

KIVIA MISLAINE ALBANO

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE GÉIS DE AMIDO DE
MANDIOQUINHA SALSA (*Arracacia xanthorrhiza* B.)**

São José do Rio Preto – SP

2012

KIVIA MISLAINE ALBANO

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE GÉIS DE AMIDO DE
MANDIOQUINHA SALSA (*Arracacia xanthorrhiza* B.)**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Vânia Regina Nicoletti Telis

Co-orientadora: Prof^ª Dr^ª Célia Maria Landi Franco

São José do Rio Preto – SP

2012

KIVIA MISLAINE ALBANO

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE GÉIS DE AMIDO DE
MANDIOQUINHA SALSA (*Arracacia xanthorrhiza* B.)**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª Dr^a Vânia Regina Nicoletti Telis
(Presidente/ Orientadora – DETA/ IBILCE)

Prof^ª. Dr^a. Izabel Cristina Freitas Moraes
(1º Examinador – FZEA USP)

Prof. Dr. José Antônio Gomes Vieira
(2º Examinador – DETA/ IBILCE)

São José do Rio Preto, 16 de fevereiro de 2012.

*“Senhor concedei-me Paciência para adquirir o
Conhecimento diário, Sabedoria para usufruir o
mesmo e poder afirmar: Aprendi, Sei!”*

*“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a
amargura da velhice. Colhe, pois, a sabedoria.
Armazena suavidade para o amanhã.”*
Leonardo da Vinci

Aos meus pais e meu irmão que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos, pois sem eles eu nada seria.

Ao Marcelo que apesar da distância sempre me apoiou e me compreendeu desde o início.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me fez forte e me concedeu paciência e sabedoria mostrando que eu alcançaria todos os meus objetivos.

Em especial e com destaque à Prof. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis pela orientação constante no desenvolvimento desse trabalho, por toda sua paciência, dedicação, seriedade e conselhos. Por me tornar mais confiante transmitindo seus conhecimentos com segurança, pelo apoio no meu crescimento profissional. Por ser tão humana e amiga.

À Prof. Dra. Célia Maria Landi Franco pela co-orientação, pelas sugestões no desenvolvimento do projeto e pelo uso do seu laboratório e equipamentos.

Ao professor Javier que sempre tornou as aulas mais dinâmicas, divertidas e desafiadoras mostrando que éramos capazes, ao seu apoio, conselhos e preocupação com meu crescimento profissional.

A todos os professores que contribuíram para meu aprendizado e crescimento profissional, em especial professor João Cláudio, Cida, Vanildo, Romanelli.

Aos meus professores da graduação que me apoiaram na decisão do mestrado: Silvia Barboza, Patrícia Damy e em especial Joel Nicoletti que sempre me ajudou quando precisei.

Aos professores José Francisco e José Antônio pela presença na banca do exame de qualificação e pelas sugestões.

Ao Paulo Marfil por ensinar os primeiros passos no laboratório, no manuseio do equipamento e por estar sempre disposto a ajudar.

Aos amigos de laboratório pela convivência e dinamismo, pelos nossos grupos de estudo, lutas, insônias, conquistas, alegrias, dedicação e pelo vínculo criado, em especial, Fábiana, Harvey, Larissa, Natália, Cássia, Poliana, Leandra, Flávia, Daniele e Juliane.

Aos técnicos de laboratório Ginaldo, Luís, em especial Newton pela paciência e ensinamentos.

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida.

Aos meus pais que sempre estiveram do meu lado me dando apoio nos momentos mais difíceis e sendo meus melhores amigos com seu amor incondicional.

Ao meu irmão que tanto amo e tanto quero bem.

Ao Marcelo que apesar da distância inicial, sempre me apoiou desde o início dizendo que eu conseguiria, pelo carinho, companheirismo, apoio e incentivo. Por ser tão amigo e especial tornando os dias turbulentos em dias mais tranquilos com sua serenidade e calma.

Aos meus verdadeiros amigos, sem exceção, e ao JOVIC que estiveram do meu lado, me apoiando e trazendo alegria sempre.

E a todos que direta ou indiretamente colaboraram para minha formação.

SUMÁRIO

.....	p.
LISTA DE TABELAS	09
LISTA DE FIGURAS	10
RESUMO	14
ABSTRACT	16
1- INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	18
2-OBJETIVOS	20
2.1-Objetivos específicos	20
3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1- Estrutura e propriedades funcionais do amido	21
3.2- A mandioca salsa (<i>Arracacia xanthorrhiza</i> B.)	25
3.2.1- O amido de mandioca salsa	26
3.3- Reologia.....	27
3.3.1- Tipos de ensaios reológicos	27
3.3.1.1- Cisalhamento estado estacionário e o comportamento de fluidos	28
3.3.1.1.1- Efeito da temperatura sobre a viscosidade.....	32
3.3.1.2- Cisalhamento estado oscilatório e o comportamento reológico.....	33
3.3.2- Rampa de frequência	39
3.3.3- Ângulo de fase (δ)	40
3.3.4- Rampa de temperatura	41
3.3.5- Varredura de tempo	41
3.3.6- Comportamento reológico de suspensões e géis de amido.....	41
3.4- Microscopia	44
4- MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1- Materiais	46
4.2- Métodos	46
4.2.1- Extração do amido	46
4.2.2- Determinação do teor de sólidos totais	47
4.2.3- Composição centesimal	47
4.2.4- Preparo das amostras	47
4.2.5- Ensaaios reológicos	48

4.2.5.1- Operação do reômetro.....	49
4.2.5.2- Cisalhamento estado estacionário.....	49
4.2.5.3- Cisalhamento estado oscilatório.....	50
4.2.6- Microscopia óptica dos géis de amido de mandioquinha-salsa.....	51
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1- Composição química do amido e da raiz de mandioquinha salsa	52
5.2- Cisalhamento estado estacionário.....	52
5.2.1- Determinação do gap	52
5.2.2- Avaliação da tixotropia.....	54
5.2.3- Ajuste do modelo lei da potência.....	59
5.2.4- Avaliação da viscosidade aparente	61
5.2.5- Determinação da energia de ativação	64
5.3- Cisalhamento estado oscilatório.....	68
5.3.1- Avaliação da região de viscoelasticidade linear	68
5.3.2- Varreduras de frequência	69
5.3.3- Ângulo de fase	73
5.3.4- Viscosidade aparente (η_{ap}) e viscosidade complexa (η^*)	75
5.3.5- Temperatura de gelatinização	82
5.3.6- Cinética de gelatinização	84
5.3.7- Microscopia dos géis	88
6- CONCLUSÕES.....	96
REFERÊNCIAS	98
ANEXOS.....	110
ANEXO A.....	110
ANEXO B.....	112

LISTA DE TABELAS

.....	p.
Tabela 5.1: Composição química do amido e da raiz de mandioquinha salsa Amarela de Carandaí	52
Tabela 5.2: Valores do índice de consistência (K) e índice de comportamento (n), coeficiente de determinação (R^2) nas temperaturas de 30 e 70 °C e concentrações de 2 e 10 % para diferentes valores de gap	53
Tabela 5.3: Avaliação da área tixotrópica sobre a curva de escoamento em diferentes concentrações e temperaturas nas três rampas de taxa de deformação	54
Tabela 5.4: Valores de índice de consistência (K), índice de comportamento (n) e coeficiente de determinação do modelo lei da potência (R^2) para as três rampas da curva de escoamento nas temperaturas de 10, 30, 50 e 70°C para concentrações de 2, 6 e 10%.	60
Tabela 5.5: Parâmetros da equação de Arrhenius para diferentes temperaturas e concentrações.....	65
Tabela 5.6: Valores do ajuste da relação de Cox-Merz para as diferentes concentrações e temperaturas.....	78
Tabela 5.7: Porcentagem de grânulos gelatinizados e não gelatinizados para concentrações de 2, 6 e 10 % e temperaturas de 59; 59,5; 60; 60,5 e 61 °C	89
Tabela 5.8: Concentração de grânulos de amido gelatinizados nas amostras de acordo com o aumento da concentração e temperatura.....	93

LISTA DE FIGURAS

.....**p.**

Capítulo 3

Figura 3.1: Estrutura da amilose e da amilopectina em um grânulo de amido (Adaptado de WONG, 1989). **22**

Figura 3.2: Mandioquinha Salsa Amarela de Carandaí ou Amarela Comum..... **26**

Figura 3.3: Classificação do comportamento reológico de fluidos (SATO, 2002)..... **29**

Figura 3.4: Dispersões paradas e fluindo através de um tubo (SCHARAMM, 2006). **30**

Figura 3.5: Curvas de escoamento típicas de fluidos (SATO, 2002). **31**

Figura 3.6: Ilustração do limite da região viscoelástica linear (RVL) **34**

Figura 3.7: Varredura de deformação dinâmica: resposta do material **35**

Figura 3.8: Resposta da tensão e deformação de um líquido Newtoniano e de um sólido perfeitamente elástico em testes dinâmicos. Linhas sólidas = deformação. Linhas pontilhadas = tensão. **A** = Sólido elástico, tensão e deformação em fase. **B** = Líquido Newtoniano, tensão e deformação defasados em 90°. **C** = Material viscoelástico, tensão e deformação com defasagens menores que 90° (STEFFE,1996). **38**

Figura 3.9: Variação do ângulo de fase (δ) com a frequência (ω) para materiais típicos. A linha do limite superior se refere a um fluido Newtoniano ($\delta = \pi / 2$) e a do limite inferior a um sólido Hookeano ($\delta = 0$) (STEFFE, 1996). **40**

