



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Análise reológica de doce de manga enriquecido com resíduos provenientes do processamento da polpa

*Autor: Cíntia Delfino Machado*

*Orientador: Prof.ª Dr.ª Lígia Damasceno Ferreira Marczak*

*Co-orientadoras: M. Sc. Jordana Corralo Spada*

*Dr.ª Poliana Deyse Gurak*

Porto Alegre, julho de 12

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Manga	2
2.1.1 Aspectos Gerais	2
2.1.2 Aspectos do Agronegócio da Manga	3
2.1.3 Composição da manga	4
2.2 Reologia	5
2.2.1 Fluidos newtonianos	7
2.2.2 Fluidos não-newtonianos	8
2.2.3 Modelos Reológicos	11
2.2.4 Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico	13
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Matérias primas	14
3.2 Preparação dos doces de manga	14
3.3 Análise Reológica	17
3.3.1 Análise Reológica – Estado Estacionário	17
3.3.2 Análise Reológica – Estado Dinâmico	17
4 Resultados	19
4.1 Propriedades reológicas em regime dinâmico	19
4.2 Resultado das análises em regime estacionário	21
4.3 Efeito da temperatura sobre a viscosidade	25
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	27
6 Referências	28

## **Agradecimentos**

Primeiramente, as pessoas mais importantes da minha vida, meus pais. Pai e mãe, sem vocês este sonho jamais teria sido realizado. Obrigada pelo apoio e compreensão incondicional, amo muito vocês.

Aos meus irmãos, Vinícius e Raíssa, vocês são os melhores irmãos do mundo, não tenho palavras pra descrever o quão importante vocês são para mim.

À minha família, em especial ao pessoal de Torres-RS, que soube entender a minha ausência durante esse semestre, todo meu carinho e amor.

À minha prima e amiga desde sempre, Natália, obrigada por estar sempre ao meu lado.

Aos amigos que a UFRGS me deu e que estarão para sempre em meu coração: Aline, Amanda, Everton, Laura e Naiara.

Ao colega, amigo, e porque não dizer, um pai: Alexandre Barreiro, valeu Xandão!

Aos meus amigos, que por vezes tornaram essa jornada ainda mais difícil com incontáveis convites irrecusáveis: Guto, Fred, Rafa, Chag, Carol e Dino, obrigada por escutarem durante todos os fins de semana deste longo semestre, sem reclamar, a mesma frase: “Tenho que fazer meu TCC”.

Nati, Lívia, Jullien, LuL, LuP, Nanda, Andrio, Diogo, Felipe, Cami, Dessa, Mila, Fet, Déia, Bruno, Dener e todos aqueles que por ventura eu tenha esquecido, obrigada por ouvirem minhas incansáveis reclamações de cansaço, por entenderem quando precisei me ausentar e por compreenderem o meu não raro mau humor. Quero que saibam que a amizade de vocês é o bem mais precioso que possuo e que cada um de vocês ajudou de alguma forma, em algum momento, a conclusão de mais esta etapa.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino de qualidade.

A todos meus professores, em especial minha orientadora Lígia, que sempre me tranquilizou, me dando a certeza de que tudo daria certo, ao sempre tão solícito professor Nilo, por toda ajuda ao longo deste trabalho. Agradeço também ao Professor Farenzena, sempre dando aquele apoio e me pedindo para ter calma, e ao meu professor e padrinho Jorge, que sempre tentou me mostrar a beleza da engenharia química.

As minhas co-orientadoras e/ou parceiras de laboratório Jordana, Poliana, Kelly e Heloisa, nós conseguimos!

E principalmente a Deus, por ter colocados todos vocês em minha vida!

## Resumo

A manga (*Mangifera indica* L.) é uma fruta originária da Ásia e figura entre as frutas tropicais de grande demanda mundial. Sua polpa apresenta um forte aroma e um agradável sabor, sendo empregada em sorvetes, geleias e doces caseiros. No mercado brasileiro de frutas *in natura*, é elevado o percentual de perdas. As perdas com manga podem chegar a 30 %, decorrentes de falhas na fase de produção, colheita fora de época, tempo de exposição prolongado no varejo, preços desfavoráveis ao produtor e falta de orientação de mercado. A industrialização da manga, inclusive da casca, pode ser uma alternativa para atenuar as perdas pelo aproveitamento das frutas fora do padrão de comercialização *in natura*, para abrandar a geração de resíduos orgânicos sólidos e produzir alimentos saudáveis pela incorporação de fibras e compostos com atividade antioxidante oriundos das cascas. Neste trabalho estudou-se o comportamento reológico de doces de manga (tipo geleia) elaborados com diferentes concentrações de farinha de casca de manga. Os ensaios foram realizados em um reômetro ARES, da Rheometric Scientific, equipado com geometria de placas paralelas. Os testes em estado estacionário foram realizados na faixa de taxa de cisalhamento de 0,5 a 200 s<sup>-1</sup>, nas temperaturas de 25, 40 e 60°C. Nos testes dinâmicos usou-se faixa de frequência de 0,1 a 400 Hz e temperatura de 25°C. A 25°C, foi possível adaptar todos os doces ao modelo de Herschel-Bulkley, caracterizando-os como pseudoplásticos. Nas temperaturas de 40°C e 60°C, os doces com maiores teores de casca apresentaram um desvio, e não foi possível adaptá-los em nenhum dos modelos estudados. Este desvio possivelmente é ocasionado por uma mudança da estrutura física dos doces com maior teor de casca. Para todas as formulações, ficou evidenciado o comportamento tipo gel, visto que as amostras apresentaram o módulo elástico maior do que o módulo viscoso em toda faixa de frequência estudada ( $G' > G''$ ).

**Palavras-chave:** Reologia, manga, geleia, doce, casca.

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Classificação reológica dos fluidos (adaptado de STEFFE, 1996).....	6
Figura 2.2: Curvas típicas de fluidos com comportamento reológico dependente do tempo.....	7
Figura 2.3: Curvas típicas de fluidos com comportamento reológico independente do tempo.....	7
Figura 2.4: Representação esquemática de $G^*$ , $G'$ e $G''$ . ....	10
Figura 3.1: Manga cv. Keitt, utilizada na confecção dos doces. ....	14
Figura 3.2: Fluxograma para obtenção de polpa e farinha de casca de manga. ....	15
Figura 3.3: Esquema utilizado para elaboração dos doces.....	16
Figura 3.4: Doces envasados, com e sem teor de casca, respectivamente.....	16
Figura 3.5: Reômetro utilizado para as análises.....	17
Figura 4.1. Varredura de deformação a 1rad/s e 25°C.....	19
Figura 4.2. Espectro mecânico das formulações de doces.....	20
Figura 4.3. $G'$ e $G''$ em função do tempo para doces com 5% e 10% de casca. ....	21
Figura 4.4. $G'$ e $G''$ em função do tempo para do doces com 3% de casca e sem casca.....	21
Figura 4.5: Curva de escoamento dos doces a 25°C.....	22
Figura 4.6: Curva de viscosidade em função da taxa de deformação a 25°C.....	22
Figura 4.7. Curva de escoamento dos doces a 40°C.....	22
Figura 4.8. Curva de viscosidade em função da taxa de deformação a 40°C.....	23
Figura 4.9. Curva de escoamento dos doces a 60°C.....	23
Figura 4.10. Curva de viscosidade em função da taxa de deformação a 60°C.....	23
Figura 4.11: Curvas utilizadas na obtenção da energia de ativação.....	25

## **Lista de Tabelas**

Tabela 2.1: Produção de manga por regiões em 2009.....	3
Tabela 2.2: Composição centesimal da casca e da polpa de manga (g/100 g). ....	4
Tabela 2.3: Teor de minerais da casca e da polpa de manga Tommy (mg/100g).....	5
Tabela 2.4: Taxas de deformação ( $\gamma$ ) típicas para materiais e processos. ....	6
Tabela 3.1: Composição dos doces de manga.....	15
Tabela 4.1: Relação de $G'/G''$ dos doces em diferentes frequência.....	20
Tabela 4.2. Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley para as amostras de doces.....	24
Tabela 4.3: Valores de energia de ativação para diferentes formulações e diferentes taxas de deformação.....	26

## Lista de Símbolos

- $\tau$  = Tensão de cisalhamento (Pa);  
 $\tau_0$  = Tensão inicial de Bingham (Pa)  
 $\tau_{0H}$  = Tensão inicial de Herschel-Bulkley (Pa)  
 $\tau_t$  = Tensão total do sistema (Pa)  
 $G''$  = Módulo viscoso (Pa)  
 $G'$  = Módulo elástico (Pa)  
 $G^*$  = Módulo complexo (Pa)  
 $K_H$  = Índice de consistência de Herschel-Bulkley (Pa.s)  
 $K$  = Índice de consistência (Pa.s)  
 $n$  = Índice de comportamento (Pa.s)  
 $n_H$  = Índice de comportamento de Herschel-Bulkley (Pa.s)  
 $n_b$  = Viscosidade plástica de Bingham (Pa.s)  
 $\eta_\infty$  = Constante empírica (Pa.s)  
 $\dot{\gamma}$  = Taxa de deformação ( $s^{-1}$ )  
 $\gamma_t$  = Deformação total do sistema ( $s^{-1}$ )  
 $E_a$  = Energia de ativação (J/mol)  
 $R$  = Constante universal dos gases ( $R = 8,314$  J/mol K);  
 $R^2$  = Coeficiente de correlação  
 $T$  = Temperatura absoluta do fluido (K)  
 $\eta$  = Viscosidade (Pa.s)  
 $\mu$  = Viscosidade newtoniana (Pa.s)





## 1 Introdução

A manga (*Mangifera indica L.*) é uma fruta originária do sul da Ásia que pertence à família Anacardiaceae e figura entre as frutas tropicais de grande demanda mundial. Como a maioria das frutas tropicais, a manga é produzida em grande quantidade durante um período curto de tempo e, devido à sua alta perecibilidade, deteriora-se rapidamente.

Mesmo com a empregabilidade de novas tecnologias, o desperdício de alimentos é uma realidade brasileira. Um dos principais problemas da indústria de frutas refere-se à significativa quantidade de resíduos orgânicos que são gerados pela atividade. Estima-se que no processamento de manga para a obtenção de sucos e de polpas são gerados 40% resíduos agroindustriais (casca e caroço), contribuindo assim, para o agravamento do impacto ambiental gerado pelo lixo orgânico.

A manga é uma fruta rica em compostos bioativos como os polifenóis, os carotenóides e a vitamina C. No entanto, vale ressaltar que algumas frutas podem potencialmente conter maior teor de compostos antioxidantes nas sementes e na casca do que na polpa, ou ainda, o perfil dos fitoquímicos com capacidade antioxidante ser diferenciado nestas partes da fruta. Como consequência, muitas vezes, a ação antioxidante das sementes e casca é superior à exibida pela porção comestível da fruta. Estudos recentes demonstram que cascas de mangas contêm diferentes compostos fenólicos, tais como glicosídeos de flavonóis e de xantonas, galotaninos e derivados de benzofenona. Esses compostos apresentam potencial para serem utilizados como antioxidantes naturais. Além disto, as fibras presentes na casca apresentam grande potencial de utilização e propriedades relacionadas à saúde.

