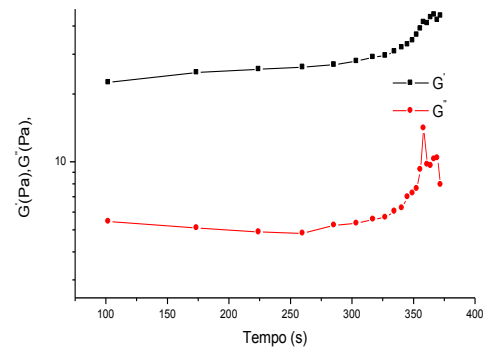


Figura 4.90 - Efeito do tempo de cisalhamento no néctar de cacau com 0,08% de xantana, 0,08% de guar e 0,33% de LBG (amostra J)

Na Figura 4.91 se representam os valores da tangente do ângulo de fase, ângulo δ , denominado como a função de perda ($\tan \delta = G''/G'$) para o néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG. A $\tan \delta$ é uma medida adimensional que compara a quantidade de energia perdida durante um ensaio dinâmico com a quantidade de energia armazenada durante o período, e indica a predominância elástica ou viscosa na amostra (CASTRO, 2003). Observam-se as maiores inclinações para as amostras A, B e D. As amostras com goma xantana e guar demonstram tendência dessas gomas formarem um sistema de geis mais fracos, como demonstrado anteriormente em comparação com as demais amostras.

Na Figura 4.92 se apresenta a variação da viscosidade complexa (η^*) com a frequência, que ratifica a formação de geis mais fracos das amostras A, B e D, devido a baixas (η^*).

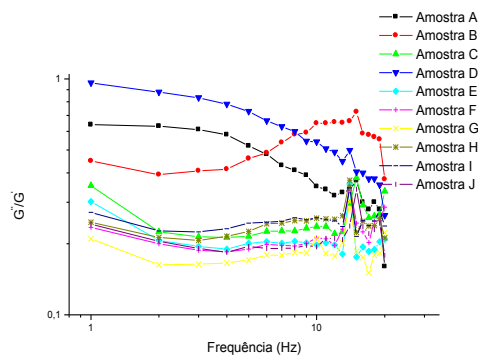


Figura 4.91 - Efeito da mistura de xantana, guar e LBG no néctar de cacau sobre a função de perda ($\tan \delta$)

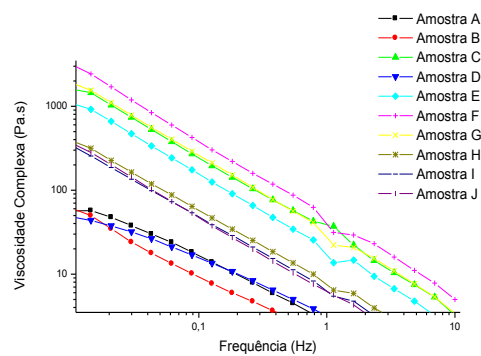


Figura 4.92 - Efeito da mistura de xantana, guar e LBG no néctar de cacau sobre a viscosidade complexa (η^*)

4.11- Regra de Cox-Merz do néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG

Para confirmar o caráter de gel formado nas amostras de néctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG, aplicou-se a regra de Cox-Merz na qual é plotado o gráfico da viscosidade complexa η^* e viscosidade aparente η_{ap} versus a frequência e taxa de deformação, respectivamente. Quando a curva de η^* é consistentemente maior em relação à curva de η_{ap} , pode-se afirmar que existe uma estrutura de gel. A regra de Cox-Merz é indicada para polímeros fundidos e soluções poliméricas; pouco aplicada para sistemas de alimentos complexos altamente estruturados, com muitas partículas e fibras, como a polpa de fruta, devido à quebra da estrutura do material, em ensaios que envolvem altas tensões de cisalhamento nas quando esta regra é válida para produtos alimentícios, as propriedades reológicas podem ser obtidas em estado dinâmico ou dinâmico. Isto é particularmente útil devido à limitação de cada experimento (AUGUSTO et al., 2013; GUNASEKARAN e AK, 2000; RAO e COOLEY, 1992).

Nas Figuras 4.93 a 4.102 pode-se observar, para todas as amostras, que a viscosidade complexa (η^*) foi superior à viscosidade aparente (η_{ap}) no intervalo de frequência e taxa de deformação avaliado, confirmando a formação do gel fraco nesses sistemas. Comportamento similar foi observado por HAMINIUK (2007) com polpas de araçá e amora-preta, FERREIRA (2008) em polpa de cupuaçu adicionada com gomas xantana e guar; porém para as amostras A, B, C, D e J as distâncias entre as curvas não

foram tão significativas indicando que a regra de Cox-Merz não deve ser aplicada para essas amostras.

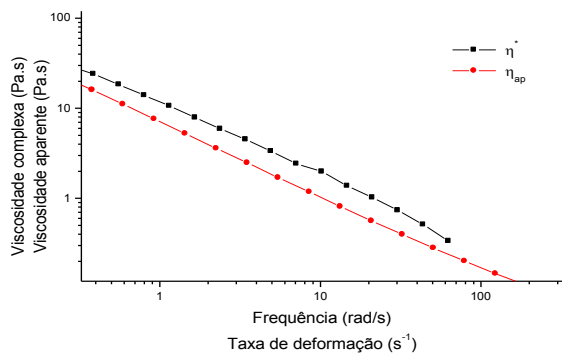


Figura 4.93 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,5% de goma xantana (amostra A)

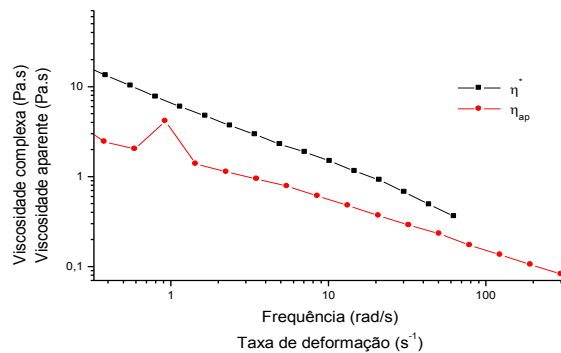


Figura 4.94 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,5% de goma guar (amostra B)