Capítulo 4

Figura 4.1: Reômetro AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA) geometria placa paralela serrilhada..... **49**

Capítulo 5

Figura 5.1: Avaliação da tixotropia nas rampas de taxa de deformação ascendente (■), descendente (○) e novamente ascendente (▲) para a concentração de 2 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70° C. **55**

Figura 5.2: Avaliação da tixotropia nas rampas de taxa de deformação ascendente (■), descendente (○) e novamente ascendente (▲) para a concentração de 6 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70° C	56
Figura 5.3: Avaliação da tixotropia nas rampas de taxa de deformação ascendente (■), descendente (○) e novamente ascendente (▲) para a concentração de 10 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70° C.	57
Figura 5.4: Ajuste do modelo Lei da Potência nas curvas de escoamento descendente dos géis de amido de mandioquinha-salsa nas temperaturas de (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C para as concentrações de 2 (■), 6 (○) e (▲) 10 %.....	61
Figura 5.5: Variação da viscosidade aparente para taxas de deformação de 1 a 1000 s ⁻¹ para as concentrações de 2 (■), 6 (○) e 10 % (▲) nas temperaturas de (a) 10; (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C.....	62
Figura 5.6: Valores da energia de ativação para concentrações de 2 (■), 6 (○),e 10 % (▲) nas temperaturas de 10, 30, 50 e 70 °C	65
Figura 5.7: Região de viscoelasticidade linear em baixas deformações para frequências de 0,1 Hz e 1 Hz	69
Figura 5.8: Módulos de armazenamento, G' (símbolos fechados), e módulo de dissipação, G'' (símbolos abertos), para géis de amido de mandioquinha-salsa nas concentrações 2 % (■,□), 6 % (●,○) e 10 % (▲,Δ) a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C	70
Figura 5.9: Ilustração das três zonas do comportamento de fluidos viscoelásticos (HSIEH et al.,1999).	71
Figura 5.10: Tangente do ângulo de fase (δ) para géis nas concentrações 2 (■), 6 (○) e 10 % (▲) a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C	74
Figura 5.11: Viscosidade aparente (η_{ap}) e viscosidade complexa (η^*) versus taxa de deformação e frequência do gel na concentração de 2 % a 70 °C	76
Figura 5.12: Viscosidade aparente (η_{ap} , _____, ■) e viscosidade complexa (η^* , -----, □) do gel de amido de mandioquinha-salsa na concentração de 2 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C..	79

Figura 5.13: Viscosidade aparente (η_{ap} , _____, ■) e viscosidade complexa (η^* , -----, □) do gel de amido de mandioquinha-salsa na concentração de 6 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70°C.....	80
Figura 5.14: Viscosidade aparente (η_{ap} , _____, ■) e viscosidade complexa (η^* , -----, □) do gel de amido de mandioquinha-salsa na concentração de 10 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70°C.....	81
Figura 5.15: Determinação da temperatura de gelatinização para G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos) nas concentrações de 2 (■, □), 6 (●, ○) e 10 % (▲, △).....	83
Figura 5.16: Cinética de gelatinização a 59 °C nas concentrações de 2 (■, □), 6 (●, ○) e 10 % (▲, △), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).	85
Figura 5.17: Cinética de gelatinização a 59,5 °C nas concentrações de 2 (■, □), 6 (●, ○) e 10 % (▲, △), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).	86
Figura 5.18: Cinética de gelatinização a 60 °C nas concentrações de 2 (■, □), 6 (●, ○) e 10 % (▲, △), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).	86
Figura 5.19: Cinética de gelatinização a 60,5 °C nas concentrações de 2 (■, □), 6 (●, ○) e 10 % (▲, △), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).	87
Figura 5.20: Cinética de gelatinização a 61 °C nas concentrações de 2 (■, □), 6 (●, ○) e 10 % (▲, △), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).	87
Figura 5.21: Imagens de grânulos de amido de mandioquinha-salsa nas temperaturas de (a) 59, (b) 59,5, (c) 60, (d) 60,5 e (e) 61 °C na concentração de 2 % após rampa de tempo de 30 minutos	90
Figura 5.22: Imagens de grânulos de mandioquinha-salsa nas temperaturas de (a) 59, (b) 59,5, (c) 60, (d) 60,5 e (e) 61 °C na concentração de 6 % após rampa de tempo de 30 minutos	91
Figura 5.23: Imagens de grânulos de mandioquinha-salsa nas temperaturas de (a) 59, (b) 59,5, (c) 60, (d) 60,5 e (e) 61 °C na concentração de 10% após rampa de tempo de 30 minutos	92

Figura 5.24: Ângulo de fase (δ) para pastas de amido nas concentrações 2 (a), 6 (b) e 10 %
(c) nas temperaturas de 59 (■); 59,5 (○); 60 (◇); 60,5 (▲) e (×) 61 °C. 94

RESUMO

Os amidos, além da sua importância nutricional, apresentam um importante papel tecnológico em alimentos processados. As propriedades funcionais dos amidos, como a relação amido-água, temperatura de gelatinização, formação de gel e viscosidade de pasta definem o uso industrial e o consumo. Por outro lado, a composição e a estrutura dos grânulos variam com a fonte botânica, afetando suas propriedades e funcionalidade. O amido de mandioca-salsa é considerado de fácil cozimento, apresentando baixa temperatura de gelatinização e alta viscosidade de pico. Também possui baixa tendência à retrogradação e sinérese, o que contribui para sua alta digestibilidade. O comportamento reológico dos géis de amido de mandioca-salsa nas concentrações de 2, 6 e 10% e temperaturas de 10, 30, 50 e 70 °C foi estudado em cisalhamento estado estacionário e oscilatório. No estado estacionário com taxa de deformação de 1 a 1000 s⁻¹ foi ajustado o modelo da Lei da Potência às curvas de fluxo e os resultados mostraram que os géis de amido apresentam comportamento pseudoplástico ($n < 1$) nas concentrações e temperaturas estudadas, elevado grau de tixotropia, sendo esta mais acentuada na maior temperatura (70 °C) e na menor concentração (2 %). O gap usado nos ensaios reológicos com placas paralelas teve forte influência nos parâmetros reológicos dos géis de amido, diminuindo a viscosidade aparente para uma mesma taxa de deformação, havendo a estabilização das medidas reológicas no gap de 800 µm. A temperatura teve forte influência na reologia do gel, que apresentou maior energia de ativação em maiores concentrações. No estado oscilatório foram avaliados a faixa de deformação para viscoelasticidade linear, rampa de frequência, ângulo de fase e viscosidade complexa (η^*). Todas as amostras apresentaram espectros mecânicos com o módulo de dissipação (G'') aumentando mais rapidamente com a frequência do que o módulo de armazenamento (G'). Pode-se considerar que o gel de amido de mandioca-salsa na concentração de 10 % e 70 °C e na concentração de 2 % nas temperaturas de 10, 30, 50, e 70 °C apresentaram um comportamento de gel fraco, já que os valores de G' foram maiores que G'' e dependeram da frequência. A viscosidade complexa apresentou frequência crítica em torno de 100 rad s⁻¹. As imagens e o ângulo de fase (δ) comprovaram a porcentagem de grânulos gelatinizados com o aumento da temperatura e concentração e os resultados obtidos na cinética de gelatinização indicaram que 59,5 °C é a temperatura de gelatinização do grânulo de amido de mandioca-salsa. Os

parâmetros viscoelásticos resultantes mostraram que géis de amido de mandioquinha salsa apresentam comportamento viscoelástico diferente dos amidos comuns e mais conhecidos.

ABSTRACT

Starches have a great nutritional and technological importance in processed foods. Functional properties, such as gelatinization temperature, gel formation and paste viscosity, define the industrial use and the consumption. Moreover, the composition and structure of the granules vary with the botanical source, affecting their properties and functionality. The Peruvian carrot starch is considered easy to cook, with a low gelatinization temperature and high viscosity peak. It also has a low tendency to retrogradation and syneresis, which contributes to high digestibility. The rheological behavior of starch gels from Peruvian carrot at concentrations of 2, 6 and 10 % and temperatures of 10, 30, 50 and 70 °C have been studied in steady shear and oscillatory shear. In steady state and shear rate from 1 to 1000 s⁻¹ power law model was adjusted to the flow curves and the results showed that the starch gels present pseudoplastic behavior ($n < 1$) in the studied range of concentrations and temperatures, high degree of thixotropy, which is more pronounced at higher temperature (70 °C) and at the lowest concentration (2 %). The gap used in the rheological measurements with parallel plates had a strong influence on the rheological parameters of starch gels, reducing the apparent viscosity for the same shear rate, with stabilization of rheological measurements in the gap of 800 µm. Temperature had strong influence on the gel with higher activation energy at higher concentrations. In oscillatory shear the strain range for linear viscoelasticity was assessed, as well as the frequency ramp, phase angle, and complex viscosity (η^*). All samples showed mechanical spectra with the loss modulus (G'') increasing faster with frequency than the storage modulus (G'). It can be considered that the Peruvian carrot starch gel at a 10 % of concentration and 70 °C and 2 % concentration at temperatures of 10, 30, 50, and 70 °C showed a weak gel behavior, since the values of G' were higher than G'' and varied with frequency. The complex viscosity presented critical frequency around 100 rad. s⁻¹. The images and phase angle (δ) confirmed the percentage of gelatinized granules with increasing

temperature and concentration and the results obtained on the kinetics of gelatinization indicated that 59,5 °C is the temperature of gelatinization of the starch granule Peruvian carrot. The resulting viscoelastic parameters showed that Peruvian carrot starch gel presents a viscoelastic behavior different of common and well known starches.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O amido é um carboidrato encontrado em abundância na natureza, só competindo em quantidade com a celulose. É composto por dois tipos de moléculas, amilose e amilopectina, que são arranjadas num grânulo de tamanho particular relativamente insolúvel em água. Devido às suas propriedades físico-químicas e funcionais exclusivas, este carboidrato tem grande importância nos mais diversos setores industriais. Pode ser utilizado na sua forma natural ou pode, através de processamentos adicionais, dar origem a produtos como amidos modificados, xaropes de glicose, maltose ou frutose e maltodextrinas, entre outros (FRANCO et al., 2001).