Dentro deste enfoque econômico e ambiental, o presente trabalho tem como objetivo analisar a reologia de doces de manga (tipo geleia) elaborados com diferentes teores de casca de manga. A escolha pelas medidas reológicas ocorreu em virtude da sua importância em cálculos de engenharia de processos, controle de qualidade, estabilidade e determinação das propriedades de ingredientes, entre outros.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Manga

#### 2.1.1 Aspectos Gerais

A manga (*Mangifera indica L.*) é uma fruta originária do sul da Ásia que pertence à família *Anacardiaceae*, figurando entre as frutas tropicais de grande demanda mundial (SILVA, 1999).

O fruto da manga é constituído de exocarpo (casca), mesocarpo (polpa) e endocarpo (caroço). Existe possibilidade de utilização de todas as partes da fruta, no entanto a polpa é a única parte cuja utilização é bastante difundida, apresentando grande importância econômica em virtude de ser matéria-prima em indústrias de conservas de frutas, geleias, doce em massa, néctares e licores. Também são comercializadas para outras indústrias que utilizam a polpa de fruta como parte da formulação de iogurtes, biscoitos, bolos, sorvetes, refrescos e alimentos infantis, enquanto a casca e o caroço são caracterizados como resíduos do processamento (BUENO et al., 2002; ARAÚJO, 2004).

Existe uma grande diversidade de variedades de mangas, dependendo da região de cultivo. Os frutos da mangueira podem apresentar diversos tamanhos e massa variando de poucas gramas a 2.000 gramas, forma arredondada, oval e alongada. A casca pode apresentar diferentes variações de cores: verde, amarelo e vermelho. A polpa também varia de coloração entre o amarelo-claro ao alaranjado-escuro, apresentando sabor variado, e sendo mais ou menos fibrosa. No interior do fruto encontra-se o caroço, que é fibroso e apresenta diferentes formas e tamanhos, de acordo com a variedade (PHILIPPI, 2003).

Em termos de produção, a mangicultura no Brasil iniciou seu desenvolvimento na Bahia por volta de 1700, sendo as mudas procedentes da Índia e trazidas pelos portugueses. Até o início da década de 70, o cultivo das diferentes variedades de manga era realizado em pomares de fundo de quintal, destinado a atender ao consumo doméstico (DONADIO, 1996). Já na década de 70, ocorreu a introdução, no país, de variedades americanas, as quais ganharam boa aceitação pelos fruticultores e consumidores, e ainda nos dias atuais predominam no mercado nacional (CARVALHO et al., 2004).

Atualmente a cultura da manga esta em franca expansão no mundo, o que amplia as perspectivas para todos os países produtores. No Brasil, a região semiárida do Vale do Rio São Francisco tem se expandido rapidamente em decorrência das condições climáticas aliadas ao uso sistemático da irrigação, o que proporciona condições ideais (SOUZA et al., 2002.)

As variedades de maior importância econômica são as que apresentam plantios com alta produtividade; frutos de coloração atraente, preferencialmente avermelhada, pois o consumidor associa a cor verde com maturação insuficiente; e polpa doce com pouca ou nenhuma fibra, além da resistência ao manuseio e ao transporte para mercados distantes. Outras qualidades desejáveis também são a regularidade da produção e a resistência a doenças como má-formação floral e antracnose, além de baixa incidência de colapso interno do fruto (PINTO; MATOS e CUNHA, 2000).

No Brasil, existem mais de 300 variedades sendo que as mais cultivadas são de origem norte-americana, como 'Haden', 'Tommy Atkins', 'Keitt', 'Van Dyke' e 'Winter', entre outras. No entanto, a manga de maior volume comercial é a 'Tommy Atkins', com 80 % da produção total (PINTO; COSTA e SANTOS, 2002).

A cultivar Keitt ocupa posição de destaque nos mercados interno e externo, tanto para o consumo *in natura* quanto para a industrialização devido ao elevado teor de polpa e de sólidos solúveis totais, maior suculência e menor teor de fibras (CEREZAL et al., 1995). Além disto, a manga é uma das frutas tropicais mais importantes que compõe a dieta alimentar das classes média e alta brasileira, com um consumo médio per capita da ordem de 1,2 kg/ano (PINTO, 2002).

Para industrialização da manga é desejável que os frutos tenham peso superior a 200 gramas, visando bom rendimento da polpa e um pH inferior a 4,3, proporcionando uma maior resistência ao crescimento de micro-organismos patogênicos no produto final (SANTOS, 2003).

### 2.1.2 Aspectos do Agronegócio da Manga

A manga possui grande importância econômica pelo seu potencial de exportação. A diversificação de variedades comerciais é de fundamental importância para proporcionar maior sustentabilidade ao agronegócio da manga nacional. A variedade de cultivares é uma estratégia para alcançar novos mercados, priorizando as variações no comportamento dos consumidores e a resistência às pragas e doenças pelo uso do melhoramento genético. Novos mercados só serão conquistados com produtos que atendam as exigências dos mesmos (PINTO; COSTA e SANTOS, 2002).

Apesar de possuir grande potencial, a industrialização da manga ainda é pouco explorada, sendo de suma importância o desenvolvimento de novos produtos que preservem seus componentes nutricionais, sabor e aroma (RIBEIRO e SABAA-SRUR, 1999).

No Brasil, a manga encontra excelentes condições para seu desenvolvimento e produção, sendo cultivada na maioria dos estados (SOUZA et al., 2002). Atualmente, a região Nordeste concentra a maior parte da produção de manga do país, sendo seguida pela Região Sudeste, conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Produção de manga por regiões em 2009.

Região Fisiográfica	Área Colhida (ha)	Quantidade Produzida (t)	Rendimento Médio (t/ha)	Participação na Produção (%)
Norte	805	5.269	6,55	0,44
Nordeste	53.079	879.283	16,57	73,41
Sudeste	20.147	297.341	14,76	24,83
Sul	824	11.467	13,92	0,96
Centro-Oeste	323	4.334	13,42	0,36
Brasil	75.178	1.197.694	65,22	100

Fonte: IBGE - Produção Agrícola Municipal, 2009.

O Brasil é o sétimo maior produtor de manga do mundo. Do ponto de vista econômico, a manga é uma das frutas que tem dado maior contribuição para as exportações brasileiras de frutas frescas nos últimos anos. Em 2009, foram destinadas ao mercado internacional em torno de 97.388.159 kg dessa fruta, gerando ao país divisas de aproximadamente US\$ 110.202.283 milhões (IBRAF, 2009).

O mercado nacional ainda absorve a maior parte da produção, também servindo como amortizador das instabilidades do mercado internacional, pois absorve os produtos que não apresentaram os critérios de qualidade exigidos pelo mercado externo. Portanto, a manga do Brasil tem o mercado interno como a principal fonte de escoamento da produção (SILVA e CORREIA, 2004).

### 2.1.3 Composição da manga

A manga é constituída principalmente de água, carboidratos, ácidos orgânicos, sais minerais, proteínas, vitaminas e pigmentos. A composição da polpa de manga varia com a cultivar, condições culturais e climáticas, estado da maturação na colheita, armazenamento, tratamento pós-colheita e método de processamento empregado (CARDELLO e CARDELLO, 1998).

Normalmente, o conteúdo de umidade na polpa é em torno de 80 %, o conteúdo de sólidos solúveis varia de 15 a 20 °Brix, conteúdo de açúcar total entre 4 a 26 %, relação Brix/acidez (*ratio*) assumindo valores entre 20 e 116, acidez titulável próximo de 0,5 % de ácido cítrico, embora se tenham encontrado valores de 0,1 a 1,1 % (WU et al., 1993).

As composições da casca e da polpa de manga (cultivar Tommy) podem ser vistas nas Tabela 2.2 e 2.3.

Tabela 2.2: Composição centesimal da casca e da polpa de manga (g/100 g).

<i>Componentes</i>	<i>Casca da manga*</i>	<i>Polpa da manga*</i>
Umidade	78,70±0,45	82,11±0,21
Resíduo mineral fixo	0,99±0,05	0,34±0,06
Lipídeos	0,18±0,01	0,61±0,03
Proteínas	1,24±0,11	0,44±0,08
Açúcares redutores	0,55±0,02	4,13±0,12
Açúcares não redutores	1,69±0,04	8,94±0,17
Amido	0,19±0,13	0,15±0,16
Fibra alimentar total	11,02±0,07	3,28±0,28
Carboidratos totais	12,89	16,5

\* Média aritmética

Fonte: MARQUES et al., 2010.

Tabela 2.3: Teor de minerais da casca e da polpa de manga Tommy (mg/100g).

<i>Componentes</i>	<i>Magnésio</i>	<i>Fósforo</i>	<i>Ferro</i>	<i>Sódio</i>	<i>Potássio</i>	<i>Zinco</i>	<i>Cálcio</i>
Casca*	22,38	17,53	Tr	37,47	176,05	Tr	74,06
Polpa*	7	14	0,1	Tr	138	0,1	8

\*Média aritmética

Tr - Traços

Fonte: MARQUES et al., 2010.

Nestas tabelas, fica evidenciada a importância nutricional da casca da manga e seu alto teor de componentes importantes para saúde humana.

## 2.2 Reologia

Reologia é a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação externa. O estudo reológico é de grande utilidade na engenharia para determinação de cálculo em projetos tais como cálculo de vazões, seleção de bombas, determinação de perda de carga em tubulações, e em operações unitárias como evaporação e esterilização. A reologia também é de fundamental importância na determinação da funcionalidade de um ingrediente no desenvolvimento de um produto, testes de vida-de-prateleira e predição de dados sensoriais relacionados à textura de um alimento (HOLDSWORTH, 1993).

Os ensaios reológicos para a determinação das propriedades dos materiais são realizados em condições de escoamento laminar. No escoamento turbulento, poucas são as informações geradas que podem ser usadas para determinar as propriedades dos materiais. Para serem significativos, os dados devem ser coletados dentro de uma faixa de taxa de deformação adequada, conforme mostrado na Tabela 2.4, e intervalo de temperatura apropriada (STEFFE, 1996).

A Figura 2.1 mostra de forma esquemática as diferentes classificações reológicas dos fluidos. As Figuras 2.2 e 2.3 apresentam curvas típicas para as classificações mostradas na Figura 2.1

Tabela 2.4: Taxas de deformação ( ) típicas para materiais e processos.