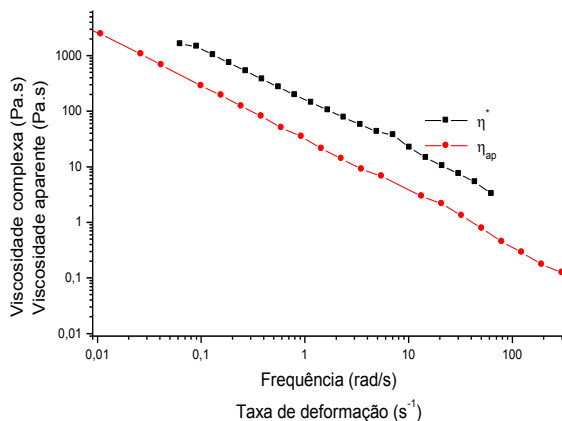


Figura 4.95 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,5% de goma LBG (amostra C)

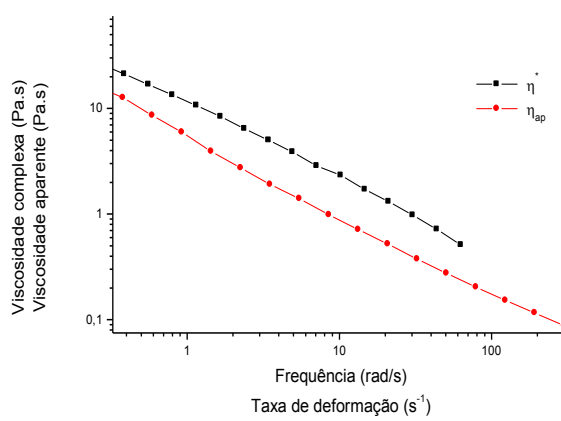


Figura 4.96 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,25% goma xantana e 0,25% goma guar (amostra D)

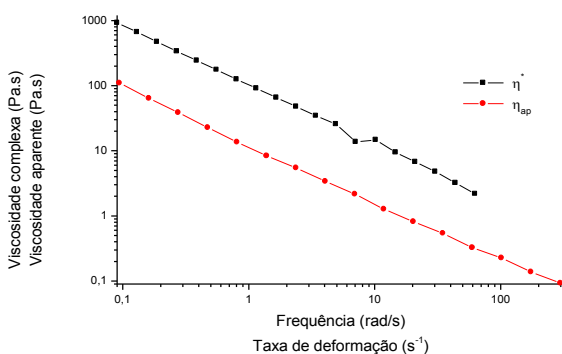


Figura 4.97 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma LBG (amostra E)

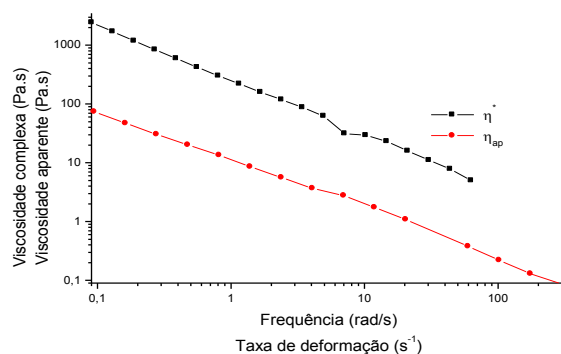


Figura 4.98 – Gráfico de Cox-Merz para néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F)

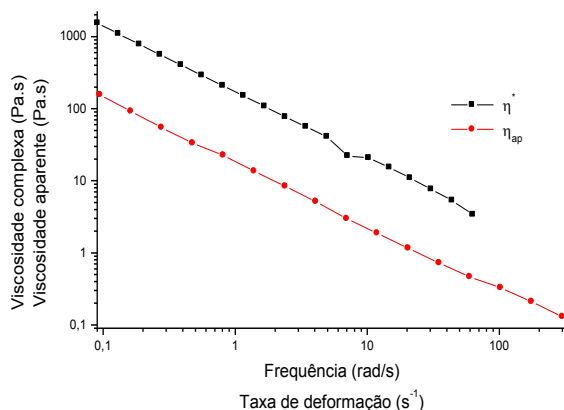


Figura 4.99 – Gráfico de Cox-Merz para nêctar de cacau com 0,17% de goma xantana, 0,17% de goma guar e 0,17% de goma LBG (amostra G)

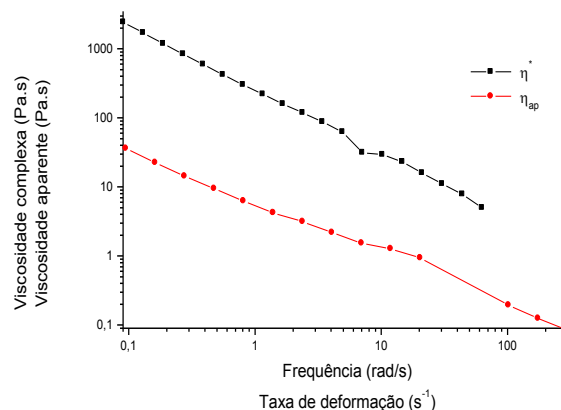


Figura 4.100 – Gráfico de Cox-Merz para nêctar de cacau com 0,33% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra H)

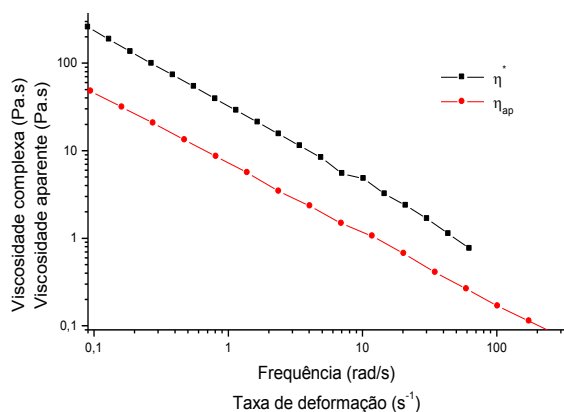


Figura 4.101 – Gráfico de Cox-Merz para nêctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,33% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra I)