As propriedades funcionais dos amidos, como a relação amido-água, temperatura de gelatinização, formação de gel e viscosidade de pasta são de suma importância para definir os usos industriais. Variações na funcionalidade dos amidos têm também sido atribuídas a diferenças na distribuição do tamanho dos grânulos (PETERSON; FULCHER, 2001). O tamanho e forma de grânulos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais. Por outro lado, a composição e a estrutura dos grânulos de amido variam consideravelmente de acordo com sua fonte botânica, afetando as propriedades e funções dos amidos em diferentes produtos (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006; JOBLING, 2004).

As fontes mais importantes de amido são os grãos de cereais, representando cerca de 40 a 90 % de seu peso seco, de leguminosas, entre 30 e 70 %, e os tubérculos, de 65 a 85 %, em base seca. O consumo de amido representa cerca de 70 – 80 % das calorias consumidas nas dietas humanas em geral (CASALI; SEDYAMA, 1997).

A mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft), também conhecida por batata-baroa, batata-salsa, ou cenoura amarela é uma raiz tuberosa originária dos países andinos, introduzida no Brasil no início do século XX, provavelmente a partir da Colômbia. Pertence à família Apiácea, como a cenoura, a salsa, o coentro, o anis, o salsão ou aipo e o funcho, e é uma importante fonte de energia em função do seu alto teor de carboidratos: o teor médio de amido na matéria fresca da mandioquinha salsa é de 23 %.

O amido de mandioquinha salsa é considerado de fácil cozimento. Ele apresenta baixa temperatura de gelatinização e alta viscosidade de pico, sendo suscetível ao atrito mecânico. Também possui baixa tendência à retrogradação e sinérese, o que contribui para sua alta digestibilidade (PERONI, 2003). Por este amido apresentar propriedades

funcionais especiais, esta raiz pode ser utilizada com sucesso no preparo de sopas, papinhas, pães, purês, nhoques e bolos (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

O processamento de alimentos usualmente envolve alterações significativas na reologia dos produtos, as quais são intimamente relacionadas à sua estrutura e qualidade. O processo de gelatinização que ocorre durante o aquecimento de suspensões aquosas de amido encaixa-se nessa situação. Durante o processamento as suspensões de amido são, de modo geral, submetidas a operações de aquecimento combinadas com a aplicação de taxas de deformação que afetam o seu comportamento reológico, bem como as características do produto final. A gelatinização induz ao aumento da viscosidade em consequência de alterações estruturais tais como o inchamento irreversível dos grânulos de amido, fusão de micro-cristais e extração de componentes do amido, principalmente a amilose. Quando o máximo inchamento é alcançado, os grânulos começam a se romper, o que leva a uma diminuição da viscosidade, a qual pode ser acentuada se a taxa de deformação for elevada. Durante o resfriamento ocorre a retrogradação, quando os polímeros solubilizados do amido voltam a associar-se em uma estrutura ordenada. Dependendo do tipo e concentração de amido, a estrutura final pode ser a de uma solução espessa ou de um gel.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para caracterizar as mudanças de viscosidade durante a gelatinização de suspensões de amido, sendo o visco-amilógrafo Brabender o instrumento mais utilizado. Entretanto, devido à complexa geometria do sistema, que dificulta a descrição do escoamento no interior do copo contendo a amostra, medidas fundamentais de propriedades reológicas em função da taxa de deformação não podem ser obtidas.

O amido de mandioquinha salsa vem sendo estudado quanto às suas características estruturais e físico-químicas, tais como tamanho dos grânulos, distribuição de tamanho molecular, viscosidade intrínseca, índice de cristalinidade, teor de amilose, viscosidade aparente, poder de inchamento, temperatura de gelatinização (MATSUGUMA et al., 2009; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008). Por outro lado, não foram encontrados trabalhos publicados sobre as propriedades viscoelásticas de pastas ou géis deste amido em função da concentração, da temperatura e do tempo de aquecimento.

Sendo assim, este projeto tem como objetivo avaliar as propriedades de escoamento e os parâmetros viscoelásticos de pastas de amido de mandioquinha salsa em função da concentração, da temperatura e do tempo de gelatinização, empregando medidas reológicas em um reômetro rotacional operando em cisalhamento em estado estacionário e em cisalhamento em estado oscilatório em baixas deformações.

2- OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar as propriedades de escoamento e os parâmetros viscoelásticos de géis de amido de mandioquinha salsa em função da concentração, da temperatura e da cinética de gelatinização, por meio de parâmetros reológicos em um reômetro rotacional.

2.1- Os objetivos específicos

1) Estudar o comportamento reológico de géis de amido de mandioquinha salsa na faixa de concentrações de 2 a 10 % (p/p) e temperaturas na faixa de 10 a 70 °C através de ensaios reológicos de cisalhamento em estado estacionário, de modo a obter curvas de escoamento e valores de viscosidade aparente em função da taxa de deformação.

2) Estudar o comportamento reológico de géis de amido de mandioquinha salsa na faixa de concentrações de 2 a 10 % (p/p) e na faixa de temperaturas de 10 a 70 °C através de ensaios reológicos de cisalhamento estado oscilatório em baixas deformações, de modo a obter os espectros mecânicos e parâmetros viscoelásticos dos géis.

3) Estudar a cinética de gelatinização do amido de mandioquinha salsa através de ensaios reológicos oscilatórios de baixa deformação em função da concentração de amido na faixa de 2 a 10 % (p/p).

4) Correlacionar os resultados obtidos através dos ensaios reológicos com análises de imagens dos géis obtidas por microscopia óptica.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- ESTRUTURA E PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO

O amido é um polissacarídeo de baixo custo muito empregado na indústria. Os amidos obtidos de diferentes fontes contribuem para as propriedades de textura de muitos alimentos e são amplamente usados em diversas aplicações industriais, tais como espessante, estabilizador coloidal, agente gelificante e de retenção de água (SINGH; KAURB; MCCARTHY, 2007).

As indústrias dos setores de amido e de alimentos estão procurando amidos nativos com propriedades específicas, principalmente para resistir a tratamentos industriais estressantes que deterioram a estrutura do gel de amido: temperaturas altas (hidrólise do gel de amido e diminuição da viscosidade), baixas temperaturas (que ocasionam sinérese nos produtos), condições de alta acidez (desnaturação da estrutura do gel de amido) e fortes tensões mecânicas (corte, homogeneização, etc) (BERMUDEZ, 1997).

Entre as matérias primas para a sua extração destacam-se as raízes e tubérculos, como a mandioca e a batata, e os cereais como o milho, o trigo e o arroz (FRANCO et al., 2001).

O amido é encontrado nas plantas na forma de grânulos parcialmente cristalinos. Quando vistos em luz polarizada, apresentam birrefringência, na forma das conhecidas “cruzes de malta”, devido ao alto grau de ordenação de suas moléculas. É um carboidrato composto essencialmente de polímeros de α -D-glicose, sendo possível distinguir dois tipos principais de polímeros: a amilose, que é um polímero linear, e a amilopectina, altamente ramificada (Figura 3.1).

As moléculas da amilose são relativamente pequenas e existem em cadeias de várias centenas de unidades de glicose, unidas por ligações α -D-(1 $\rightarrow$ 4). A amilose é o componente do amido responsável pela formação de complexos e de uma estrutura helicoidal em combinação com o iodo, fazendo com que este passe a absorver fortemente a luz, resultando em uma intensa coloração azul. As moléculas de amilose têm a capacidade de, quando em solução, associarem-se entre si, formando precipitados.

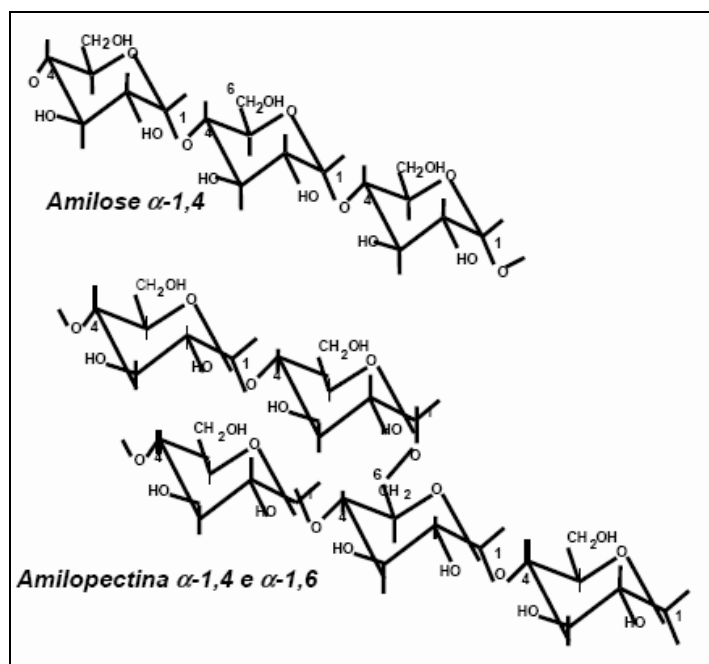


Figura 3.1: Estrutura da amilose e da amilopectina em um grânulo de amido (Adaptado de WONG, 1989).