<i>Processo</i>	$(s^{-1})$	<i>Aplicação</i>
Sedimentação de partículas em suspensão em um líquido	$10^{-6} - 10^{-3}$	Condimentos em molho para salada, medicamentos, tintas
Nivelamento devido à tensão superficial	$10^{-2} - 10^{-1}$	Glacês, tintas
Drenagem sob gravidade	$10^{-1} - 10^1$	Tintas, coberturas para sorvetes
Extrusão	$10^0 - 10^3$	Ração de cachorro, salgadinhos tipo "snacks", cereais matinais, massas e polímeros
Calandragem	$10^1 - 10^2$	Massa crua para forração
Mastigar e engolir	$10^1 - 10^2$	Alimentos
Cobertura por imersão	$10^1 - 10^2$	Tintas, confeitos
Agitação e mistura	$10^1 - 10^3$	Processamento de alimentos
Escoamento em tubos	$10^0 - 10^3$	Processamento de alimentos, escoamento de sangue
Atomização	$10^3 - 10^4$	"spray drying", pintura, atomização de combustível
Esfregação	$10^4 - 10^5$	Aplicações de creme e loções na pele
Revestimento em alta velocidade	$10^4 - 10^6$	Processamento de papel
Lubrificação	$10^3 - 10^7$	Motores a gasolina, amortecedor

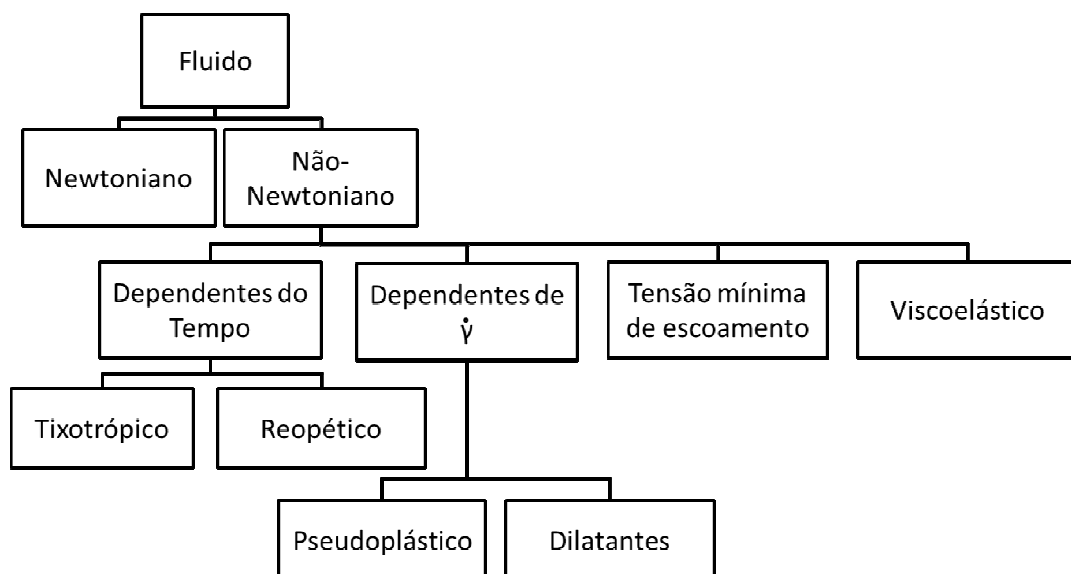


Figura 2.1: Classificação reológica dos fluidos (adaptado de STEFFE, 1996)

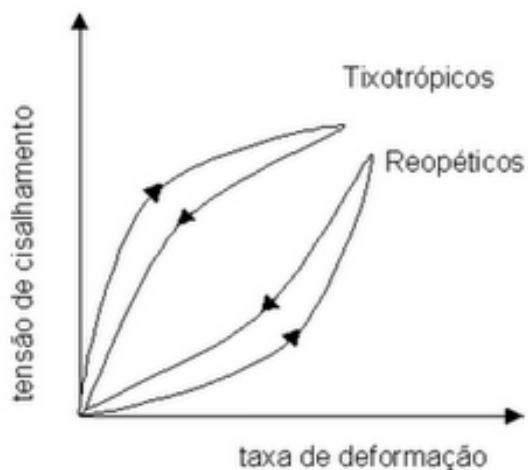


Figura 2.2: Curvas típicas de fluidos com comportamento reológico dependente do tempo.

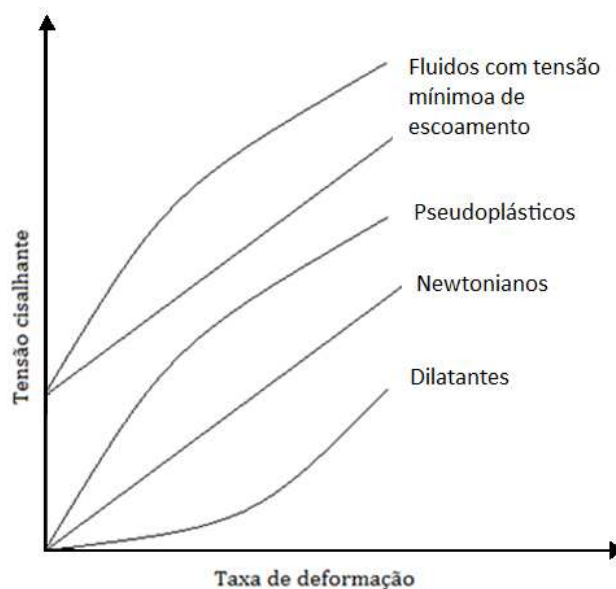


Figura 2.3: Curvas típicas de fluidos com comportamento reológico independente do tempo

### 2.2.1 Fluidos newtonianos

Para um fluido newtoniano, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de deformação, e a constante de proporcionalidade para esta relação  $\mu$  é chamada de viscosidade newtoniana.

Dessa forma o líquido seria a substância que muda continuamente (flui) de forma independente da magnitude da tensão aplicada, ou seja, sua viscosidade permanece a mesma, independente da tensão. Muitos alimentos, como leite, suco de maçã, suco de laranja, vinho e cerveja exibem um comportamento newtoniano (BARNES et al., 1989).

O postulado de Newton introduziu o conceito de viscosidade em que a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é relacionada à taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) através da equação:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

onde,  $\tau$ =tensão de cisalhamento (Pa);  $\mu$ =viscosidade (Pa.s);  $\dot{\gamma}$ =taxa de deformação ( $s^{-1}$ ).

### 2.2.2 Fluidos não-newtonianos

Os fluidos não-newtonianos apresentam desvios em relação ao comportamento dos fluidos newtonianos. Esses desvios podem ser de dependência com o tempo, dependência com a taxa de deformação, necessidade de uma tensão mínima para início do escoamento ou ainda o fenômeno da viscoelasticidade (SCHARAMM, 2000).

Os fluidos não-newtonianos não apresentam proporcionalidade entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento. Para fluidos não-newtonianos o termo viscosidade ( $\mu$ ) é substituído por  $\eta$  que é a viscosidade aparente, sendo função do gradiente de velocidade.

#### Dependentes do tempo

Os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo podem ser subdivididos em tixotrópicos e reopéticos. Para os fluidos denominados tixotrópicos, a viscosidade diminui com o tempo a uma taxa de deformação fixa; para os fluidos denominados reopéticos ocorre o inverso: a viscosidade aumenta com o tempo. Alguns autores classificam como fluidos tixotrópicos a maionese (TIU e BHATTACHARYYA, 1974), o ketchup (STEFFE, 1996) e o leite condensado (PRENTICE, 1992).

De acordo com Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas (2005), o comportamento tixotrópico dos fluidos significa a redução da resistência da estrutura dos alimentos durante a fase em que há a tensão aplicada, uma completa recuperação da estrutura durante a fase em que não há mais tensão sendo aplicada ao fluido (fase de descanso do fluido). Além disto, a tixotropia significa que a história do escoamento é importante para a determinação da viscosidade em processos como mistura, escoamento em tubos, centrifugação, entre outros, onde a viscosidade continua a variar durante um longo período de tempo. Ao contrário dos fluidos tixotrópicos, os fluidos denominados reopéticos têm um aumento da resistência da estrutura durante a fase em que há tensão aplicada e a consequente recuperação da estrutura (e da viscosidade) após a cessão da tensão aplicada.

#### Dependentes de $\dot{\gamma}$

Fluidos pseudoplástico: Esse tipo de fluido demonstra um decréscimo na viscosidade com um aumento na tensão de cisalhamento, sendo que a taxa de deformação versus a tensão de cisalhamento forma uma linha convexa (SHARMA et al., 2000). Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado, e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação, conseqüentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971).



Alguns exemplos de fluidos pseudoplásticos são: sucos de frutas concentrados, purê de maçã, pasta de amido e proteínas (RHA, 1978). Em geral, os purês de frutas e vegetais são fluidos pseudoplásticos. A consistência desses produtos é um importante parâmetro de qualidade industrial (IBARZ e BARBOSACÁNOVAS, 1996). Suspensões, emulsões e dispersões também apresentam comportamento pseudoplástico.

**Fluidos Dilatantes:** Os fluidos dilatantes apresentam o comportamento inverso ao fenômeno da pseudoplasticidade, ou seja, a viscosidade do fluido aumenta à medida que aumenta a taxa de deformação. Esse tipo de fluxo é encontrado em líquidos que contêm alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão (BOURNE, 1982). Alguns tipos de mel e suspensões de amido se enquadram nessa categoria (SHARMA et al., 2000).

O fenômeno da dilatação pode ser explicado pela existência de um sistema de partículas densamente empacotado. Se este sistema for submetido ao cisalhamento, deverá ocorrer certa separação das partículas antes do deslizamento entre elas. Como consequência, ocorrerá um aumento global do volume. À medida que as tensões aumentam, as partículas passam a interagir entre si, aumentando a viscosidade do fluido (CABRAL, 2000).

### Fluidos com tensão inicial de escoamento

Fluidos com tensão de escoamento mínima inicial são aqueles em que é necessária a aplicação de uma tensão inicial mínima para que o material comece a fluir, ou seja, o sistema apresenta em repouso altas forças de interações intermoleculares, dando a substância um caráter sólido, que o impede de fluir, até que a força externa seja superior à força da rede, onde podemos observar o ponto de ruptura. Alguns exemplos de fluidos alimentícios que representam esse comportamento são: molhos de tomate, maionese, clara de ovo batida e margarina (BOURNE, 1982).

### Fluidos viscoelásticos

Fluidos viscoelásticos são fluidos que exibem comportamento intermediário entre um sólido perfeitamente elástico e um líquido puramente viscoso, citando-se soluções de biopolímeros (SILVA e RAO, 1992).

Para um sólido Hookeano, a tensão aplicada a uma superfície resulta em uma deformação instantânea, ou seja, a energia é totalmente armazenada. A deformação nesse caso é proporcional à tensão, ou seja, tensão e deformação estão em fase (diferença de ângulo entre tensão e deformação é  $0^\circ$ ) (REES, 1969).

Para um líquido Newtoniano, a tensão não é proporcional à deformação (estão fora de fase,  $90^\circ$ ), e sim proporcional à taxa de cisalhamento. Assim, quando um sistema viscoso ideal é deformado sob uma força externa, a energia é totalmente perdida.

No caso de fluidos viscoelástico, se for medido o ângulo de fase entre tensão e deformação, será obtida uma medida do grau do comportamento sólido ou líquido, quantificados através do módulo de cisalhamento de estocagem ou rigidez ( $G'$ ) e módulo de perda ou viscoso ( $G''$ ) (REES, 1969).

Para a melhor compreensão desses módulos é importante entender alguns conceitos, entre eles o módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) que representa a resistência total a deformação do sistema, o qual é definido pela equação abaixo:

$$G^* = \tau_t / \gamma_t \quad (2.2)$$

onde  $\tau_t$  e  $\gamma_t$  representam a tensão total e deformação total do sistema, respectivamente.

O módulo complexo pode ser subdividido em dois componentes, conforme equação:

$$G^* = G' + G'' \quad (2.3)$$

onde  $G'$  é o módulo elástico e  $G''$ , o módulo viscoso (NAÉ, 1993). Geometricamente, os componentes do módulo complexo ( $G^*$ ), módulo elástico ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) são obtidos pelo triângulo apresentado na Figura 2.4

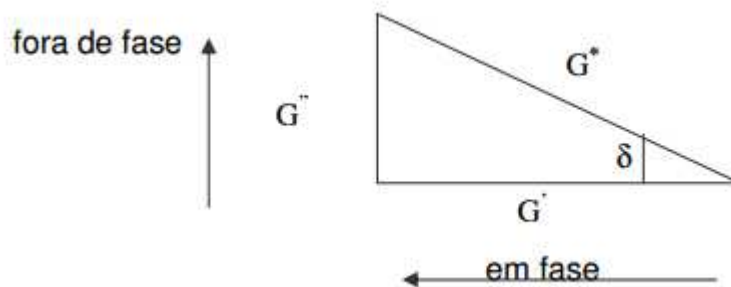


Figura 2.4: Representação esquemática de  $G^*$ ,  $G'$  e  $G''$ .