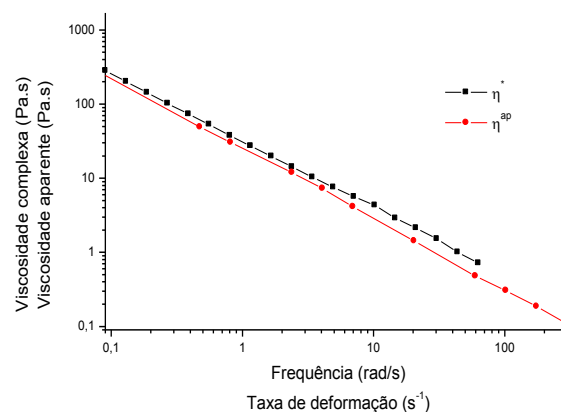


Figura 4.102 – Gráfico de Cox-Merz para nêctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,33% de goma LBG (amostra J)

4.12 - Ensaio de fluência (*creep*) e recuperação (*recovery*) para o nêctar de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG

Para cremes, para pele, um gel deve ser viscoso e elástico de modo que se espalhe quando aplicado mas depois permaneça na pele após sua propagação. Este comportamento viscoelástico é uma correlação entre a sensação primária da pele com propriedades reológicas e pode ser avaliado utilizando-se um teste de fluência e de recuperação no produto (KOOP et al., 2012). O ensaio de fluência (*creep*) e recuperação é um teste de viscoelasticidade que permite diferenciar as respostas elásticas das respostas viscosas em

cisalhamento contínuo. Diferente das medições que mostram a dependência entre a tensão de cisalhamento e a viscosidade ou elasticidade, o ensaio de *creep* introduz um parâmetro adicional de tempo de resposta que é dependente da tensão, para o comportamento elástico e viscoso (FERREIRA, 2008). Realizou-se esta análise fixando-se uma tensão de 1 Pa, tensão esta escolhida dentro da região de viscoelasticidade linear; tal tensão foi aplicada durante 5 minutos e depois removida para avaliar a recuperação.

Nas Figuras 4.103 a 4.112 se apresentam as curvas dos testes de fluência e recuperação para as amostras de néctar de cacau com goma xantana, guar e LBG. As curvas apresentam uma característica de gel viscoelástico, cujo comportamento confirma o caráter elástico das amostras, como observado nos ensaios dinâmicos. Em geral, pode-se verificar uma resposta elástica instantânea durante a fase de fluência das amostras seguida de um aumento gradual da deformação, até atingir o equilíbrio. Quando retirada a tensão apresenta uma resposta elástica instantânea com tendência de voltar ao estado original. A exceção reside nas amostras B e D, em que, após a remoção da tensão, a deformação permanece viscosa. De acordo com FERREIRA (2008), o ideal seria que a recuperação fosse aplicada em um tempo infinito para observar a recuperação com maior precisão. As amostras B e D contendo apenas goma guar e mistura de GX/GG apresentaram um aumento após a retirada da tensão, confirmando a característica mais viscosa em relação às demais amostras, como já comentado, as misturas dessas duas gomas apresentam grande sinergia acarretando um sistema menos elástico.

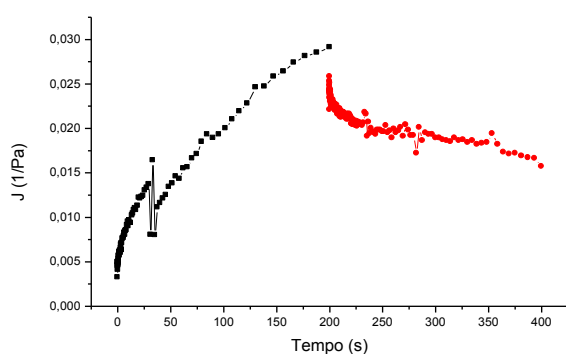


Figura 4.103 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,5% de goma xantana (amostra A)

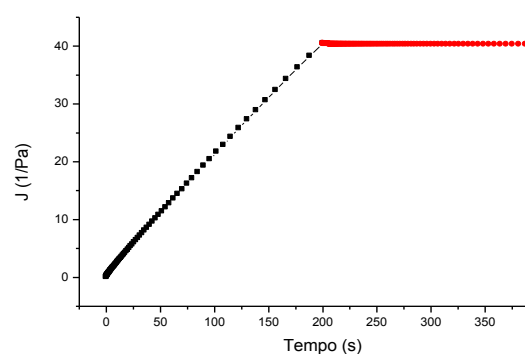


Figura 4.104 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,5% de goma guar (amostra B)

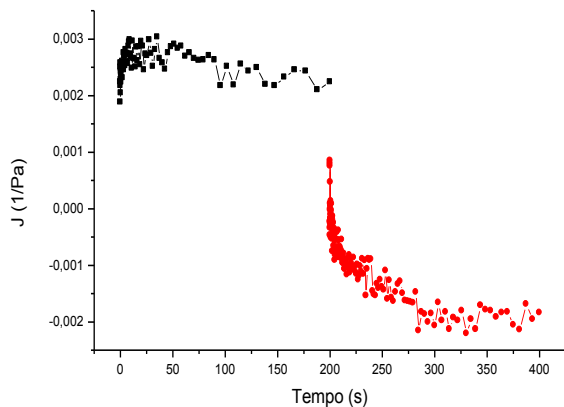


Figura 4.105 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,5% de goma LBG (amostra C)

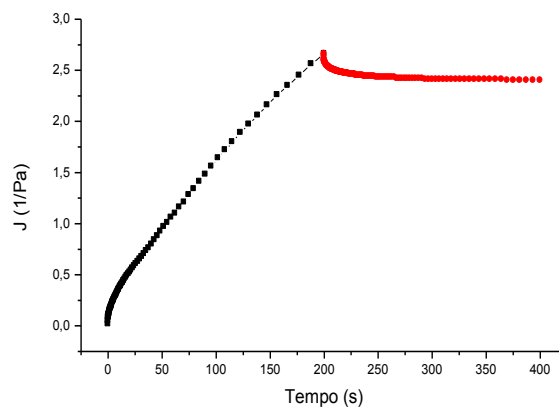


Figura 4.106 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,25% goma xantana e 0,25% goma guar (amostra D)