Esses precipitados ocorrem porque as cadeias lineares apresentam a tendência de alinharem-se paralelamente umas às outras, levando à associação através de pontes de hidrogênio e, conseqüentemente, reduzindo sua afinidade pela água. Ao longo do tempo, o tamanho dos agregados aumenta, causando a precipitação, num fenômeno conhecido como retrogradação.

A amilopectina, ao contrário da amilose, é bastante ramificada e pode apresentar massas molares variando desde várias centenas de milhares até milhões, devido a presença de milhares de unidades de glicose em cada molécula. Vários tipos de ligação podem existir nas moléculas de amilopectina, embora sejam, em sua maioria ligações α -D-(1 $\rightarrow$ 4) e α -D-(1 $\rightarrow$ 6). O ponto onde ocorrem as ramificações na amilopectina é a ligação α -D-(1 $\rightarrow$ 6) (LEE, 1983).

A compreensão da estrutura dos grânulos de amido é importante no entendimento de suas propriedades físico-químicas, as quais determinam o comportamento do amido natural nos mais diversos processos industriais a que eles normalmente são submetidos (BEMILLER, 1997).

Os anéis de crescimento são organizados em regiões cristalinas e amorfas alternadas, motivo pelo qual é freqüentemente descrito como um polímero semicristalino ou parcialmente cristalino. A fusão desses cristais e o rompimento dessa estrutura organizada formam a base para a gelatinização (ELIASSON, 1996). A região cristalina é constituída pelas duplas hélices das cadeias paralelas A e B da amilopectina, sendo mais compacta,

enquanto que a região amorfa, menos ordenada, contém os pontos de ramificação das cadeias laterais da amilopectina e possivelmente alguma amilose (ELIASSON, 1996; OATES, 1997; ELIASSON, 2004).

Em decorrência da baixa ordem de cristalinidade, a região amorfa hidrata-se inicialmente e é mais lábil ao tratamento à quente do que a região cristalina. A desestabilização e expansão da região amorfa durante o aquecimento de uma suspensão de amido facilitam a posterior desestabilização da região cristalina por tirar moléculas das mesmas, conforme a temperatura se eleva. Sob baixas temperaturas de aquecimento próximas à temperatura inicial, a gelatinização ocorre primeiramente nas regiões amorfas do grânulo. Sob aquecimento continuado à mesma temperatura, eventualmente todas as regiões amorfas são desestabilizadas e as regiões cristalinas começam a gelatinizar. A extensão desse processo, entretanto, é dependente da temperatura. Com a elevação da temperatura de aquecimento, a extensão de regiões cristalinas que são gelatinizadas também aumenta. Quando a temperatura é suficientemente elevada, ambas as regiões, amorfas e cristalinas, são gelatinizadas. Assim, as regiões amorfas podem ser interpretadas como “promotoras” de gelatinização das regiões cristalinas do grânulo. De um modo geral, os grânulos de amidos mais resistentes deveriam apresentar uma energia de ativação mais elevada, por causa do grande número de pontes de hidrogênio (FRANCO et al., 2001).

As propriedades de gelatinização do amido estão relacionadas a vários fatores, incluindo proporção de amilose e amilopectina, tipo de cristalinidade, tamanho e estrutura do grânulo de amido (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004). A amilopectina contribui para o inchamento do grânulo, enquanto a amilose e os lipídios o inibem (TESTER; MORRISON, 1990).

Se uma dispersão aquosa de amido é aquecida progressivamente, ocorre o início da fusão das regiões cristalinas dos grânulos. Se o aquecimento continua, o amido se hidrata e incha de forma irreversível, a viscosidade aumenta até um máximo e a dispersão se torna transparente. Este fenômeno, denominado gelatinização, provoca mudanças irreversíveis na estrutura do grânulo, perda de birrefringência e do difractograma de raio-X característico (BILIADERIS, 1991).

A temperatura inicial de gelatinização e a variação em que a mesma ocorre é determinada pela concentração de amido, método de observação, tipo de grânulo e heterogeneidades dentro da população de grânulos sob observação. Empastamento é o fenômeno seguinte à gelatinização na dissolução de amido. Envolve inchamento granular,

exsudação dos componentes granulares moleculares e, finalmente, o total rompimento dos grânulos (YONEMOTO, 2006).

Quando a dispersão de amido gelatinizado é resfriada, as moléculas de amilose se reaproximam, causando a retrogradação (ZAMBRANO; CAMARGO; TAVARES, 2001). Durante a retrogradação o amido começa a se tornar opaco e, com o tempo, o gel passa para o estado gomoso e tende a perder água, o que em alguns produtos causa a perda da qualidade sensorial (AROCAS; SANZ; FIZMAN, 2009).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como viscoamilógrafo Brabender e mais recentemente, o Rápido Visco Analisador (RVA) (THOMAS; ATWELL, 1997).

A forma e o tamanho dos grânulos de amidos nativos variam de acordo com a fonte botânica e estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais, uma vez que a distribuição de tamanho das partículas tem grande influência sobre as propriedades de processamento de alimentos em pó (ROCHA, 2007). Dessa forma, a seleção do amido de acordo com seu uso industrial baseia-se em suas características físico-químicas, as quais variam dependendo de sua fonte de obtenção.

Cada amido natural ou nativo é considerado único e, uma vez que existe demanda industrial para novas propriedades tecnológicas, amidos extraídos de fontes não convencionais, como raízes e tubérculos nativos de países tropicais vêm sendo estudados (MATSUGUMA et al., 2009).

O comportamento reológico de dispersões de amido gelatinizado é afetado pelo tamanho do grânulo, pela distribuição de tamanho e formato, assim como pela interação entre os grânulos, pela viscosidade da fase contínua e pela taxa e tempo de deformação (ACQUARONE; RAO, 2003). Grânulos de amido pequenos têm, no geral, temperatura de pasta mais baixa do que grânulos grandes (PARK; BAR; PAPINI, 1971; LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004).

3.2- A MANDIOQUINHA SALSA (*Arracacia xanthorrhiza* B.)

A mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza* B.), originária da região andina, foi introduzida no Brasil por volta de 1900 (CASALI; SEDYAMA, 1997). Sua produção concentra-se, principalmente, nos Estados de Minas Gerais, Paraná, Espírito Santo, Santa Catarina e São Paulo. A área cultivada é de aproximadamente 16 mil hectares, sendo Paraná e Minas Gerais os maiores produtores, com produtividade média de 8.800 kg ha⁻¹ (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; BUENO, 2004; PEREIRA, 1995).

São Paulo conta com uma área inexpressiva (SANTOS e SILVA, 1998; SANTOS et al., 2000). Entretanto, o maior volume, em nível nacional, é comercializado no entreposto do CEAGESP, em São Paulo, por ser o maior centro de consumo e de distribuição desta hortaliça no país (BUENO et al., 1998).

Nota-se uma tendência de expansão da cultura, devido a essa possibilitar um alto retorno econômico aos produtores, ser uma cultura rústica, adaptar-se bem ao cultivo orgânico, e apresentar a possibilidade de diversas formas de processamento (BUENO, 2004).

A variedade mais utilizada no Brasil é conhecida como Amarela de Carandaí (AC) ou Amarela Comum (Figura 3.2). Outra, a variedade Amarela de Senador Amaral (ASA) é uma cultivar obtida através de seleção de mudas originárias da variedade comum e produzida no sul de Minas Gerais. Em relação ao valor alimentício, as raízes tuberosas da mandioquinha salsa, comumente consumidas, constituem um alimento de bom valor nutritivo se comparadas às de outras espécies amiláceas como mandioca, batata, cará e batata-doce. Caracteriza-se como um alimento essencialmente energético, apresentando 25 g de carboidratos, em média, por 100 g de raiz. Dos carboidratos totais, a maior fração corresponde ao amido, que representa cerca de 80 % (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; BUENO, 2004; PEREIRA, 1995).

Embora se constitua como boa fonte de vitamina A e niacina, apresenta também consideráveis níveis de minerais, como cálcio, fósforo e ferro, podendo ser caracterizada como um alimento nutracêutico (PEREIRA, 1995).



Figura 3.2: Mandioquinha Salsa Amarela de Carandaí ou Amarela Comum.

3.2.1 - O amido de mandioquinha salsa

Rocha, Demiate & Franco (2008) estudaram as características físico-químicas e estruturais do amido obtido das duas variedades de mandioquinha salsa citadas acima: Amarela de Carandaí (AC) e Amarela de Senador Amaral (ASA); ambos os amidos mostraram superfícies granulares lisas com formatos circulares e poliédricos para grânulos grandes e pequenos, respectivamente. A distribuição de tamanho molecular, viscosidade intrínseca e índice de cristalinidade dos amidos de ambas as variedades foram semelhantes, porém o teor de amilose foi maior para o amido da variedade AC. Menores valores de viscosidade, poder de inchamento, e temperaturas de gelatinização foram observados para o amido da variedade AC e podem estar relacionados ao maior teor de amilose e à menor proporção de grânulos grandes apresentados por este amido. Análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram que a gelatinização do amido ocorreu no intervalo de 57,2 °C a 64,2 °C para a variedade AC. O amido de mandioquinha salsa é considerado de fácil cozimento. Ele apresenta baixa temperatura de gelatinização e alta viscosidade de pico (399 RVU – (Unidade do Rápido Viscoanalisador)), sendo suscetível ao atrito mecânico.