Então o ângulo de fase pode ser calculado matematicamente pela equação:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (2.4)$$

Assim, a tangente de  $\delta$  é uma forma de relacionar o teor de energia perdida e armazenada.

Para um sólido puramente elástico, o  $G''$  é igual a zero, o módulo de armazenamento ( $G'$ ) é igual ao módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) e o ângulo de fase é igual a zero, ou seja, toda a energia aplicada ao sistema é armazenada a cada ciclo.

Para um fluido Newtoniano, por sua vez, a viscosidade dinâmica é igual ao módulo de perda ( $G''$ ) e ao módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) e o ângulo de fase é igual a  $90^\circ$ , ou seja, toda energia aplicada ao sistema é dissipada na forma de calor.

As propriedades reológicas podem ser caracterizadas em dois tipos de sistemas: não oscilatórios, onde a viscosidade absoluta é uma relação entre a tensão e taxa de deformação e oscilatórios, a viscosidade é dependente do módulo elástico e viscoso, denominada então de viscosidade complexa (LAPASIN e PRICIL, 1995).

Quando se trata de análises em sistemas oscilatórios uma das técnicas mais importantes é a varredura de tensão ou deformação para encontrar a região de viscoelasticidade linear. Nesses testes, uma tensão ou deformação é aplicada à amostra e

a resistência à deformação é medida. Na região de viscoelasticidade linear, há uma independência do módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ), da tensão aplicada ou da deformação. Geralmente, assumem-se como ideais deformações abaixo de 10 %.

A interação entre as partículas na solução determina se o sistema é elástico ou viscoso. Medidas dos módulos ( $G'$  e  $G''$ ) em função da frequência oscilatória sob uma tensão ou deformação constante na faixa de viscoelasticidade linear, fornecem um entendimento dessas interações. Em sistemas tipo gel, o  $G'$  é superior ao  $G''$  em toda faixa de frequência estudada. Para géis verdadeiros não basta o  $G'$  ser superior ao  $G''$ , é importante observar a relação entre esses dois módulos e sua independência com a frequência. Valores de  $G'/G''$  inferiores a 10, permitem classificar as amostras como um gel fraco. (LAPASIN e PRICL, 1995).

### 2.2.3 Modelos Reológicos

Os modelos reológicos podem relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas como concentração, temperatura, pH, índice de maturação, etc. Esse conhecimento é indispensável no dimensionamento de equipamentos, em processos industriais, no controle de qualidade e controle de processo. Dessa forma, é de extrema importância a disponibilidade de equações matemáticas que possam relacionar estas grandezas para a realização destas atividades.

As propriedades reológicas dos fluidos podem, em geral, ser definidas pela equação 2.5 que relaciona a tensão de cisalhamento,  $\tau$ , aplicada ao fluido, com o gradiente de velocidade; pode-se dizer então que a principal utilidade de um modelo reológico é a representação matemática entre os valores experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (2.5)$$

De modo geral, os modelos reológicos são isotérmicos, ou seja, descrevem o comportamento do fluido a uma temperatura fixa, e os parâmetros do modelo são relacionados com a temperatura através de relações específicas. Entretanto, alguns modelos já incluem as relações dos parâmetros reológicos com a temperatura e, portanto, são denominados como modelos não-isotérmicos.

Modelos reológicos são expressões matemáticas que correlacionam tensão de cisalhamento e taxa de deformação, fornecendo a "impressão digital de fluxo" para um determinado alimento. Além disso, os modelos permitem a previsão do comportamento reológico para uma vasta gama de condições de processamento.

### Modelo Newtoniano

Como citado anteriormente, os fluidos newtonianos apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para determinada pressão e temperatura e são apresentados pela equação 2.1.

### Modelo Lei da Potência

O modelo de Lei da Potência é um dos modelos reológicos mais utilizados para descrever o comportamento reológico de fluidos não-newtonianos para amplas faixas de taxa de deformação. O modelo da Lei da Potência, também conhecido como modelo de Ostwald-de-Waelle é dado pela equação 2.6:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (2.6)$$

O parâmetro  $n$  pode assumir valor menor, igual ou maior que a unidade. Para o caso em que o valor de  $n$  é igual à unidade, o modelo da Lei da Potência é similar ao modelo Newtoniano, portanto o valor de  $K$  é o valor da viscosidade do fluido (BRANCO, 1995).

Para fluidos pseudoplásticos, o índice de comportamento do fluido  $n$  é menor que a unidade, e quanto menor o seu valor, mais intenso é o comportamento pseudoplástico.

Segundo Adorno (1997), o valor de  $n$  decresce com o aumento do conteúdo de sólidos, sendo pouco afetado pela variação de temperatura. Quando o valor de  $n$  é maior que a unidade, o fluido é classificado como dilatante, ou seja, a tensão de cisalhamento aumenta com o aumento da taxa de deformação.

Diversos cálculos relacionados com fluidos não-Newtonianos baseiam-se no modelo da Lei da Potência, em virtude de sua simplicidade no cálculo dos parâmetros reológicos do fluido (ADORNO, 1997; VÉLEZ-RUIZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 1998).

### Modelo de Bingham

Existem fluidos independentes do tempo que não podem ser representados pelo modelo Lei da Potência, pois, devido à sua estrutura interna, necessitam de uma tensão inicial para o início do escoamento. Abaixo dessa tensão, o material exibe a característica de um sólido e permanece em repouso, só começando a escoar com tensão acima do valor da tensão inicial. A representação matemática dos fluidos que possuem este comportamento é dada pela equação 2.7:

$$\tau = \tau_0 + \eta_b \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

onde  $\eta_b$  é a viscosidade plástica de Bingham (Pa.s) NAVARRO (1997).

### Modelo de Herschel-Bulkley

Assim como o modelo de Bingham, o modelo de Herschel-Bulkley é uma extensão do modelo Lei da Potência, utilizado para fluidos com tensão inicial de escoamento. A representação matemática dos fluidos que apresentam esse comportamento é dada através da equação 2.8:

$$\tau = \tau_{0H} + K_H \dot{\gamma}^{n_H} \quad (2.8)$$

onde  $\tau_0$  é a tensão de cisalhamento inicial (Pa).

O modelo de Herschel-Bulkley é muito útil porque o comportamento newtoniano ( $\tau_{0H}=0$  e  $n_H=1$ ), Lei da Potência ( $\tau_{0H}=0$ ) e de Bingham ( $n_H=1$ ) podem ser considerados casos particulares do modelo de Herschel-Bulkley.

Toralles et al. (2006) estudaram o efeito da temperatura (10-55°C) e da concentração (12°Brix a 32°Brix) na reologia do purê homogeneizado de pêssego, e o modelo da Lei da Potência descreveu adequadamente o comportamento reológico do fluido. Os modelos de Herschel-Bulkley e de Plástico de Bingham são usados para fluidos que só iniciam o processo de escoamento quando a tensão de cisalhamento aplicada supera uma tensão inicial que é própria do material (VIDAL, 2000).

Sato (2007) avaliou a influência da temperatura no comportamento reológico da polpa de jaboticaba, e o modelo de Herschel-Bulkley foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, no qual se observou a redução do índice de consistência (k) e um leve aumento do índice de comportamento de escoamento (n) com o aumento da temperatura. Haminiuk (2005) avaliou o efeito da temperatura no comportamento reológico de polpa de amora preta e os dados experimentais foram adequadamente descritos pelo modelo de Herschel-Bulkley.

#### 2.2.4 *Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico*

A temperatura é um dos fatores que afeta a viscosidade dos doces. Um aumento da temperatura neste caso faz com que a viscosidade da fase líquida diminua, aumentando o movimento das partículas em suspensão, causando um decréscimo na viscosidade dos doces (PELEGRINE, 1999).

Os doces de frutas são submetidos a uma ampla faixa de trocas térmicas durante as etapas de processamento, armazenamento, transporte e refrigeração, sendo necessária a obtenção de dados para diferentes temperaturas. Equações de predição são muito úteis no cálculo de projetos em diferentes condições de temperaturas. O efeito da temperatura na viscosidade aparente de fluidos alimentícios, a uma taxa de deformação constante, pode ser descrita pela equação de Arrhenius, na qual a viscosidade aparente diminui em uma função exponencial com o aumento da temperatura. (HOLDSWORTH, 1971; RAO, 1977; RAO et al. 1984). A equação de Arrhenius é dada por:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp (Ea/RT) \quad (2.6)$$

onde  $\eta_{\infty}$  = constante empírica (Pa.s); Ea = energia de ativação (J/mol); R = constante universal dos gases (R = 8,314 J/mol K); T = temperatura absoluta do fluido (K).

A equação 2.6 indica a dependência da viscosidade dos fluidos com a temperatura e a mesma pode ser utilizada, com dados experimentais de viscosidade, na determinação dos parâmetros Ea e  $\eta_{\infty}$ . O conhecimento da energia de ativação (Ea) e o parâmetro de ajuste ( $\eta_{\infty}$ ) permite modelar matematicamente o comportamento reológico, bem como verificar os efeitos da temperatura sobre a viscosidade (GRATÃO, BERTO e SILVEIRA, 2004).

Pode-se escrever a relação do tipo Arrhenius na forma de:

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + Ea/RT \quad (2.7)$$

O gráfico de  $\ln \eta$  versus  $1/T(K)$  gera uma reta com um coeficiente angular  $\alpha = E_a/R$  e, por fim, se obtém a energia de ativação de fluxo por meio da equação.

$$E_a = \alpha R \quad (2.8)$$

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo será abordada a metodologia utilizada para a produção dos doces, testes realizados, matérias-primas, reagentes, equipamentos e análises empregadas.

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos (LATEPA) e no Laboratório de Tecnologia em Engenharia Química (LATEQ). As análises reológicas foram feitas no Laboratório de Tecnologia de Processamento de Polímeros (LATEP). Todos os laboratórios pertencentes ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

#### 3.1 Matérias primas

As mangas (cv. Keitt) utilizadas neste trabalho (Figura 3.1), bem como o açúcar refinado utilizado na confecção dos doces, foram adquiridos em mercado local de Porto Alegre.



Figura 3.1: Manga cv. Keitt, utilizada na confecção dos doces.

#### 3.2 Preparação dos doces de manga

A qualidade do doce é determinada também pela qualidade da matéria-prima utilizada. Para confecção dos doces, primeiramente, realizou-se a seleção das frutas a serem utilizadas. Nesta etapa, retirou-se do processo frutas excessivamente verdes, estragadas, podres ou atacadas por insetos e larvas.

Após, realizou-se a sanitização das frutas selecionadas com banho de imersão em água clorada, por 15 a 20 minutos, na proporção de 10 ppm de hipoclorito de sódio. Após esse processo, fez-se o descascamento e despulpamentos das frutas, dividindo-se assim a matéria prima em duas frações distintas: polpa e casca de manga.