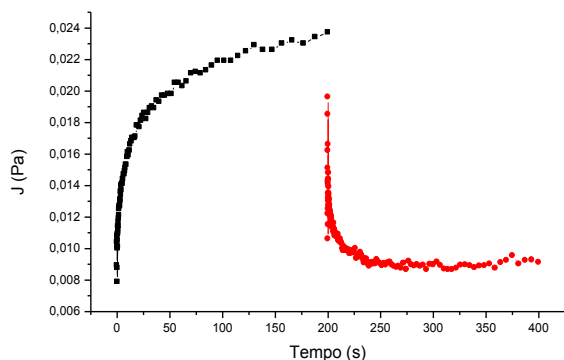


Figura 4.107 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma LBG (amostra E)

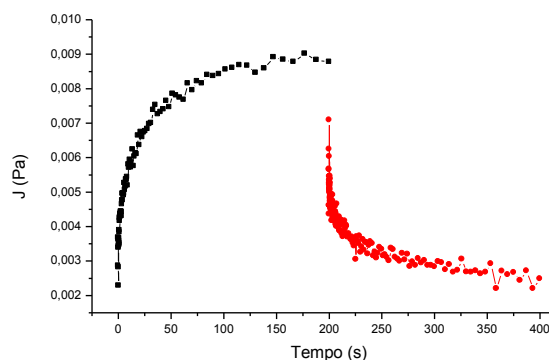


Figura 4.108 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,25% de goma xantana e 0,25% de goma LBG (amostra F)

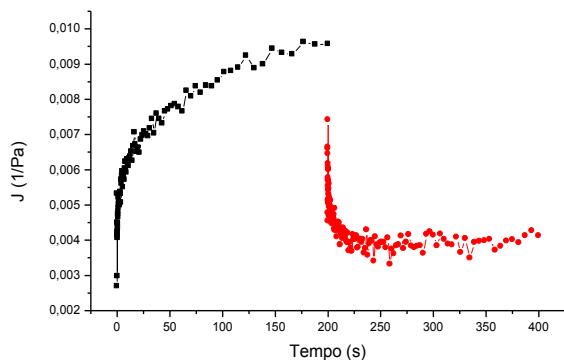


Figura 4.109 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,17% de goma xantana, 0,17% de goma guar e 0,17% de goma LBG (amostra G)

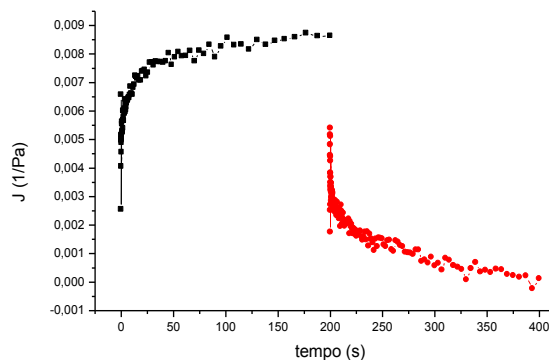


Figura 4.110 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,33% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra H)

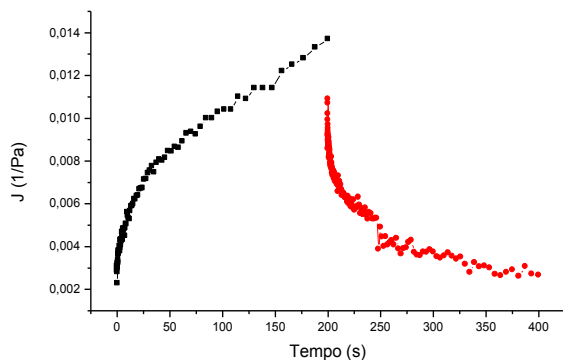


Figura 4.111 – Fluência e recuperação para o néctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,33% de goma guar e 0,08% de goma LBG (amostra I)

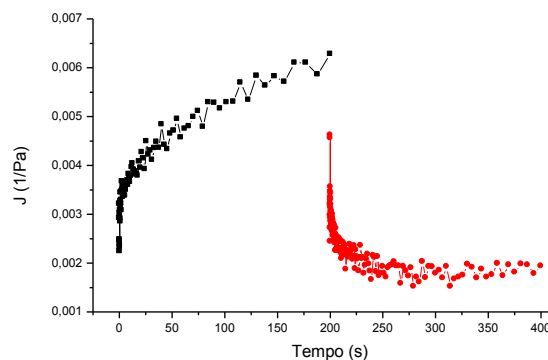


Figura 4.112 – Fluência e recuperação néctar de cacau com 0,08% de goma xantana, 0,08% de goma guar e 0,33% de goma LBG (amostra J)

Os valores de J_{max} e J_{min} das curvas de fluência e recuperação, respectivamente, foram utilizados para quantificar o percentual de elasticidade (E) das amostras segundo a Eq.3.5 (HERRANZ et al., 2012) (Tabela 4.16).

Na Tabela 4.16 a amostra C não foi considerada haja vista que o ajuste linear de $\log J(t) \times \log G(t)$, não se mostrou satisfatório para essa amostra. Quantificada a força gel (S) das amostras, observa-se que o baixo valor de S (0,0039) da amostra A, confirma a tendência da goma xantana em não formar gel, sendo essa característica de gel da amostra atribuível às pectinas, oriunda da polpa de cacau presente no néctar. O alto valor da elasticidade ($E = 46,0245$) confere a amostra com xantana um caráter menos viscoso em relação à com guar ($E = 0,4098$). Quanto à mistura entre duas gomas observa-se que a GX/GG (amostra D) com as mesmas proporções apresenta a característica mais viscosa. Entre as misturas com três gomas a mais viscosa foi a amostra G ($S = 0,0045$ e $E = 56,9322$), sendo um sistema de gel mais fraco em relação à amostra H ($S = 0,0054$ e $E = 98,6988$), porém mais viscosa.