A temperatura de empastamento baixa representa um potencial favorável para seu uso em alimentos de preparo instantâneo como macarrões, sopas e sobremesas como pudins. Além disso, o seu teor de amilose, aliado as suas propriedades de pasta o torna muito útil para uso culinário em dietas para crianças e idosos decorrente da sua difícil retrogradação e sinérese, o que contribui para sua grande digestibilidade (PERONI, 2003).

3.3- REOLOGIA

A reologia, cujas bases foram estabelecidas em 1928 por E.C. Bingham, é a ciência que estuda o comportamento e a deformação dos materiais. As determinações reológicas permitem, assim, obter informações sobre a forma como um determinado material reage quando sujeito a uma solicitação de caráter mecânico, que é, no fundo, a expressão da sua estrutura que resulta, por sua vez, da sua composição química, das diferentes interações entre os seus vários componentes e do processamento a que foi submetido (CASTRO, 2002).

Ao estudar o comportamento reológico de um alimento, o conhecimento da sua composição, especialmente a importante estrutura dos componentes (por exemplo, polímeros dissolvidos, sólidos suspensos), a estrutura do próprio alimento (por exemplo, homogeneidade ou separação de fase de gel, emulsão), o processamento e as condições de armazenamento são úteis porque todos eles freqüentemente afetam o comportamento. Em dispersões, no entanto, a estrutura das partículas dos alimentos desempenha um papel importante na definição do comportamento reológico (RAO, 1999).

Segundo Steffe (1996) há numerosas áreas onde dados reológicos são necessários na indústria de alimentos:

- ✓ Cálculos de engenharia de processos que envolvem uma variedade de equipamentos, como tubulações, bombas, extrusoras, misturadores, trocadores de calor, viscosímetros e outros;
- ✓ Determinação da funcionalidade de um ingrediente no desenvolvimento de um produto;
- ✓ Controle de qualidade de produtos finais ou intermediários;
- ✓ Teste de vida de prateleira;
- ✓ Avaliação da textura do alimento com análise sensorial;
- ✓ Análises de equações reológicas.

3.3.1- Tipos de ensaios reológicos

Segundo CASTRO (2002), são fundamentalmente três os testes reológicos utilizados na avaliação do comportamento reológico: estacionários, oscilatórios e estáticos.

3.3.1.1- Cisalhamento estado estacionário e o comportamento de fluídos

Os testes em cisalhamento estado estacionário consistem na aplicação de um gradiente de tensão ou velocidade de cisalhamento, linear ou logarítmico, unidirecional relativamente à amostra. É utilizado para determinação das curvas de escoamento e, conseqüentemente, para a determinação da viscosidade aparente.

Os principais tipos de comportamento do fluxo do fluido podem ser descritos através de diagramas de taxa de deformação versus tensão de cisalhamento (RAO, 1999). A curva resultante é matematicamente modelada utilizando diferentes relações funcionais (STEFFE, 1996).

Além disso, para ser significativa, os dados devem ser coletados durante o intervalo da taxa de deformação adequada para o problema em questão, que pode variar amplamente em processos industriais: os fluxos de alimentos em tubulação ocorrem normalmente em uma faixa moderada de taxa de deformação ($10^0 - 10^3 \text{ s}^{-1}$) (STEFFE, 1996).

O tipo mais simples de substância a considerar é o Newtoniano (Equação 3.1), onde tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

onde:

η é a viscosidade, constante de proporcionalidade para um fluido Newtoniano (Pa.s),

τ é a tensão de cisalhamento (Pa),

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

Todos os outros tipos de alimentos líquidos são não-Newtonianos, o que significa que o gráfico de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação é não linear e/ou não começa na origem ou que o material apresenta comportamento reológico dependente do tempo como resultado de mudanças estruturais.

O comportamento do fluxo pode depender apenas da taxa de deformação e não da duração de cisalhamento (independente do tempo) ou pode depender também da duração de cisalhamento (dependente do tempo). Vários tipos de comportamento de fluxo de alimentos independente do tempo têm sido encontrados (Figura 3.3) (RAO, 1999).

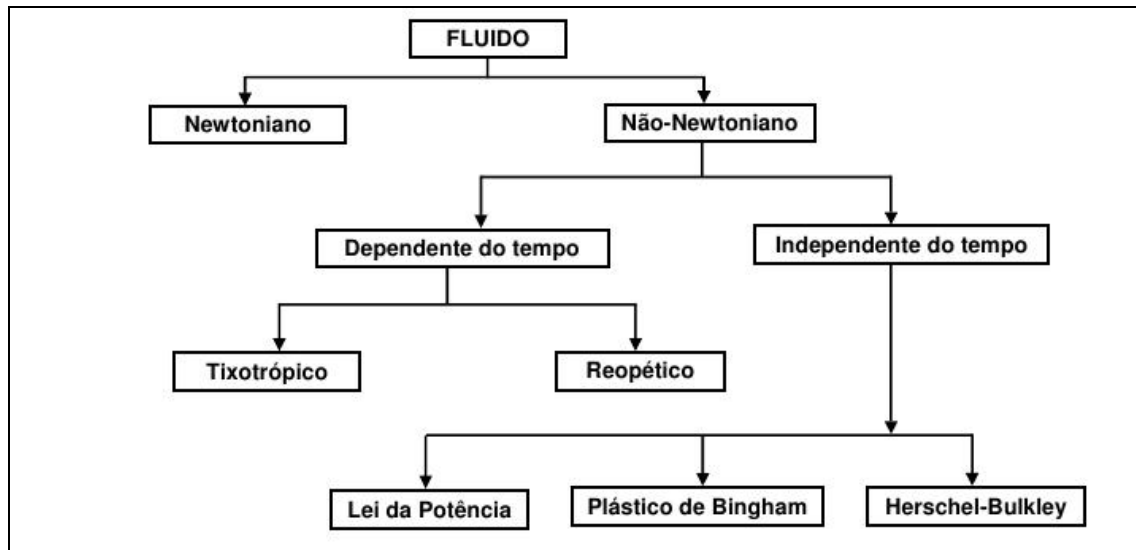


Figura 3.3: Classificação do comportamento reológico de fluidos (SATO, 2002).

Uma relação geral para descrever fluidos não-Newtonianos é o modelo de Herschel-Bulkley (Equação 3.2).

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (3.2)$$

Onde: K é o índice de consistência (Pa.sⁿ);

n é o índice de comportamento (adimensional);

τ_0 é a tensão inicial (Pa).

Esse modelo é apropriado para muitos fluidos alimentícios. A Equação 3.2 é conveniente porque fluidos Newtonianos (onde $n = 1$ e $\tau_0 = 0$), lei da potência (pseudoplásticos, onde $0 < n < 1$, ou dilatantes onde $1 < n < \infty$) e com comportamento plástico de Bingham (onde $n = 1$) podem ser considerados casos especiais desse modelo (STEFFE, 1996).

Fluidos que sofrem diminuição de viscosidade quando a taxa de deformação aumenta são chamados de **pseudoplásticos**. Diversas substâncias como emulsões, suspensões ou dispersões de alta importância técnica e comercial pertencem a esse grupo (SCHARAMM, 2006). É conveniente referir-se à viscosidade aparente de um fluido não-Newtoniano. A viscosidade aparente (η_a) é definida pela Equação 3.3:

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

e é dependente da taxa de deformação. Para fluidos pseudoplásticos, η_a decresce assintoticamente, desde η_0 em $\dot{\gamma}=0$, até um valor limite η_∞ quando $\dot{\gamma}=\infty$ (THOMAZ, 2002).

De acordo com Holdsworth (1971), o comportamento pseudoplástico é explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade (Figura 3.4). Essas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo a resistência ao escoamento. Em altos gradientes de velocidade, esses fluidos tendem a um comportamento Newtoniano, devido à complexa orientação das cadeias ou partículas. Entretanto, para gradientes baixos de velocidade, esses fluidos também apresentam comportamento Newtoniano devido à complexa distribuição ao acaso da orientação das partículas.

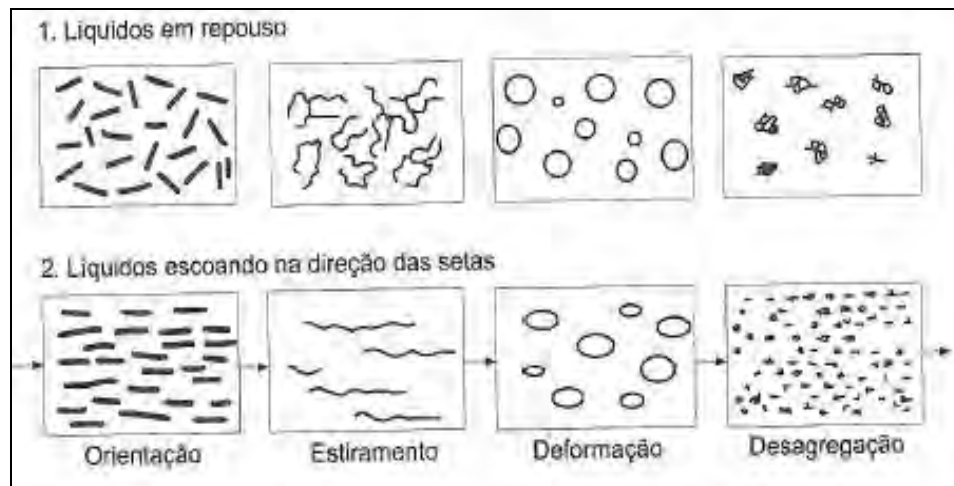


Figura 3.4: Dispersões paradas e fluindo através de um tubo (SCHARAMM, 2006).