A polpa foi triturada em liquidificador e armazenada em freezer embalada em sacos de polietileno. A casca foi seca a 50 °C por 72 horas com circulação de ar em secador de alimentos Solab SL 102/110. Após, as cascas foram trituradas em liquidificador industrial e classificada em peneira 100 mesh, onde se utilizou o passante desta peneira.

A Figura 3.2 elucida o processo de produção da polpa e da farinha de casca de manga, matérias-primas para confecção do doce.

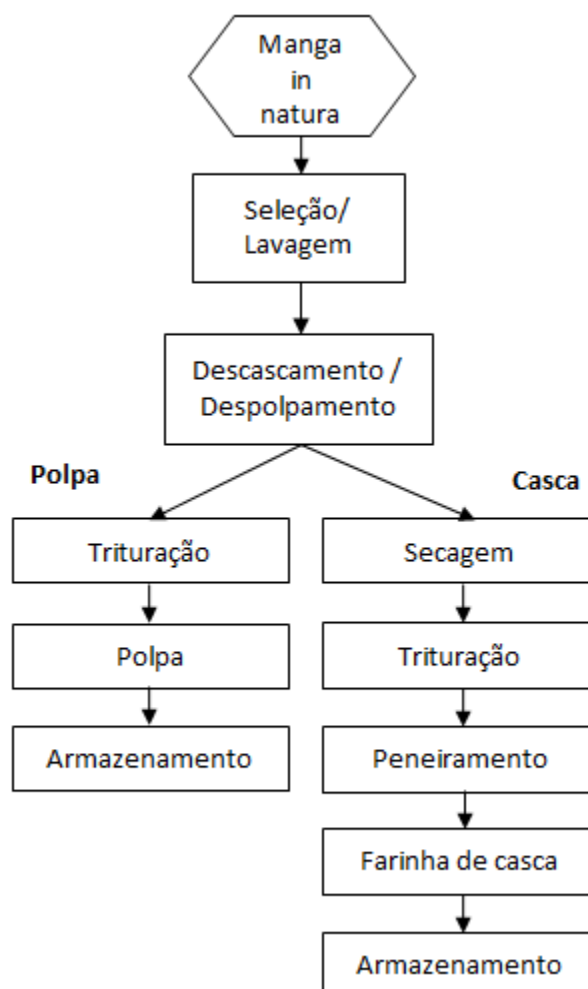


Figura 3.2: Fluxograma para obtenção de polpa e farinha de casca de manga.

Na Tabela 3.1 é mostrado as diferentes composições dos doces produzidos.

Tabela 3.1: Composição dos doces de manga.

<b>% Casca no doce</b>	<b>Massa de Casca (g)</b>	<b>Massa de polpa (g)</b>	<b>Massa de açúcar (g)</b>	<b>Massa de ácido cítrico (g)</b>
0%	0	200	200	0,8
3%	6	194	200	0,8
5%	10	190	200	0,8
10%	20	180	200	1

Para o preparo dos doces, inicialmente colocou-se em um Becker de 1000 ml a polpa, a farinha de casca de manga e metade da quantidade estipulada de açúcar. Estes ingredientes foram homogeneizados e levados a aquecimento em um agitador magnético

com placa de aquecimento da marca Velp Científica a uma temperatura média de aquecimento 190°C, conforme Figura 3.3.

O restante do açúcar foi adicionado no início da ebulição da mistura inicial. A temperatura da placa de aquecimento manteve-se em 190°C até o final do processamento. O doce atingiu uma temperatura média de 90°C e o tempo médio de duração do processo foi de 1 hora e 15 minutos. A determinação do ponto final de cozimento foi determinada através da medida do índice de refração, devendo este ser de aproximadamente 65° Brix. Após, adicionou-se ácido cítrico a fim de reduzir o pH para que este ficasse próximo a 3,4 evitando assim o crescimento de micro-organismos no doce.

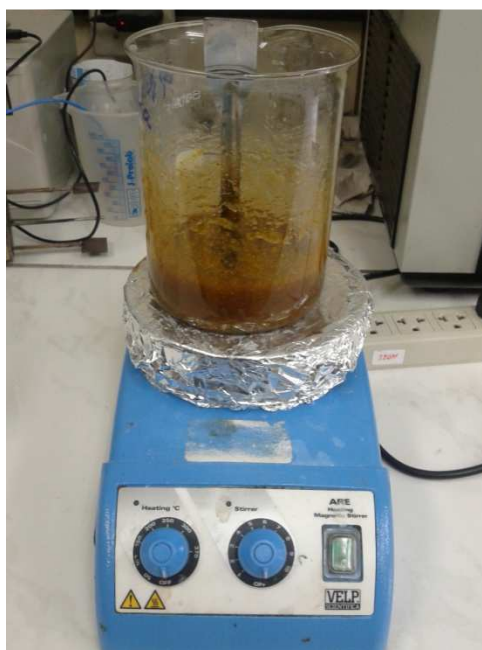


Figura 3.3: Esquema utilizado para elaboração dos doces.

A Figura 3.4. apresenta os doces, que foram envasados ainda quentes em potes de vidro de 250 gramas, previamente higienizados.



Figura 3.4: Doces envasados, com e sem teor de casca, respectivamente.



### 3.3 Análise Reológica

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro rotacional de deformação controlada (Ares, TA Instruments, New Castle, USA) acoplada a um sensor de geometria placa-placa com abertura (gap) de 1,5 mm. O controle da temperatura foi realizado através de ar circulante. Esse reômetro é conectado a um microcomputador para aquisição de dados, e está apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5: Reômetro utilizado para as análises.

#### 3.3.1 Análise Reológica – Estado Estacionário

As análises reológicas dos doces de manga em regime estacionário foram realizadas no reômetro anteriormente descrito. Cada corrida experimental teve uma duração de 6 minutos, com a taxa de cisalhamento variando de 0,5 a 200  $s^{-1}$ . As medidas foram realizadas a 25, 40 e 60 °C, sendo a primeira escolhida por ser a temperatura em que o produto normalmente se encontra exposto na prateleira. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com os modelos reológicos expostos anteriormente utilizando o software Statistica versão 10.0 (Statsoft Inc., Tulsa, Estados Unidos). Todos os testes foram realizados em duplicata.

#### 3.3.2 Análise Reológica – Estado Dinâmico

Primeiramente, realizou-se uma varredura de deformação na faixa de 0,5 a 10 % à frequência de 1 rad/s com o objetivo de determinar a região de viscoelasticidade linear (RVL) dos doces. A RVL é conhecida por ser a região onde a estrutura do material é

preservada, ou seja, os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) são independentes da frequência.

Após as varreduras de deformação, foram realizadas varreduras de frequência entre 0,1 e 400 Hz, dentro da RVL a 25°C. Para avaliar a estabilidade das amostras em função do tempo, foram feitas varreduras de tempo dentro da RVL a 1 rad/s e 25°C. Todos os testes foram realizados em duplicata.

## 4 Resultados

### 4.1 Propriedades reológicas em regime dinâmico

Os espectros mecânicos obtidos por reologia dinâmica são uma das medidas mais comuns para o estudo do comportamento viscoelástico de alimentos porque os resultados obtidos são muito sensíveis à composição química e à estrutura física (STEFFE, 1996). A Figura 4.1 representa as varreduras de deformação na faixa de 0,5 a 10 % na frequência de 1 rad/s para as diferentes amostras de doces.

A análise desta figura mostra que até 2,5 % de deformação, os módulos de  $G'$  e de  $G''$  mantiveram-se praticamente constantes e independentes da deformação; logo, estas amostras apresentaram RVL.

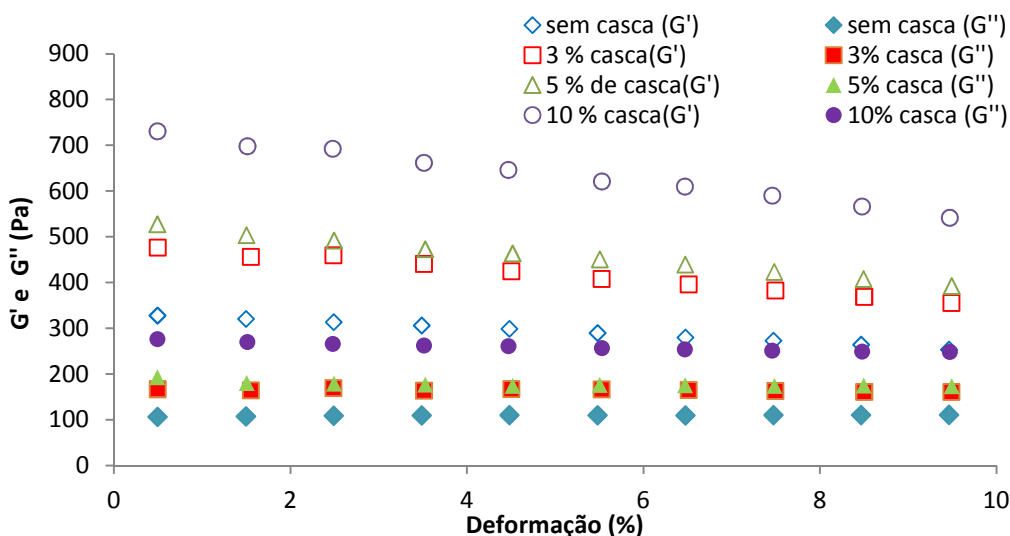


Figura 4.1. Varredura de deformação a 1rad/s e 25°C

A Figura 4.2 apresenta o espectro mecânico das quatro formulações. Observa-se que o comportamento reológico foi o mesmo para as diferentes formulações, visto que o módulo dinâmico ( $G'$ ) foi superior ao viscoso ( $G''$ ) em toda a faixa de frequência analisada, mostrando comportamento predominantemente elástico. As magnitudes de ambos os módulos ( $G'$  e  $G''$ ) aumentaram com o aumento da concentração das cascas nos doces.

Segundo Steffe (1996) e Rao (2000), géis fracos ou géis físicos são dependentes da frequência, apresentam curva de ( $G'$ ) maior que ( $G''$ ), mas não apresentam cruzamento de ( $G'$ ) e ( $G''$ ). Em géis elásticos ou verdadeiros, os módulos de armazenamento não variam com a frequência. A diferença entre um gel verdadeiro e um gel fraco corresponde ao seu comportamento em altas deformações, visto que um gel fraco escoar e um gel verdadeiro sofre ruptura (IKEDA; NISHINARI, 2001). A Tabela 4.1 apresenta as magnitudes da relação entre  $G'/G''$  em diferentes frequências, sendo possível perceber que esses valores foram similares para todas as amostras, independente da quantidade de casca utilizada. Além disso, as magnitudes de  $G'/G''$  em géis fortes são superiores a 10; assim, pode-se afirmar que as geleias produzidas foram consideradas géis fracos. Basu et al. (2011) estudaram o comportamento reológico de geleia de manga com sorbitol em substituição a sacarose e obtiveram o comportamento de gel fraco para todas as amostras.