MUNHOZ, WEBER e CHANG (2004), estudando a influência da adição de goma xantana e guar na textura de gel de amido de milho observaram que os maiores valores da força gel ocorreram em altas concentrações da goma guar, resultado este esperado já que os hidrocoloides têm a propriedade de conferir maior firmeza aos produtos alimentícios. Com a incorporação de hidrocoloides é possível minimizar a força do gel com a dosagem adequada de goma xantana em combinação com a goma guar, que apresenta menor custo.

Tabela 4.16 - Força gel (S), expoente de relaxação (n_1) e percentual de elasticidade (E) para as amostras de néctar de cacau adicionados com goma xantana, guar e LBG

Amostras*	S (kPa)	n_1	R^2	E (%)
A (0,5/0/0)	0,0039	-0,36096	0,9339	46,0245
B (0/0,5/0)	0,2902	-0,9327	0,9999	0,4098
D (0,25/0,25/0)	0,06428	-0,7007	0,9962	9,7919
E (0/0,25/0,25)	0,01131	-0,1430	0,9869	61,5145
F (0,25/0/0,25)	0,00384	-0,1694	0,9795	71,7743
G (0,17/0,17/0,17)	0,0045	-0,13712	0,9595	56,9322
H (0,33/0,08/0,08)	0,0054	-0,09455	0,9017	98,6988
I (0,08/0,33/0,08)	0,0029	-0,27358	0,9808	80,6228
J (0,08/0,08/0,33)	0,0029	-0,1279	0,9203	69,1638

* As amostras correspondem ao percentual de gomas (xantana/guar/LBG), respectivamente.

5 - CONCLUSÕES

Polpa de cacau integral e com adição de goma xantana e guar

Através dos dados experimentais em estado estacionário da polpa de cacau integral e adicionada com goma xantana e guar nas concentrações de 0,3, 0,7 e 1,0% p/p, na faixa de temperatura de 10 e 50 °C, todas as amostras apresentaram comportamento de fluido não-newtoniano com características pseudoplásticas, ou seja, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação aplicada;

Dentre os modelos matemáticos testados para descrever o comportamento reológico da polpa de cacau integral e das polpas adicionadas com goma xantana e guar o modelo de Ostwald-de-Waelle foi o que melhor descreveu o comportamento reológico das amostras; entretanto, o modelo de Casson também pode ser usado com menor precisão para estimar os dados reológicos dessas amostras;

O aumento da temperatura acarretou decréscimo nos valores do índice de comportamento do fluido (n) do modelo de Ostwald-de-Waelle e o aumento da concentração de goma xantana e guar nas amostras também acarreta decréscimo de n ;

O modelo de Casson pode ser utilizado com precisão para avaliar a tensão de cisalhamento inicial das polpas de cacau integral e das polpas adicionadas com gomas xantana e guar. A adição de goma xantana e goma guar à polpa de cacau integral acarreta uma tendência de aumento da tensão de cisalhamento inicial ($k_{oc}^2 = \tau_{0c}$) e da viscosidade plástica de Casson (k_c), para uma mesma temperatura. O aumento da concentração das gomas proporcionou aumento nos valores de k_{oc} , para uma mesma temperatura;

Dos ensaios em estado dinâmico verificou-se que nos espectros mecânicos da polpa de cacau integral e das polpas adicionadas com gomas xantana e guar em toda a faixa de frequência estudada os valores de G' foram superiores a G'' ; observou-se dependência de G' e G'' com a frequência caracterizando uma estrutura de gel fraco para todas as amostras; a adição das gomas xantana e guar à polpa de cacau integral acarretou em decréscimos nos módulos G'' ;

Dos testes de fluência (*creep*) e recuperação (*recovery*) para a polpa de cacau integral e para as polpas com goma xantana e guar observou-se em todas as amostras características de materiais geis viscoelásticos.

Néctares com polpa de cacau e adição de gomas xantana, guar e locusta (LBG)

Os testes estacionários para os néctares de polpa de cacau adicionados com gomas xantana, guar e LBG em diferentes concentrações (0 a 0,5%) e temperaturas (20 a 60 °C) mostraram o comportamento de fluidos não-newtonianos com características pseudoplásticas para todas as amostras;

O comportamento reológico dos néctares de cacau adicionados com gomas xantana, guar e LBG, pode ser descrito satisfatoriamente pelos modelos de Ostwald-de-Waelle Casson, com superioridade para o modelo de Ostwald-de-Waelle (maiores R^2) na maioria das amostras;

O aumento da temperatura acarretou em pequenos aumentos do índice de comportamento do fluido (n) do modelo de Ostwald-de-Waelle, indicando pouca influência na pseudoplasticidade das amostras.

Verificou-se no modelo de Casson, que apresenta o termo da tensão de cisalhamento inicial ($k_{oc}^2 = \tau_{0C}$), que entre as amostras adicionadas apenas com um tipo de goma (amostras A, B, C) os menores valores de k_{oc} foram da amostra com LBG (amostra C);

O modelo de Arrhenius mostrou-se satisfatório para descrever o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente dos néctares de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG; a adição da goma LBG acarreta maior influência da temperatura na viscosidade aparente do néctar de cacau;

A maioria das amostras não apresentou tixotropia, ou seja, dependência da viscosidade aparente com o tempo para a taxa de deformação constante de 50 s⁻¹ e 100 s⁻¹ com exceção da mistura binária de xantana/LBG (amostra F);

Nos ensaios dinâmicos observou-se, para todas as amostras, a dependência dos valores de G' e G'' com a frequência mostrando comportamento de um semissólido, com predominância do caráter elástico sobre o viscoso, isto é, valores de G' superiores a G'' confirmando o caráter de gel das amostras;

Através da regra de Cox-Merz confirmou-se o caráter de gel fraco formado nos néctares de polpa de cacau adicionados com gomas xantana, guar e LBG verificando-se, para todas as amostras, que a viscosidade complexa (η^*) foi superior à viscosidade aparente (η_{ap}) no intervalo de frequência e na taxa de deformação avaliada;

Os ensaios de fluência (*creep*) e recuperação (*recovery*) confirmaram o caráter viscoelástico dos néctares de polpa de cacau adicionado com gomas xantana, guar e LBG, com o caráter elástico predominante sobre o viscoso.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKBULUT, M.; COKLAR, H.; OZEN, G. Rheological characteristics of *Juniperus drupacea* fruit juice concentrated by boiling. **Food Science and Technology International**, v. 14, n. 4, p. 321-328, 2008.