Com fluidos pseudoplásticos, a curva do gráfico começa na origem da tensão de cisalhamento-taxa de deformação, mas é côncava para baixo, ou seja, um aumento da taxa de deformação resulta em um aumento inferior proporcional à tensão de cisalhamento (RAO, 1999).

Outra categoria de fluidos não-Newtonianos independentes do tempo é a dos chamados **dilatantes**, os quais exibem comportamento oposto ao pseudoplástico, isto é, aumentam a viscosidade quando a taxa de deformação aumenta (SCHARAMM, 2006; ARAUJO, 2003).

O fenômeno da dilatância é explicado pela existência, no líquido, de um sistema de partículas densamente empacotado. Se esse sistema for submetido ao

cisalhamento, deverá ocorrer certa separação das partículas, antes que elas comecem a deslizar umas sobre as outras. 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 sistema (HOLDSWORTH, 1971).

Em comportamento dilatante, a curva do gráfico também começa na origem da tensão de cisalhamento-taxa de deformação, mas é côncava para cima, ou seja, um aumento da taxa de deformação dá um aumento superior proporcional à tensão de cisalhamento. Este tipo de fluxo tem sido encontrado em dispersões de amido parcialmente gelatinizado (RAO, 1999).

Os fluidos de **Bingham** também são não-Newtonianos independentes do tempo, no entanto, apresentam tensão residual, a partir da qual o fluido apresenta um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Geralmente, são soluções concentradas de polímeros ou dispersões concentradas de proteínas.

Existem também os fluidos pseudoplásticos que apresentam uma tensão inicial (**Herschel-Bulkley**) como os fluidos de Bingham, porém apresentam um comportamento reológico semelhante ao dos pseudoplásticos após ultrapassar a tensão inicial. As curvas características de cada um dos fluidos citados são apresentadas na Figura 3.5.

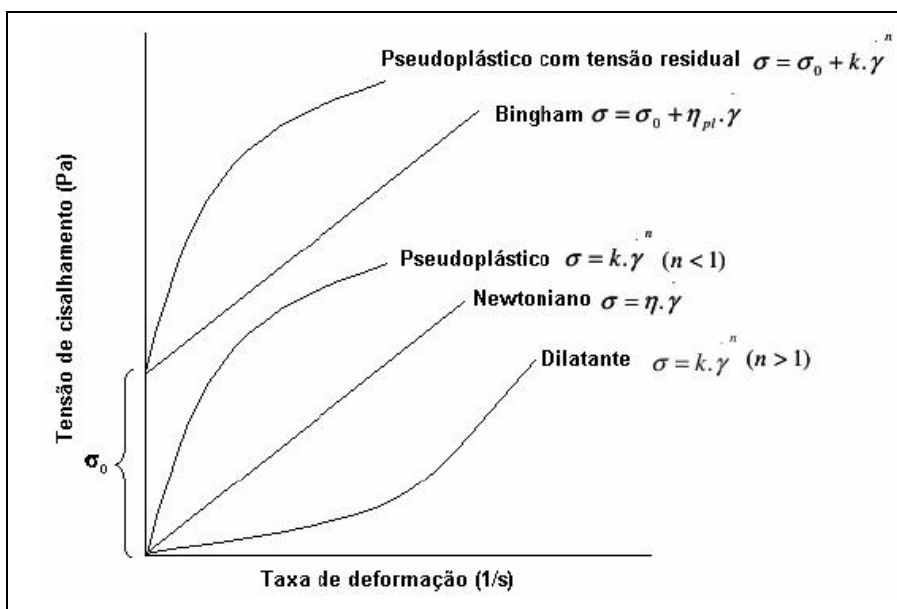


Figura 3.5- Curvas de escoamento típicas de fluidos (SATO, 2002).

Os fluidos não-Newtonianos cuja viscosidade para um gradiente de velocidade aumenta ou diminui com o tempo são denominados **reopéticos** ou **tixotrópicos**, respectivamente. (HOLDSWORTH, 1971). Plotando-se uma curva de fluxo de um líquido

não-Newtoniano sem tensão inicial e independente do tempo obtida em função de uma taxa de deformação crescente – “curva superior” - e, em seguida, uma “curva inferior” obtida com taxa de deformação decrescente, observa-se a sobreposição perfeita de ambas as curvas, de modo que somente uma pode ser visualizada. No caso de fluidos reopéticos ou tixotrópicos não ocorre essa sobreposição e as curvas “superior” e “inferior” aparecem separadas no reograma.

Muitas dispersões apresentam não apenas um potencial para orientação das moléculas ou partículas, mas também para interações moleculares dependentes do tempo. Esse fato faz com que as ligações criem uma determinada estrutura formada por ligações fracas, as quais se rompem facilmente quando a dispersão é submetida ao cisalhamento por um longo período de tempo. A viscosidade diminui com o tempo de cisalhamento até que atinja o nível mais baixo possível para uma determinada taxa de cisalhamento. Esse comportamento é característico de um fluido tixotrópico. A tixotropia descreve um fenômeno reológico de grande importância industrial.

Por outro lado, os líquidos **reopéticos** são caracterizados pelo aumento da viscosidade durante o cisalhamento. Quando esses líquidos são deixados em repouso, eles recuperam sua forma original, ou seja, de baixo nível de viscosidade. Líquidos reopéticos podem permanecer em um ciclo infinito entre o aumento da viscosidade dependente do tempo de cisalhamento e a diminuição da viscosidade relacionada com o tempo de repouso. A reopetividade e a tixotropia são propriedades de fluxo opostas (SCHARAMM, 2006).

3.3.1.1.1- Efeito da temperatura sobre a viscosidade

Uma vasta gama de temperaturas é encontrada durante o processamento e o armazenamento de fluidos alimentícios, portanto, o efeito da temperatura sobre as propriedades reológicas precisa ser documentado.

O efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente, em uma determinada taxa de deformação ou sobre o índice de consistência, K , do modelo da Lei da Potência de um fluido, muitas vezes pode ser descrito pela relação de Arrhenius (Equação 3.4).

O modelo de Arrhenius relaciona o efeito da temperatura na viscosidade de diversos alimentos (GRIGELMO-MIGUEL et al., 1999).

$$K = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Onde:

K = índice de consistência (Pa.s^n),

E_a = energia de ativação (J/mol);

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol K}$);

T = temperatura absoluta (K);

A = parâmetro de ajuste (Pa.s).

A quantidade E_a é a barreira de energia que deve ser superada antes que o processo de fluxo possa ocorrer.

Trabalhos específicos que reportam o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente de diversos produtos alimentícios avaliam a viscosidade aparente indiretamente através dos valores de K (índice de consistência) e n (índice de comportamento) calculados a partir dos ajustes das equações características de modelos reológicos como Lei da Potência e Herschel-Bulkley, sendo a Equação de Arrhenius comumente empregada para descrever o comportamento da viscosidade aparente ou do índice de consistência em função da temperatura (SIMUANG et al., 2004; NURUL et al., 1998; GRIGELMO-MIGUEL et al., 1999; HOBANI, 1998; HASSAN e HOBANI, 1998).

A viscosidade aparente tem muitas aplicações úteis na caracterização de fluidos alimentícios, em particular, na caracterização de fluidos pseudoplásticos, a viscosidade aparente em baixas taxas de deformação, denominada viscosidade inicial em taxa de deformação (η_0), é um parâmetro utilizado (RAO, 1999).

3.3.1.2- Cisalhamento estado oscilatório e o comportamento reológico

Em testes oscilatórios, uma amostra é submetida à variação harmônica (normalmente senoidal) de deformações de pequena amplitude em um campo de cisalhamento simples, a essência da análise oscilatória consiste em testar a amostra de uma forma não destrutiva (STEFFE, 1996; CASTRO, 2002).

Nos ensaios oscilatórios, os materiais são submetidos à deformação (em instrumentos de taxa controlada) ou tensão (em instrumentos de tensão controlada), que varia harmonicamente com o tempo. Este procedimento de ensaio é o método dinâmico mais comum para estudar o comportamento viscoelástico dos alimentos. Os resultados são muito sensíveis à composição química e à estrutura física, de modo que os mesmos são úteis em

uma variedade de aplicações, incluindo avaliação da força do gel, acompanhamento da gelatinização do amido, dentre outros (STEFFE, 1996).

Os ensaios dinâmicos também podem ser utilizados para descrever o processo de gelificação por meio da variação dos módulos em função do tempo. Esses tipos de ensaios são cada vez mais utilizados e os reômetros convencionais permitem a realização dos ensaios mecânicos em faixas de frequências, 10^{-3} - 10^3 Hz. A faixa típica para estudar o comportamento de soluções e géis de polissacarídeos fica entre 10^{-3} - 10^1 Hz (CLARK; ROSS-MURPHY, 1987).