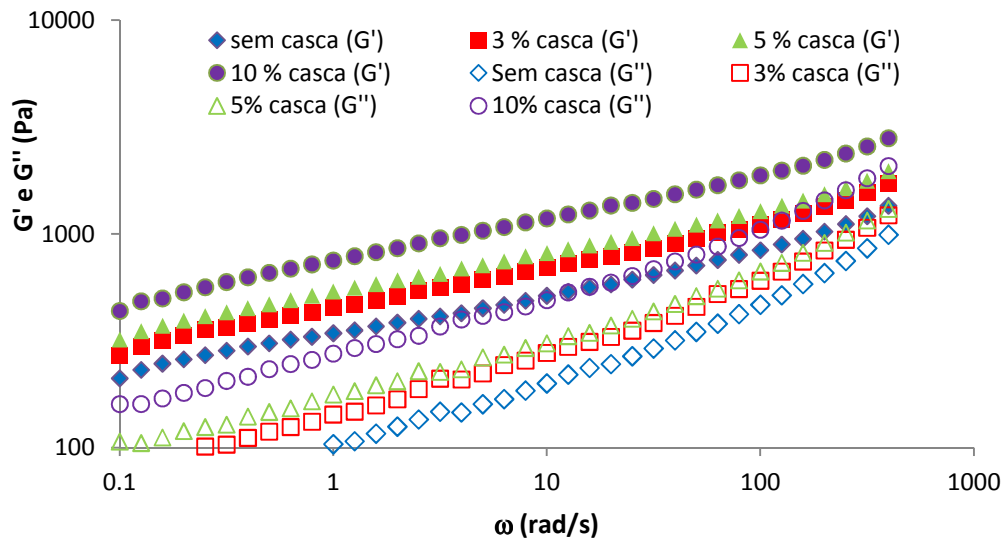


Figura 4.2. Espectro mecânico das formulações de doces

Tabela 4.1: Relação de  $G'/G''$  dos doces em diferentes frequência.

1 rad/s	$G'$	$G''$	$G'/G''$
Sem casca	343,43	103,98	3,30
3 % de casca	452,03	143,14	3,16
5 % de casca	538,82	177,72	3,03
10 % de casca	751,58	275,78	2,73
10 rad/s	$G'$	$G''$	$G'/G''$
Sem casca	514,44	200,14	2,57
3 % de casca	694,99	277,69	2,50
5 % de casca	816,01	308,39	2,65
10 % de casca	1183,10	490,62	2,41
100 rad/s	$G'$	$G''$	$G'/G''$
Sem casca	839,94	466,83	1,80
3 % de casca	1112,80	604,67	1,84
5 % de casca	1281,90	668,08	1,92
10 % de casca	1881,00	1047,65	1,80

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as varreduras de tempo para doces com 5% e 10% de casca e para 3% de casca e sem casca, respectivamente. A análise destas figuras mostra que todas as formulações mantiveram sua estrutura gel ( $G' > G''$ ) e permaneceram estáveis; no entanto, houve um pequeno aumento nos valores de  $G'$  que pode ter ocorrido devido ao ressecamento da amostra em função do ar circulante para controle de temperatura do reômetro, uma vez que este aquecimento provocou a perda de água tornando as amostras mais sólidas.

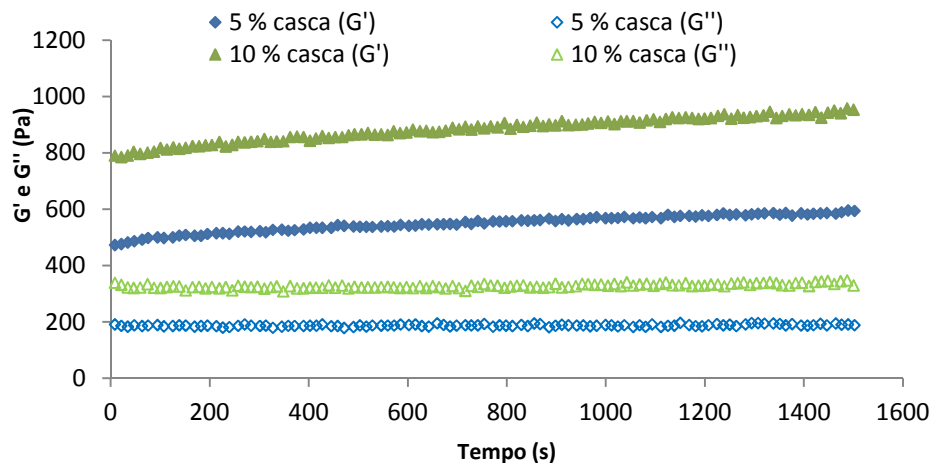


Figura 4.3.  $G'$  e  $G''$  em função do tempo para doces com 5% e 10% de casca.

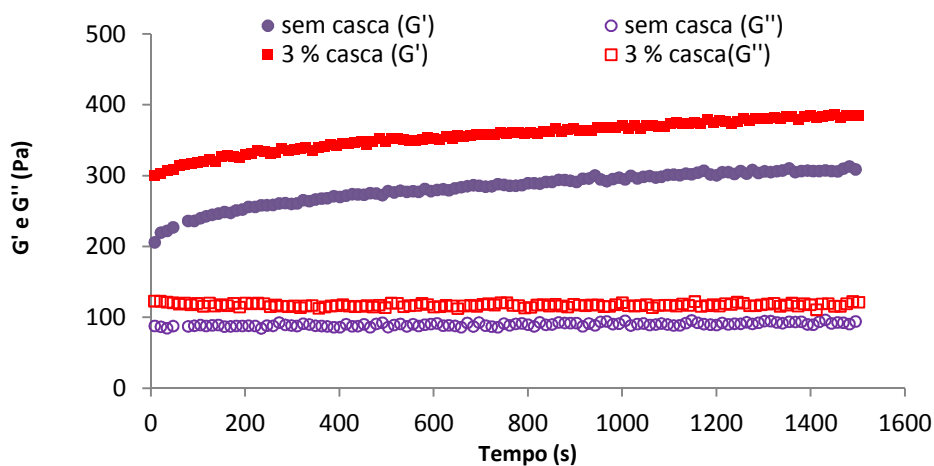


Figura 4.4.  $G'$  e  $G''$  em função do tempo para doces com 3% de casca e sem casca.

## 4.2 Resultado das análises em regime estacionário

Os resultados das análises em regime estacionário que correspondem às curvas de fluxo e da relação entre a viscosidade e taxa de cisalhamento estão mostrados nas Figuras 4.5 e 4.6 para a temperatura de 25°C, Figuras 4.7 e 4.8 para a temperatura de 40°C e nas Figuras 4.9 e 4.10 para a temperatura de 60°C.

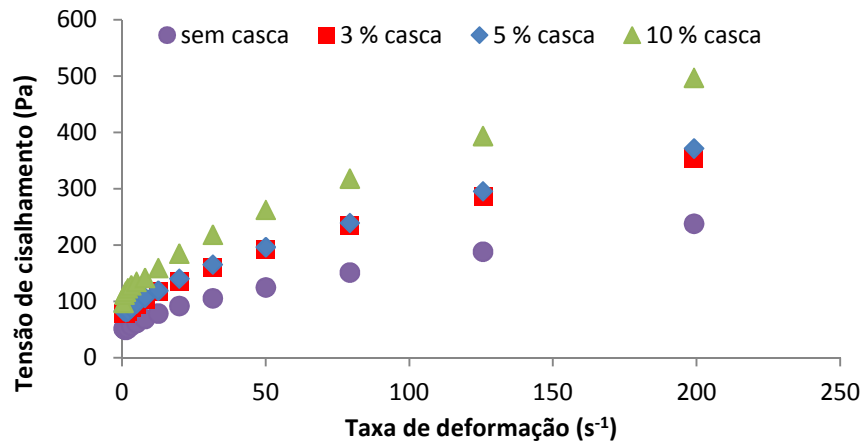


Figura 4.5: Curva de escoamento dos doces a 25°C.

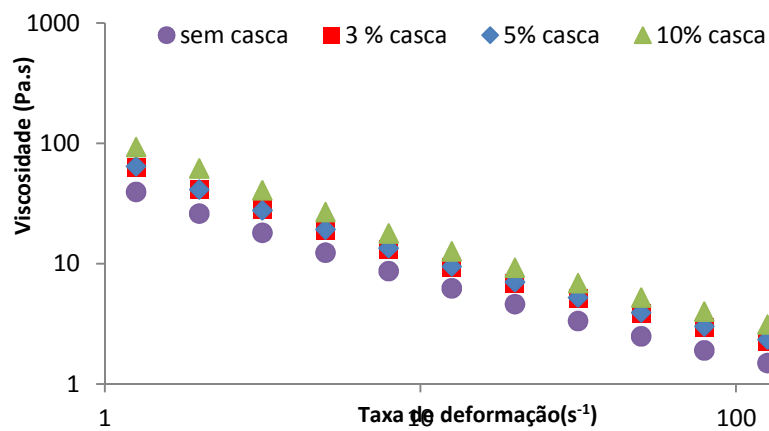


Figura 4.6: Curva de viscosidade em função da taxa de deformação a 25°C.

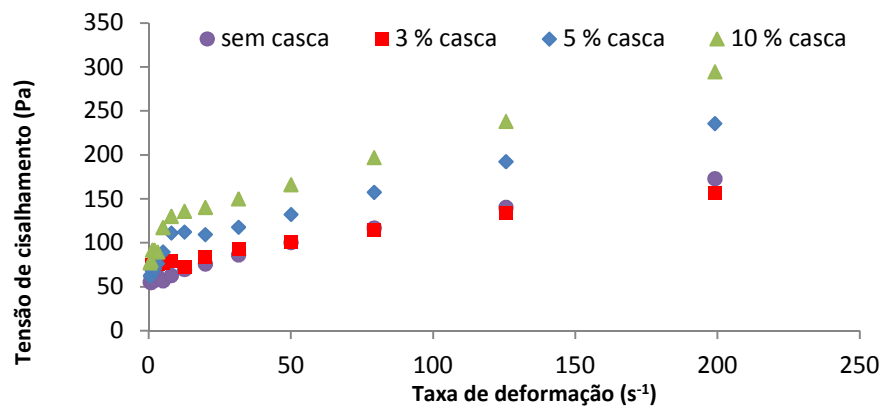


Figura 4.7: Curva de escoamento dos doces a 40°C.

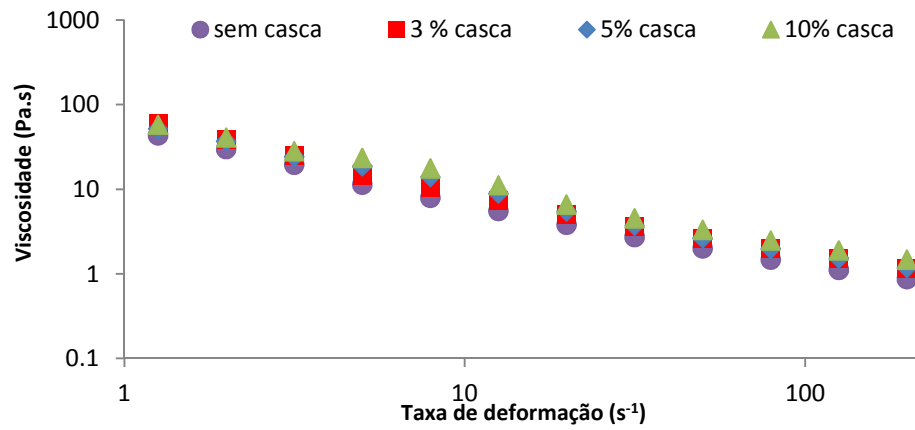


Figura 4.8. Curva de viscosidade em função da taxa de deformação a 40°C.