ALTAN, A.; KUS, S.; KAYA, A. Rheological behaviour and time dependent characterisation of gilaboru juice (*Viburnum opulus* L.). **Food Science and Technology International**, v. 11, n. 2, p. 129-137, 2005.

ANDRADE, R. D.; TORRES, R.; MONTES, E. J.; PÉREZ., RESTAN, L. E.; PEÑA, R. E. Efecto de la temperatura em el comportamiento reológico de la pulpa de níspero (*Achras sapota* L.). **Revista Facultad de Agronomía. Universidad del Zulia**, v. 26, n. 4, p. 599-612, 2009a.

ANDRADE, R. D.; ORTEGA, F. A.; MONTES, E. J.; TORRES, R.; PÉREZ, O. A.; CASTRO, M.; GUTIÉRREZ, L. A. Caracterización fisicoquímica y reológica de la pulpa de guayaba (*Psidium guajava* L.) variedades híbrido de klom Sali, Puerto Rico, d14 y red. **Revista de La Facultad de Química Farmacéutica**, v. 16, n. 1, p. 13-18, 2009b.

ASSIS, M. M. M.; LANNES, S. C.; TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; ROMERO, J. T. Influence of temperature and concentration on thermophysical properties of yellow mombin (*Spondias mombin*, L.). **European Food Research e Technology**, v. 223, n. 5, p. 585-593, 2006.

AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M.; IBARZ, A. Effect of temperature on dynamic and steady-state shear rheological properties of siriguela (*Spondias purpurea* L.) pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 5, p. 283-289, 2012.

AUGUSTO, P. E. D.; FALGUERA, V.; CRISTIANINI, M.; IBARZ, A. Influence of fibre addition on the rheological properties of peach juice. **International Journal of Food Science and Tecnology**, v. 46, n. 5, p.1086-1092, 2011.

AUGUSTO, P. E. D.; FALGUERA, V.; CRISTIANINI, M.; IBARZ, A. Viscoelastic Properties of Tomato Juice: Applicability of the Cox–Merz Rule. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 3, p. 839-843, 2013.

BARETTO, W. S.; BARRETO, F. S.; RIBEIRO, M. A. Q.; SACRAMENTO, C. K.; BARRETO, L. S. **Características químicas da polpa de cacau industrializada na região sudeste da Bahia**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FISILOGIA VEGETAL, 12., 2009, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: UFC/EMBRAPA, 2009. CD.

BHATTACHARYA, S. Yield stress and time-dependent rheological properties of mango pulp. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 6, p. 1029-1033, 1999.

BORGES, C. D.; VENDRUSCOLO, C. T. Goma Xantana: características e condições operacionais de produção. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 29, n. 2, p. 171-188, 2008.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A Response surface methodology applied to the study of temperature effect on the rheological behavior of ternaries mixtures with mango pulp and orange and carrot juices. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, suppl., p. 166-171. 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Boletim informativo**. Brasília, DF, 2009. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>> Acesso em: 12 jan. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução normativa nº1, de 7 de janeiro de 2000. Estabelece o regulamento técnico para a fixação dos padrões de identidade e qualidade para a polpa de fruta. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 jan. 2000. Seção 1, p.54-58.

BRYANT, C. M.; McCLEMENTS, D. J. Influence of xanthan gum on physical characteristics of heat-denatured whey protein solutions and gels. **Food Hydrocolloids**, v. 14, n. 4, p. 383-390, 2000.

CABRAL, M. F. P.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Comportamento reológico da polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum.) peneirada. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 4, n. 1, p. 37-40, 2002.

CASTRO, A. G. **A química e a reologia no processamento dos alimentos**. Lisboa: Instituto Piaget, 2003, 295 p.

CASTRO, A. G.; COVAS, J. A.; DIOGO, A. C. **Reologia e suas aplicações industriais**. Lisboa: Instituto Piaget, 2001, 462 p.

CHENLO, F.; MOREIRA, R.; SILVA, C. Rheological properties of aqueous dispersions of tragacanth and guar gums at different concentrations. **Journal of Texture Studies**, v. 41, n. 3, p. 396-415, 2010.

CHOI, Y. H.; YOO, B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 801-805, 2004.

CORREA, M. J.; FERRERO, C.; PUPPO, C.; BRITES, C. Rheological properties of rice-locust bean gum gels from different rice varieties. **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 2, p. 383-391, 2013.

DAK, M.; VERMA, R. C.; JAAFFREY, S. N. A. Effect of temperature and concentration on rheological properties of “kesar” mango juice. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 80, p. 1011-1015, 2007.

DOLZ, M.; HERNÁNDEZ, M. J.; DELEGIDO, J.; ALFARO, M. C.; MUÑOZ, J. Influence of xanthan gum and locust bean gum upon flow and thixotropic behaviour of food emulsions containing modified starch. **Journal Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 179-186, 2007.

DRUZIAN, J. I.; PAGLIARINI, A. P. Produção de goma xantana por fermentação do resíduo de suco de maçã. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 26-31, 2007.

FALGUERA, V.; IBARZ, A. A new model to describe flow behaviour of concentrated orange juice. **Food Biophysics**, v. 5, n. 2, p. 114-119, 2010.

FALGUERA, V.; VÉLEZ-RUIZ, J. F.; ALINS, V.; IBARZ, A. Rheological behaviour of concentrated mandarin juice at low temperatures. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 2194-2200, 2010.

FERNANDES, T. N.; RESENDE, J. V.; CRUVINEL, R. S. R.; RENO, M. J. Relação entre o comportamento reológico e a dinâmica do congelamento e descongelamento de polpa de morango adicionada de sacarose e pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 188-204, 2010.

FERREIRA, G. M. **Estudo das propriedades reológicas do sistema polpa de cupuaçu-biopolímeros**. 2008. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FERREIRA, G. M.; QUEIROZ, A. J. M.; CONCEIÇÃO, R. S.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 4, n. 2, p.175-184, 2002.

FINETTO, M. Dois melhor que um. **Revista Frutas e Derivados**, ano 3, ed. 11, set. 2008. Disponível em: <http://www.ibraf.org.br/x_files/revista05.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2012.