Segundo Steffe (1996) uma varredura de tensão ou deformação, realizada através da variação da amplitude da deformação a uma frequência constante, é usada para determinar os limites do comportamento viscoelástico linear, identificando um valor crítico do parâmetro de varredura. Na região linear as propriedades reológicas não são dependentes da tensão ou da deformação.

A amostra primeiramente é submetida a ensaios denominados de viscoelasticidade linear, ensaio este que ocorre em uma faixa de deformação em uma frequência fixa e visa determinar a deformação ideal em que não ocorre a destruição do material e sua estrutura, ou seja, mantêm-se a linearidade de G' . Após encontrar essa deformação iniciam-se os ensaios para avaliar a estrutura e característica do gel, a viscoelasticidade. Estes ensaios são feitos a uma deformação fixa (encontrada anteriormente) e de baixo valor, agora em uma faixa de frequência que varia com o tempo de oscilação. Também pode ser avaliada a influência da temperatura e do tempo em uma frequência fixa.

A aplicação dos ensaios oscilatórios está baseada na região da viscoelasticidade linear (RVL) (Figuras 3.6 e 3.7) que é avaliada por uma varredura da deformação ou da tensão, conduzida por uma variação da amplitude do sinal a uma frequência constante.

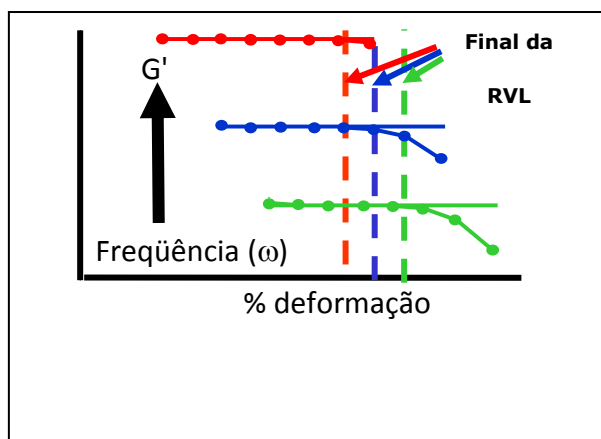


Figura 3.6: Ilustração do limite da região viscoelástica linear (RVL).

A análise de um material é bastante facilitada quando o mesmo apresenta um comportamento viscoelástico linear ou região de viscoelasticidade linear. Nessas condições, a razão entre a tensão e a deformação em qualquer instante ou frequência é independente da magnitude da tensão ou deformação aplicada (MITCHELL, 1980). Na maioria dos materiais viscoelásticos, a linearidade é observada quando se trabalha com deformações muito pequenas. Pode-se dizer, nesse caso, que os efeitos elásticos seguem a lei de Hooke e os efeitos viscosos obedecem à lei de Newton (ALFREY; GUERNEE, 1956).

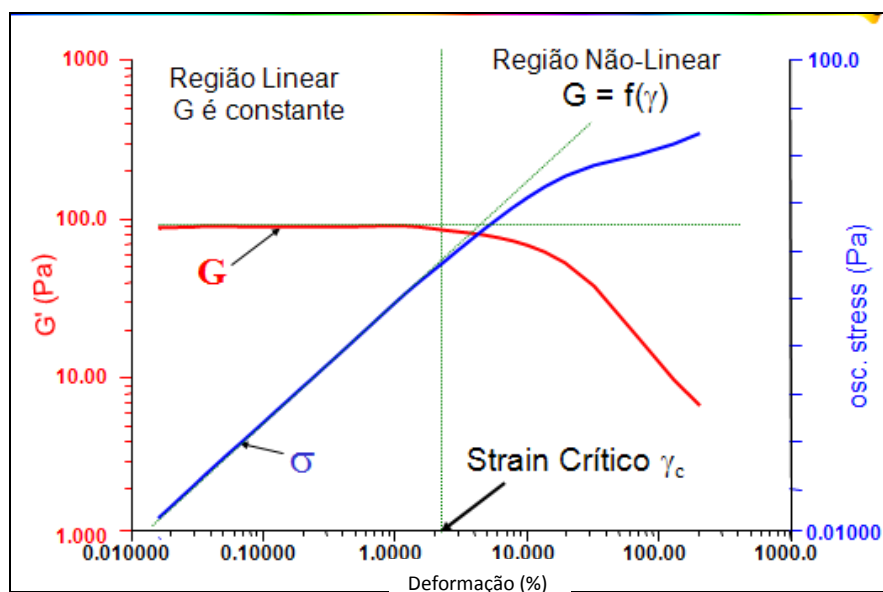


Figura 3.7: Varredura de deformação dinâmica: resposta do material

Um gel apresenta propriedades intermediárias entre um sólido (elástico) e um líquido (viscoso) e, portanto, apresenta comportamento viscoelástico (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). Em um líquido perfeitamente viscoso a tensão depende apenas da taxa de deformação. Um líquido viscoso não tem “memória”, o trabalho mecânico necessário para produzir qualquer deformação é dissipado instantaneamente. Por outro lado, em um sólido perfeitamente elástico, a tensão depende somente da magnitude da deformação sofrida. O trabalho mecânico empregado na deformação é armazenado na forma de energia elástica. Uma substância viscoelástica apresenta um comportamento híbrido: ao mesmo tempo em que uma parte da energia recebida durante a sua deformação é armazenada, a outra é dissipada. A tensão depende da história da deformação; algum tempo se passa antes que o material “esqueça” sua forma anterior (GRAESSLEY, 1984).

De acordo com Rao (1999), três tipos de testes reológicos dinâmicos podem ser conduzidos para obter as propriedades viscoelásticas dos alimentos, que são:

- i. Varredura da frequência, em que o módulo de armazenamento (G') e o módulo de dissipação (G'') são determinados em função da frequência a uma temperatura fixa.
- ii. Estudo da temperatura, no qual G' e G'' são determinados em função da temperatura a uma dada frequência.
- iii. Variação de G' e G'' em função do tempo a uma temperatura e frequência constantes.

De acordo com Rao (1999), em um teste oscilatório a amostra de alimento é submetida a uma pequena força oscilatória ou deformação $\gamma(t)$ que varia senoidalmente com o tempo t , de acordo com a Equação (3.5).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3.5)$$

onde: γ_0 é a amplitude máxima da deformação

ω é a frequência angular.

A deformação aplicada resulta em duas componentes de tensão na viscoelasticidade do material: uma componente elástica alinhada com a deformação e outra defasada em 90° referente à componente viscosa. A diferenciação da Equação (3.5) resulta na Equação (3.6), a qual mostra a taxa de deformação $\dot{\gamma}(t)$ relacionada com a componente viscosa que é $\pi/2$ radianos defasada com a deformação.

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (3.6)$$

Para deformação dentro da faixa de viscoelasticidade linear, a Equação (3.7) expressa a tensão produzida σ_o em termos de um módulo elástico ou de armazenamento (G') e um módulo viscoso ou de dissipação (G'').

$$\sigma_o = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (3.7)$$

Para um material viscoelástico, a tensão resultante é também senoidal, mas mostra um ângulo de fase atrasado de δ radianos quando comparado com a deformação. O

ângulo de fase, δ , varia numa faixa de 0 a $\pi/2$ na medida em que o componente viscoso aumenta. A Equação (3.8) também expressa a variação senoidal da tensão resultante.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.8)$$

As expressões 3.9 a 3.11, derivadas das equações (3.7) e (3.8), definem o comportamento viscoelástico:

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \quad (3.9)$$

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \sin(\delta) \quad (3.10)$$

$$\tan \delta = G''/G' \quad (3.11)$$

onde: G' é o módulo de armazenamento (Pa);

G'' é o módulo de dissipação (Pa);

$\tan \delta$ é a tangente da razão entre o módulo de dissipação e o módulo de armazenamento.

O módulo de armazenamento, G' , expressa a magnitude da energia que é armazenada no material ou recuperada por ciclo de deformação. Portanto, para um sólido perfeitamente elástico, toda a energia é armazenada, ou seja, G'' é zero e a deformação e a tensão estarão em fase como na Figura 3.8(A). Por outro lado, para um fluido com propriedades não elásticas, toda a energia é dissipada na forma de calor, ou seja, neste caso, G' é zero e a tensão e a deformação estarão defasadas em 90° como pode ser observado na Figura 3.8(B). No entanto, para materiais viscoelásticos parte da energia é armazenada e parte da energia é dissipada, apresentando dessa forma tensão e deformação com defasagens $< 90^\circ$ (Figura 3.8 (C)).

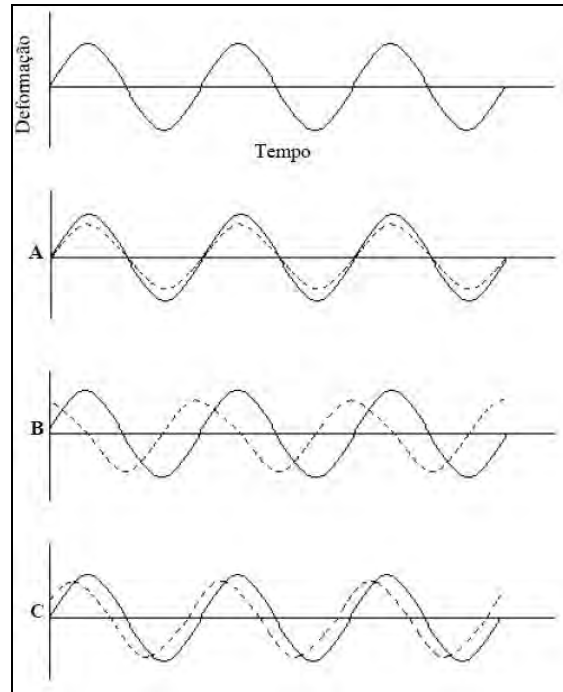


Figura 3.8: Resposta da tensão e deformação de um líquido Newtoniano e de um sólido perfeitamente elástico em testes dinâmicos. Linhas sólidas = deformação. Linhas pontilhadas = tensão. **A** = Sólido elástico, tensão e deformação em fase. **B** = Líquido Newtoniano, tensão e deformação defasados em 90°. **C** = Material viscoelástico, tensão e deformação com defasagens menores que 90° (STEFFE, 1996).