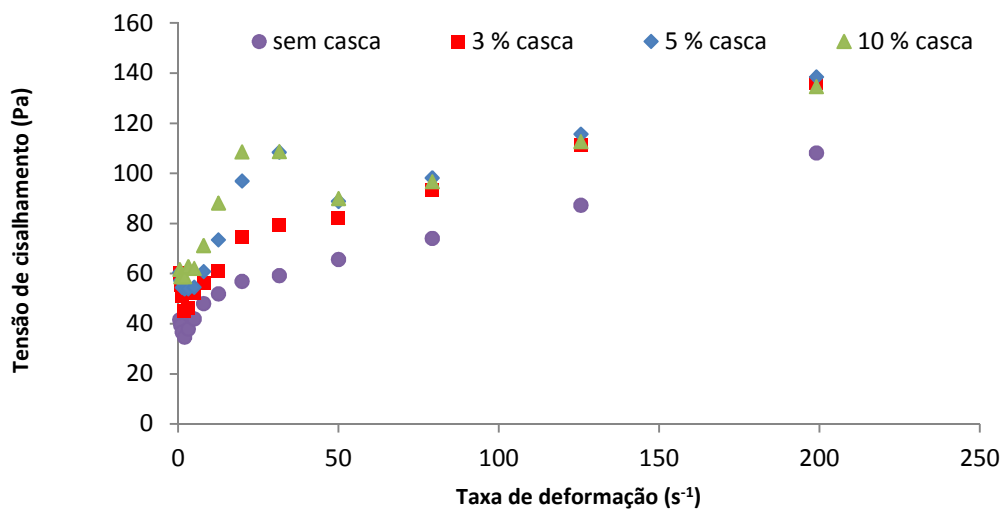


Figura 4.9. Curva de escoamento dos doces a 60°C.

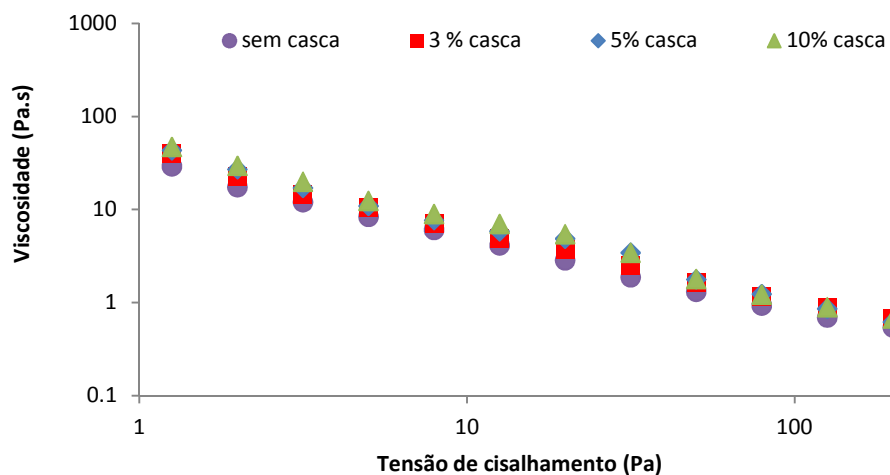


Figura 4.10. Curva de viscosidade em função da taxa de deformação a 60°C.

Os dados experimentais foram adaptados ao modelo de Herschel-Bulkley, e os valores encontrados para os parâmetros da equação, assim como o coeficiente de determinação estão expostos na Tabela 4.2

O modelo de Herschel-Bulkley descreveu de maneira adequada o comportamento de todas as amostras a 25°C, e dos doces sem casca e com 3 % de casca a 40°C. Para esses casos, os doces apresentaram um comportamento pseudoplástico, devido ao índice de comportamento do fluido ( $n$ ) ter apresentado valores menores que 1.

Costell, Carbonell e Duran (1987), utilizaram o modelo da Lei da Potência para geleias de morango e de damasco. Maceiras, Alvarez e Cancela (2007) utilizaram o modelo de Herschel-Bulkley em geleias de framboesa, morango, pêssego e ameixa, todos obtiveram comportamento pseudoplásticos para suas amostras.

Tabela 4.2. Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley para as amostras de doces.

25°C	$\tau_0$	K	n	R <sup>2</sup>
Sem Casca	43,8548 ± 1,2450	7,02792 ± 0,5547	0,626796 ± 0,0147	0,99915
3%	67,9847 ± 2,0569	10,9831 ± 0,9385	0,618042 ± 0,0159	0,99899
5%	70,5445 ± 2,1099	10,1533 ± 0,9031	0,641363 ± 0,0166	0,99894
10%	99,0311 ± 2,7445	12,3461 ± 1,1253	0,656684 ± 0,0170	0,99891
40°C	$\tau_0$	K	n	R <sup>2</sup>
Sem Casca	52,2502 ± 1,1760	3,05118 ± 0,4301	0,696029 ± 0,0265	0,99753
3%	69,6098 ± 1,9668	3,92358 ± 0,6981	0,706042 ± 0,0335	0,99613
5%	58,5227 ± 7,9317	11,3211 ± 4,6711	0,512247 ± 0,0759	0,97319
10%	75,5699 ± 8,1591	12,8229 ± 4,6750	0,529013 ± 0,0656	0,97738
60°C	$\tau_0$	K	n	R <sup>2</sup>
Sem Casca	35,4006 ± 2,1984	2,97122 ± 1,0538	0,599447 ± 0,0657	0,98250
3%	48,9617 ± 3,4272	2,39941 ± 1,3215	0,678043 ± 0,1035	0,96273
5%	42,4856 ± 14,4161	12,0539 ± 10,9498	0,384464 ± 0,1537	0,88182
10%	27,7647 ± 41,3453	31,2739 ± 38,3582	0,218686 ± 0,1636	0,84607

Os doces com 5% e 10% de casca, analisados a 40°C, bem como todas as amostras analisadas a 60°C, não se ajustaram de forma significativa a nenhum modelo específico, visto que os valores de R<sup>2</sup> foram relativamente baixos e os parâmetros das equações apresentaram erros muito altos. Além disso, essas amostras apresentaram *loops* de tensão de cisalhamento (Figuras 4.7 e 4.9) que podem estar relacionadas a mudanças físicas nas amostras com o aumento da temperatura. Acredita-se que esse fato tenha ocorrido devido ao aumento da quantidade de pectina no doce, provocado pela concentração mais elevada de casca.

A análise da Figura 4.9 mostra também que, após valores de taxa de cisalhamento superiores a 50 s<sup>-1</sup> os doces que apresentavam casca em sua formulação tiveram suas curvas sobrepostas, com pontos de tensão de cisalhamento bem próximos uns dos outros, o que confirmaria a hipótese de mudança física na estrutura na temperatura de 60°C.



Não foi encontrado na literatura resultado semelhante, com esta mudança física na estrutura, uma vez que todos os estudos reológicos de doce (tipo geleia) encontrados apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo descritos por algum dos modelos anteriormente apresentados neste trabalho.

### 4.3 Efeito da temperatura sobre a viscosidade

Uma análise de regressão linear foi usada na equação de Arrhenius (2.6), a fim de determinar os parâmetros da relação viscosidade/temperatura. As taxas de deformação utilizadas foram de  $50\text{s}^{-1}$ ,  $125,6\text{s}^{-1}$  e  $199\text{s}^{-1}$  para fazer essa correlação, considerando que esses são valores próximos às taxas de deformação típicas em processos de bombeamento, agitação e mistura, de acordo com Branco (1995).

O através do coeficiente angular das retas mostradas na Figura 4.11 obteve-se a energia de ativação para as diferentes amostras em diferentes tensões.

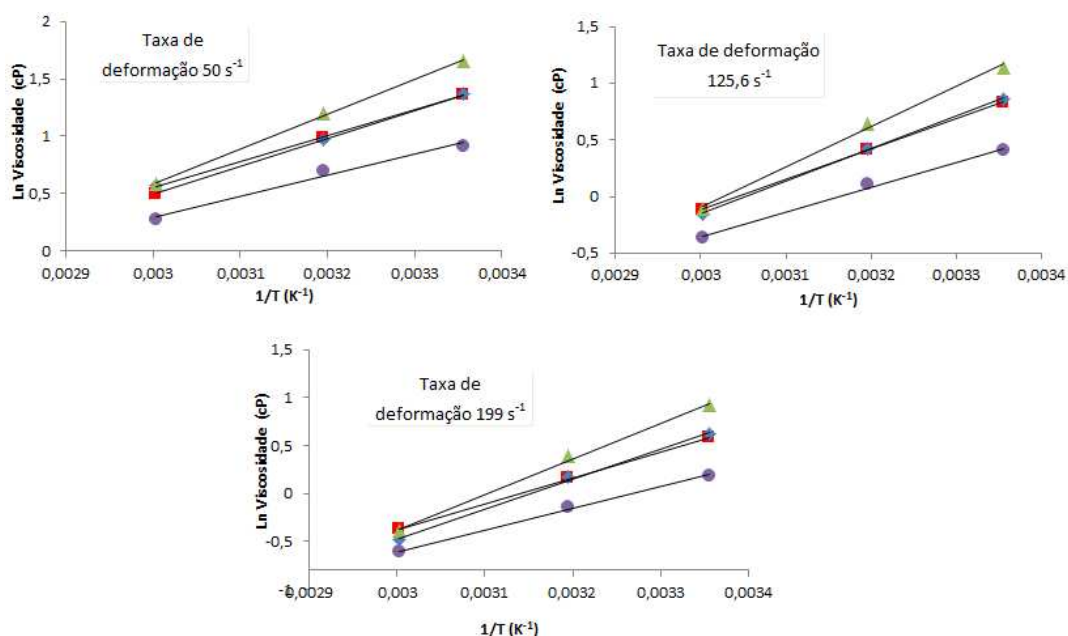


Figura 4.11: Curvas utilizadas na obtenção da energia de ativação.

A equação de Arrhenius apresentou um bom ajuste do efeito da temperatura na viscosidade aparente dos doces para todas as taxa de deformação especificadas, os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Os valores de energia de ativação foram consistentes com os valores disponíveis na literatura para outros tipos de doces. Miguel, Albertini e Spoto(2009) encontraram energia de ativação de 5,66 kcal/mol para geleia de morango e MOURA et al. (2011) obtiveram valores de energia de ativação entre 13 e 15 kcal/mol para geleias light de morango e goiaba, respectivamente.

Tabela 4.3: Valores de energia de ativação para diferentes formulações e diferentes taxas de deformação.

Taxa de deformação 50 s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Ea (Kcal/mol)
10% Casca	0,999	6,05
5% Casca	0,998	4,47
3% Casca	0,999	4,84
Sem Casca	0,983	3,66
Taxa de deformação 125,6 s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Ea (Kcal/mol)
10% Casca	0,996	7,07
5% Casca	0,999	5,68
3% Casca	0,999	5,34
Sem Casca	0,993	4,36
Taxa de deformação 199 s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Ea (Kcal/mol)
10% Casca	0,996	7,39
5% Casca	0,998	6,23
3% Casca	0,999	5,39
Sem Casca	0,997	4,46

De acordo com STEFFE (1996), quanto maior o valor da energia de ativação, mais rápida é a mudança na viscosidade com a temperatura, ou seja, mais sensível é o produto em relação às mudanças de temperatura.

Diante dos resultados, pode-se afirmar que com o aumento da concentração de casca, as formulações tornaram-se mais sensíveis às mudanças de temperatura, visto que as mesmas apresentaram maiores valores de energia de ativação.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Todas as amostras apresentaram comportamento de gel fraco. Em toda faixa de frequência apresentaram  $G'$  maior que  $G''$ , o que as caracterizam como gel, porém, a relação  $G'/G''$ , que indica a força do gel, apresentou influência com a frequência, o que indicia que todas as amostras são um gel fraco.