FREITAS, L.C.; MONTE, A. D. M. O.; CAVALCANTE, T. A. Mercado de hidrocoloides no Brasil. **Revista de Química Industrial**, v. 64, n. 708/709, p. 13-18, 1996.

GASPARETTO, C. A.; GUIMARÃES, D. H. P. Rheological behavior of pineapple and mango pulps: effect of the measuring systems. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 16, p. 91-96, 2000.

GODOY, R.C.B.; ANTUNES, P.L.; ZONTA, E.P. Estabilização de néctar de goiaba (*Psidium guajava* L.) com gomas xantana, carragena e amido ceroso. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 2, n. 2, p. 105-110, 1998.

GONG, Z.; ZHANG, M.; BHANDARI, B.; MUJUMDAR, A. S.; JIN-CAI, S. Rheological properties of cabbage pulp. **International Journal of Food Proprieties**, v. 13, n. 5, p. 1066-1073, 2010.

GOZZO, A. M. **Comportamento reológico de chocolates sem fibras e enriquecido com fibras solúveis**. 2003. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

GRANGEIRO, A. A.; QUEIROZ A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; RANGEL, M. E. MATA, M. C. Viscosidade de polpas concentradas de figo-da-índia. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, n. 2, p. 219-224, 2007.

GUNASEKARAN, S.; AK, M. M. Dynamic oscillatory shear testing of foods: selected applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 115–127, 2000.

HAMINIUK, C. W. I.; SIERAKOWSKI, M.R.; VIDAL, J. R. M. B.; MASSON, M. L. Influence of temperature on the rheological behavior of whole araçá pulp (*Psidium cattleianum* sabine). **LWT-Food Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 427-431, 2006.

HAMINIUK, C. W. I. **Comportamento reológico e fracionamento péctico das polpas integrais de araçá (*Psidium cattleianum* Sabine) e amora-preta (*Rubus spp*)**. 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

HAMINIUK, C. W. I. **Estudo do comportamento reológico e colorimétrico de misturas ternárias e sistemas pécticos de polpas de morango, amora-preta e framboesa**. 2007. 124 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HAMINIUK, C. W. I.; SIERAKOWSKI, M. R.; IZIDORO, D. R.; MACIEL, G. M.; SCHEER, A. P.; MASSON, M. L. Comportamento reológico de sistemas pécticos de polpa de frutas vermelhas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 225-231, 2009.

HERRANZ, B.; TOVAR, C. A.; SOLO-DE-ZALDÍVAR, B.; BORDERIAS, A. J. Effect of alkalis on konjac glucomannan gels for use as potential gelling agents in restructured seafood products. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 145-153, 2012.

HERRANZ, B.; TOVAR, C. A.; SOLO-DE-ZALDÍVAR, B.; BORDERIAS, A. J. Influence of alkali and temperature on glucomannan gels at high. **LWT-Food Science and Technology**, v. 51, n. 2, p. 500-506, 2013.

IAL - Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 1020

IZIDORO, D. R.; SCHEER, A. P.; SIERAKOWSKI, M. R. Rheological properties of emulsions stabilized by green banana (*Musa cavendishii*) pulp fitted by power law model. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 6, p. 1541-1553, 2009.

KAYACIER, A.; DOGAN, M. Rheological properties of some gums-salep mixed solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 3, p. 261-265, 2006.

KECHINSKI, C. P.; SCHUMACHER, A. B.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C.; CARDOSO, N. S. M. Rheological behavior of blueberry (*Vaccinium ashei*) purees containing xanthan gum and fructose as ingredients. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 3, p. 299-306, 2011.

KESHANI, S.; CHUAH, L.; RUSSLY, A. R. Effect of temperature and concentration on rheological properties pomelo juice concentrates. **International Food Research Journal**, v. 19, n. 2, p. 553-562, 2012.

KIM, DO-DAN; YOO, B. Rheological behaviors of hydroxypropylated sweet potato starches influenced by guar, locust bean and xanthan gums. **Starch**, v. 62, n. 11, p. 584-591, 2010.

KOOP, H. S.; DA-LOZZO, E. J.; FREITAS, R. A.; FRANCO, C. R. C.; MITCHELL, D. A.; SILVEIRA, J. L. M. Rheological characterization of a xanthan-galactomannan hydrogel loaded with lipophilic substances. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 101, n. 7, p. 2457-2467, 2012.

KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B.; SARAVACOS, G. D. Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: compilation of literature data. **International Journal of Food Properties**, v. 4, n. 2, p. 179-200, 2001.

LOPES, A. S.; MATTIETTO, R. A.; MENEZEZ, H. C.; SILVA, L. H. M.; PENA, R. S. Rheological behavior of brazilian cherry (*Eugenia uniflora* L.) pulp at pasteurization temperatures. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 26-31, 2013.

LUVIELMO, M. M.; SCAMPARINI A. R. P., Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 1, p. 50-67, 2009.

MACEIRAS, R.; ÁLVAREZ, E.; CANCELA, M. A. Rheological properties of fruit purees: effect of cooking. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 3, p. 763-769, 2007.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e viscometria**. Rio de Janeiro: Petrobras, 1996. 73 p.

MAGERRAMOV, M. A.; ABDULAGATOV, A. I.; AZIZOV, N. D.; ABDULAGATOV, I. M. Effect of temperature, concentration, and pressure on the viscosity of pomegranate and pear juice concentrates. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 2, p. 476-489, 2007.

MANDALA, I. G.; SAVVAS, T. P.; KOSTAROPOULOS, A. E. Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. **Journal of Food Engineering**, v. 64, n. 2, p.335-342, 2004.

MARCOTTE, M.; TAHERIAN, A. R.; TRIGUI, M.; RAMASWAMY, H. S. Evaluation of rheological properties of selected salt enriched food hydrocolloids. **Journal of Food Engineering**, v. 48, n. 2, p. 157-167, 2001.

MARTÍNEZ-PADILLA, L. P.; LÓPEZ-ARAIZA, F.; TECANTE, A. Steady and oscillatory shear behavior of fluid gels formed by binary mixtures of xanthan and gellan. **Food hydrocolloids**, v. 18, n. 3, p. 471-481, 2004.