A 25° C os doces apresentaram comportamento pseudoplástico, podendo ser adaptado ao modelo de Herschel-Bulkley. O aumento do teor de casca associado ao aumento de temperatura levou a um desvio no comportamento esperado para os doces, os quais não puderam mais ser adaptados em nenhum dos modelos citados neste trabalho. Todas as análises reológicas encontradas na literatura para tipos semelhantes de doces apresentaram comportamento, podendo ser representados por modelos reológicos. O desvio verificado nos doces com maior teor de casca em maiores temperaturas possivelmente ocorreu devido a mudanças físicas na estrutura dos doces.

Os valores para energia de ativação para diferentes tensões e formulações variou de 7,39 kcal/mol a 3,66 kcal/mol, sendo os valores mais elevados pertencentes aos doces com maior quantidade de casca na formulação.

Para trabalhos futuros, sugere-se a utilização de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para esclarecer os diferentes comportamentos observados nos doces com casca. Sugere-se também a realização de uma análise sensorial para verificar a aceitação do produto frente aos consumidores.

Sugere-se também a quantificação de pectina na polpa e na casca, para verificar a influência da mesma na estrutura dos doces, bem como uma análise sensorial, para verificar a aceitação do produto frente aos consumidores.

Quanto às análises, seria interessante a realização de medidas reológicas em temperaturas inferiores a 25°C, uma vez que, após aberto, os doces são mantidos sob refrigeração e podem apresentar mudanças de textura, facilmente detectadas via testes reológicos.

## 6 Referências

ADORNO, R. A. C. Reologia de Sucos de Frutas Tropicais. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

ARAÚJO, J. L. P. Cultivo da mangueira: colheita e pós-colheita. Embrapa Semi-Árido, Sistemas de Produção 2, Versão eletrônica: Julho, 2004. Disponível em: <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira\\_2ed/colheita.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira_2ed/colheita.htm)> Acesso em 30 de abril de 2012.

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

BASU S.; SHIVHARE, U.S.; SINGH, T.V.; BENIWAL, V.S. Rheological, textural and spectral characteristics of sorbitol substituted mango Jam. Journal of Food Engineering, .503-512 - 2011.

BOURNE, M. C., Food texture and viscosity: concept and measurement. New York: Academic Press, 325p, 1982.

BRANCO, I. G. Suco de laranja concentrado – comportamento reológico a baixas temperaturas. Universidade de Campinas, Campinas-SP, 91p, 1995.

BUENO, S. M.; LOPES, M. R. V.; GRACIANO, R. A. S.; FERNANDES, E. C. B.; GARCIA-CRUZ, C. H... Avaliação da qualidade de Polpas de Frutas Congeladas. Revista Instituto Adolfo Lutz, v. 62, nº 2, p. 121-126, 2002.

CABRAL, R.A.F. Influência da Temperatura e Fração de Água nos Parâmetros Reológicos do Extrato de Café, Dissertação de Mestrado, IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto - SP, 129p, 2000.

CARDELLO, H. M. A. B.; CARDELLO, L. Teor de vitamina C, atividade de ascorbato oxidase e perfil sensorial de manga (*Mangifera indica* L.) var. Haden durante o Amadurecimento. Ciência e Tecnologia de Alimentos. v. 18, n. 2, 1998.

CARVALHO, C. R. L.; ROSSETO, C. J.; MANTOVANI, D. M. B.; MORGANO, M. A.; CASTRO, J. V.; BORTOLETTO, N. Avaliação de cultivares de mangueira selecionadas pelo instituto agrônomo de Campinas comparadas a outras de importância comercial. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v. 26, nº 2, p. 264-271, 2004.

CEREZAL, P.; BATISTA, A. R.; PIÑERA, R. M. Evaluation de cultivares de mango para la elaboración de pulpas. Alimentaria, p29-31, 1995.

CHAMBERLAIN, E. K.; RAO, M. A. Effect of concentration on rheological properties of acid-hydrolyzed amylopectin solutions. Food Hydrocolloids, v. 14, n. 2, p. 163-171, 2000.

COSTELL E., CARBONELL E., DURAN L., "Chemical composition and rheological behavior of strawberry jams; relation with fruit content. Acta-Alimentaria, vol. 16, pp. 319-330, 1987.

DONADIO, L. C. Variedades brasileiras de manga. São Paulo: Fundação Editora da UNESP, 24p, 1996.

FERREIRA, S.M.R. Controle da Qualidade em Sistemas de Alimentação Coletiva I. São Paulo, SP: Editora VARELA, 2002.

HAMINIUK, C.H. I. Comportamento Reológico e Fracionamento Pécico das Polpas Integrais de Araçá (*Psidium cattleianum* Sabine) e Amora-Preta (*Rubus* spp), Curitiba, 2005.

HOLDSWORTH, S. D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: A literature review. *Trans. I. Chem. E., Part. C*, p. 139-78, 1993.

HOLDSWORTH, S.D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. *Journal of Texture Studies*, v.2, n.4, p.393-418, 1971.

IBARZ, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos. Technomic. Publishing companing, Inc. Pennsylvania – USA, p.85-204, 1996.

IBGE - Produção Agrícola Municipal, 2009. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2009/PAM2009\\_Publicacao\\_completa.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2009/PAM2009_Publicacao_completa.pdf)> Acesso em 5 de maio de 2012.

IBRAF – Instituto Brasileiro de Fruticultura. Comparativo das Exportações Brasileiras de Frutas Frescas 2009/2008. Disponível em: <[www.ibraf.org.br](http://www.ibraf.org.br)>. Acesso em: 15 de abril de 2012.

IKEDA, S.; NISHINARI, K. "Weak-gel" type rheological properties of aqueous dispersions of nonaggregated r-carrageenan helices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, n.9, p. 4436-4441, 2001.

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*, p. 179-200, 2001.

LAPASIN, R.; PRICL, S. Rheology. In: *Rheology of industrial polysaccharides: Theory and Applications*. London: Blackie Academic & Professional, p. 164-249, 1995.

MACEIRAS R., ALVAREZ E., CANCELA M. A., Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking. *Journal of Food Engineering*, pp. 763-769, 2007.

MACHADO, J.C.V. Reologia, viscometria e escoamento. [s.l.]: SEREC/CEN/NOR, 86p. 1996.

MARQUES, A.; CHICAYBAM, G.; ARAUJO, M.A.; MANHÃES, L. R. T. Composição centesimal e de minerais de casca e polpa de manga (*Mangifera indica* L.) cv. Tommy Atkins, 9p. 2010.

MIGUEL, A. C. A.; ALBERTINI, S.; SPOTO, M. H. F.; Cinética da degradação de geleia de morango. *Ciênc. Tecnol. Alimentos*, vol.29, no.1, p.142-147, 2009.

MOURA, S. C. S. R.; PRATI, P.; VISSOTTO, F. Z.; ORMENESE, R. C. S.; RAFACHO, M. S., Cinética de degradação de cor em geleias light de morango e de goiaba. Ciênc. Tecnol. Aliment. 2011, vol.31, n.3, 2011.

NAÉ, H. N. Introduction to rheology. In: Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries. Laba, D. (Ed.). New York, NY: Marcel Dekker, 1993.

NAVARRO, R. F. Fundamentos de reologia de polímeros. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 264p. 1997.

PELEGRINE, D. H. Comportamento reológico das polpas de manga e abacaxi. Universidade Estadual de Campinas, 115p. 1999.

PHILIPPI, S. T. Nutrição e Técnica Dietética. Barueri, São Paulo, 2003.

PINTO, A. C. Q. A produção, o consumo e a qualidade da manga no Brasil. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v.24, n.3, dez. 2002.

PINTO, A. C. Q.; COSTA, J. G.; SANTOS, C. A. F. Principais Variedades. In: GENUÍ, P. J. C.; PINTO, A. C. Q. (Ed.). A cultura da mangueira. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 93-116, 2002.

PINTO, A. C. Q.; MATOS, A. P.; CUNHA, G. A. P. Variedades (cultivares). In: MATOS, A. P. (Org.). Manga Produção: aspectos técnicos. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, p. 19-20. 2000.

PRENTICE, J.H. Dairy Rheology – A Concise Guide, V.C.H. Publishers Inc., p. 165, 1992.

REES, D. A. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels networks. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, v. 24, p. 267-332, 1969.

RHA, C. Rheology of fluid food. Food technology. v.32, p.77-82, 1978.

RIBEIRO, M. S.; SABAA-SRUR, A. U. O. Saturação de manga var. Rosa com açúcares. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 19, n. 1, p. 118-122, 1999.

SANTOS, C. de N. P. Elaboração de um estruturado de polpa de manga (*Mangifera indica* L. cv Tommy Atkins) parcialmente desidratada por osmose. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 79p. 2003.

SATO, A., C., K. Influência do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jaboticaba, Campinas: UNICAMP, 2005.

SCHARAMM, G. *A practical approach to rheology and rheometry*. Karlsruhe. 2000

SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. Food processing engineering : theory and laboratory experiments. United States of America : Wiley-Interscience. 348p. 2000.

SILVA, E. M. F. (Coord.). Estudo sobre o mercado de frutas. São Paulo: FIPE, 1999.

SILVA, J.A.; RAO, M.A. Viscoelastic Properties of Foods, London: eds. Rao, M.A. & Steffe, J.F. Elsevier Applied Science, p.207-231, 1992.

SILVA, P. C. G.; CORREIA, R. C. Cultivo da mangueira: socioeconomia. Embrapa Semi-Árido, Sistemas de Produção 2, Versão eletrônica: Julho, 2004. Disponível em: <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira\\_2ed/socioeconomia.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira_2ed/socioeconomia.htm)>. Acesso em 30 de abril de 2012.

SOUZA, J. S.; ALMEIDA, C. O.; ARAÚJO, J. L. P.; CARDOSO, C. E. L. Aspectos Socioeconômicos. In: GENÚ, P. J. C.; PINTO, A. C. Q. (Ed.). A cultura da mangueira. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 19-29, 2002.

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

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V., Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering*, v.67, p.147-156, 2005.

TIU, C.; BHATTACHARYYA, S. Developing and fully developed velocity profiles for inelastic Power-Law fluids in an annulus. *AIChE Journal*, v. 20, n. 6, p. 1140-1144, 1974.

TORALLES, R., P. Reologia de Purê Homogeneizado de Pêssego: Efeito da Temperatura e Concentração. *Braz. J. Food Technol.*, v.9, n.1, p.1-8, 2006.

VÉLEZ-RUIZ, J. F.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheological properties of concentrated milk as a function of concentration, temperature and storage time. *Journal of Food Engineering*, Essex, v. 35, n. 2, p. 177-190, 1998.

VIDAL, J.R.M.B.; GASPARETTO, C.A.; GRANDIN, A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v.1, n.2, p.69-76, 2000.

VITALI, A. A.; RAO, M. A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. *Journal of Food Science*, v.49, n.3, p.882-88, 1984.

WU, J.S.B.; CHEN, H.; FANG, T. Mango Juice. In: NAGY, S., CHEN, C.S. AND P.E. SHAW. *Fruit Juice Processing Technology*. AgScience, Inc., Auburndale, Florida, cap. 19, p.620-655, 1993.