MASSA, A.; GONZÁLEZ, C.; MAESTRO, A.; LABANDA, J.; IBARZ, A. Rheological characterization of peach purees. **Journal of Texture Studies**, v. 41, n. 4, p. 532-548, 2010.

MATHIAS, T. R. S.; ANDRADE, K. C. S.; ROSA, C. L. S.; SILVA, B. A. Avaliação do comportamento reológico de diferentes iogurtes comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 16, n. 1, p. 103-116, 2013.

MIQUELIM, J. N. **Avaliação reológica e físico-química de bombons recheados com preparado de morango, laranja e maracujá em base açúcar foundant gordura hidrogenada e chocolate branco**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêutica da Universidade de São Paulo, 2007.

MORAES, J. O.; PERTUZATTI, P. B.; CORREA, F. V.; SALAS-MELLADO, M. L. M. Estudo do mirtilo (*Vaccinium ashei* Reade) no processamento de produtos alimentícios. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 18-22, 2007.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. Caracterização reológica de blendas de gomas cajueiro e xantana em suco. **Revista Analytica**, v. 1, n. 2, p. 59-64, 2002.

MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocoloides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 403-406, 2004.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Manole, 2006. 612 p.

OLIVEIRA, R. C.; ROSSI, R. M.; BARROS, S. T. D. Estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico das polpas de gabioba e goiaba. **Acta Scientiarum Technology**, v. 33, n. 1, p. 31-37, 2011.

OLIVEIRA, R. C.; ROSSI, R. M.; BARROS, S. T. D. Estudo reológico da polpa de morango (*Fragaria vesca*) em diferentes temperaturas. **Acta Scientiarum Technology**, v. 34, n. 3, p. 283-288, 2012.

PAI, V. B.; KHAN, S. A. Gelation and rheology of xanthan/enzyme-modified guar blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 2, p. 207–216, 2002.

PENHA, E. M.; MATTA, V. M. Características físico-químicas microbiológicas da polpa de cacau. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 33, n. 1, p. 1945-1949, 1998.

PEREIRA, B. Suco com padrão e qualidade. **Revista Fruta e Derivados**. 6 ed., Ano 2, jun. 2007. Disponível em: <http://www.ibraf.org.br/x_files/revista06.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2012.

PEREIRA, E. A.; BRANDÃO, E. M.; BORGES, S. V.; MAIA, M. C. A. Influence of concentration on the steady and oscillatory shear behavior of umbu pulp. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 1, p. 87–90, 2008.

PEREIRA, E. A. **Influência de biopolímeros no comportamento reológico de polpa de umbu**. 2007. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PIZARO, R. D. A.; GALLO, R. T.; MONTES, E. J. M.; SIERRA, O. A. P.; VARGAS, C. E. B.; VARGAS, B. B. M. Effect of temperature on the rheological behavior of zapote pulp (*Calocarpum sapota* Merr). **Revista Tecnica de la Facultad de Ingenieria Universidad del Zulia**, v. 33, n. 2, p. 138-144, 2010.

RAMOS, A. M.; IBARZ, A. Comportamento viscoelástico de polpa de marmelo em função da concentração de sólidos solúveis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 214-219, 2006.

RAO, M. A. **Rheological behavior of processed fluid and semisolid foods**. New York: Springer, 2007. 481 p.

RAO, M. A. **Propriedades reológicas dos alimentos**. Curso de Atualização do Departamento de Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica da Universidade de São Paulo, 1996.

RAO, M. A.; COOLEY, H. J. Rheological behavior of tomato pastes in steady and dynamic shear. **Journal of Texture Studies**, v. 23, n. 4, p. 415-425, 1992.

RAZAVI, S. M. A.; TAHERI, H.; QUINCHIA, L. A. Steady shear flow properties of sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum as a function of concentration and temperature. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 3, p. 451-458, 2011.

SAHIN, S.; SUMNU, S. G. **Physical Properties of Foods**. New York: Springer, 2006. 258 p.

SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. Influência da temperatura no comportamento reológico da polpa de jabuticaba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 890-896, 2007.

SATO, A. C. K. **Influencia do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jabuticaba**. 2005. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SENGÜL, M.; ERTUGAY, M. F.; SENGÜL, M.; YÜKSEL, Y. Rheological characteristics of carob pekmez. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 1, p. 39-46, 2007.

SHAROBA, A. M.; RAMADAN, M. F. Rheological behavior and physicochemical characteristics of goldenberry (*Physalis peruviana*) juice as affected by enzymatic treatment. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, n. 2, p. 201-219, 2011.

SILVA, L. M. R.; MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; RAMOS, A. M.; AFONSO, M. R. A.; FIGUEIREDO, R. W. Comportamento reológico de néctares mistos de caju, manga e acerola descritos pelo modelo de Casson. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 237-243, 2012a.

SILVA, L. M. R.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUSA, P. H. M.; GONZAGA, M. L. C.; FIGUEIREDO, E. A. T. Estudo do comportamento reológico de polpas de caju (*Anacardium occidentale*, L.), acerola (*Malpighia emarginata*, D.C.) e manga (*Mangifera indica*, L.). **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 1, p. 237-248, 2012b.

SILVA, N. M. C. **Propriedades termofísicas e comportamento reológico da polpa de jenipapo (*Genipa americana* L.)**. 2008. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2008.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2.ed. Michigan: Freeman Press, 1996. 428 p.

TONELI, J. T. C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, n. 2, p. 181-204, 2005.

VANDRESEN, S.; QUADRI, M. G. N.; SOUZA, J. A. R.; HOTZA, D. Temperature effect on the rheological behavior of carrot juices. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 3, p. 269-274, 2009.

VIDAL, J. R. M. B.; SIERAKOWSKI, M. R.; HAMINIUK, C. W. I.; MASSON, M. L. Propriedades reológicas da polpa de manga (*Mangifera indica* L. cv. Keitt) centrifugada. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 5, p. 955-960, 2006.

WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N. **Industrial gums-polysaccharides and their derivatives**. 3. ed. Londres: Academic Press, 1993. 642 p.