Para um material específico, as magnitudes de G' e G'' são influenciadas pela frequência, temperatura e deformação. Para valores de deformação dentro da faixa de deformação linear, G' e G'' são independentes da deformação aplicada, como já discutido anteriormente. Essas funções viscoelásticas têm sido investigadas e possuem um papel muito importante no estudo reológico da estrutura dos polissacarídeos. Pode-se também utilizar a notação usando variáveis complexas e definir um módulo complexo $G^*(\omega)$ Equação 3.12).

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (3.12)$$

Nota-se que a viscosidade dinâmica e a rigidez dinâmica são componentes da viscosidade complexa, η^* :

$$|\eta^*| = (G^*/\omega) = \eta' - i(G''/\omega) \quad (3.13)$$

onde ω é a frequência de oscilação; a parte real (η') da viscosidade complexa é igual a (G''/ω) , e a parte imaginária (η'') é igual a (G'/ω) . Pode-se também determinar o módulo de dissipação, G'' , a partir de dados de cisalhamento em estado oscilatório usando a Equação 3.14.

$$G'' = \omega \eta' \quad (3.14)$$

Deve-se notar que, se G' é muito maior que G'' , o material irá se comportar mais como um sólido, isto é, as deformações serão essencialmente elásticas ou recuperáveis. No entanto, se G'' é muito maior do que G' , a energia utilizada para deformar o material é dissipada viscosamente e o comportamento do material é semelhante a um líquido. O módulo viscoelástico determinado durante um intervalo de frequências indicará zonas de transição correspondentes aos processos de relaxamento dependente da estrutura do material (FERRY, 1980).

3.3.2- Rampa de Frequência

A rampa de frequência é, provavelmente, o método mais comum de teste oscilatório porque mostra como o comportamento da viscosidade e da elasticidade dos materiais muda com a taxa de aplicação da deformação ou da tensão. Neste teste, a frequência é aumentada enquanto a amplitude (tensão ou deformação) é mantida constante. Rampas de frequência são usualmente utilizadas para comparação de diferentes produtos ou para comparação do efeito da adição de ingredientes e/ou processos de tratamento na viscoelasticidade dos alimentos. Os materiais usualmente apresentam características mais parecidas aos sólidos em altas frequências (STEFFE, 1996).

Quando se realiza uma varredura de frequência, mantendo-se a temperatura constante, pretende-se avaliar a estrutura do sistema com base nas curvas dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G'') (TELIS; KIECKBUSCH, 1997; TELIS; TELIS-ROMERO; GABAS, 2005).

Quando se trabalha com soluções diluídas, os valores de G'' são maiores que G' por toda a faixa de frequência, sendo que nas maiores concentrações a diferença entre os módulos tende a diminuir. Para soluções concentradas, as curvas de G' e G'' se interceptam durante a varredura de frequência mostrando comportamento parecido ao dos sólidos nas frequências mais altas. Segundo Steffe (1996), o ponto em que as curvas se interceptam ocorre quando $G' = G''$ e este ponto corresponde a um ângulo de fase igual a $\pi/4$. Quando se trata de um gel, os valores de G' serão significativamente maiores que G'' por toda a faixa de frequência estudada, sendo ambos módulos praticamente independentes da frequência.

3.3.3- Ângulo de fase (δ)

De acordo com Steffe (1996); Menard (1999); Burey et al. (2009), a tendência de uma solução diluída ou concentrada apresentar um comportamento mais parecido com um fluido ou com um sólido ao longo de uma rampa de frequência crescente pode ser examinada com mais detalhes considerando-se a dependência do ângulo de fase (δ) em função da frequência (ω) (rad.s^{-1} ou Hz). Ou seja, o ângulo de fase pode ser calculado através dos módulos de dissipação e de armazenamento, de acordo com a Equação (3.11).

Resultados do ângulo de fase podem ser observados na Figura 3.9. O valor máximo do ângulo de fase corresponde aos fluidos Newtonianos e é equivalente a $\pi/2$ radianos ou 90 graus, enquanto que esse valor é nulo quando se trata de um sólido Hookeano. Assim, num ensaio de varredura de frequência num material real, a resposta observada para o ângulo de fase estará entre os extremos elástico (sólido Hookeano) e viscoso (fluido Newtoniano).

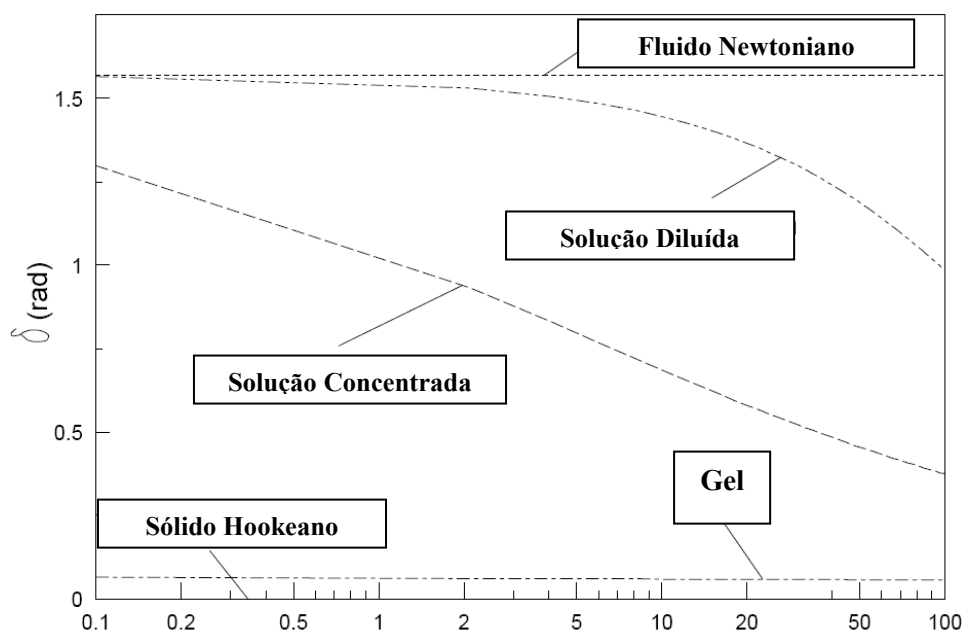


Figura 3.9: Variação do ângulo de fase (δ) com a frequência (ω) para materiais típicos. A linha do limite superior se refere a um fluido Newtoniano ($\delta = \pi / 2$) e a do limite inferior a um sólido Hookeano ($\delta = 0$). (STEFFE, 1996).

3.3.4- Rampa de Temperatura

Neste tipo de ensaio, G' e G'' são determinados em função da temperatura, numa frequência (ω) fixa. Este teste é apropriado para estudo da formação de gel durante o

resfriamento de uma dispersão aquecida (RAO; COOLEY, 1993), gelatinização de dispersões de amido durante o aquecimento e a formação de géis de proteínas.

3.3.5 – Varredura de Tempo

Varredura de tempo é o estudo em que G' e G'' são determinados como uma função do tempo em frequência e temperatura fixas. Este tipo de teste, muitas vezes chamado de um experimento de tratamento de gel, é adequado para estudar desenvolvimento da estrutura física em géis (RAO, 1999).

Um tempo de varredura isotérmica, onde a frequência e amplitude são constantes ao longo do tempo, pode indicar mudanças estruturais dependentes do tempo, tais como aqueles associados com firmeza de requeijão ou iogurte. Uma varredura de tempo pode ser realizada em conjunto com uma mudança de temperatura controlada. Este tipo de teste é muito utilizado no estudo de problemas que envolvem mudanças de temperatura induzida no comportamento reológico. Exemplos típicos associados com o aquecimento incluem o amolecimento de chocolate ou de queijo, devido ao derretimento da gordura, gelatinização para formar géis de pectina, espessamento de soluções de gelatinização do amido, e endurecimento da carne ou produtos de ovo causados pela desnaturação de proteínas (STEFFE, 1996).

Esclarecimentos adicionais sobre os fenômenos de gelificação e fusão podem ser obtidas a partir dos dados de varredura de temperatura e tempo através de cálculos de taxas de desenvolvimento de estrutura ou de taxas de perda de estrutura (RAO; COOLEY, 1993).

3.3.6- Comportamento reológico de suspensões e géis de amido

Durante o processamento térmico de alimentos contendo amido, as propriedades térmicas e a viscosidade aparente desses sistemas mudam significativamente. Essas mudanças têm uma influência significativa sobre as taxas de transferência de calor e sobre o comportamento de escoamento desses produtos. Assim, é crítica a predição da viscosidade, a qual é importante para o projeto de equipamentos, processos e produtos (CHEN; CAMPANELLA; PURKAYASTHA, 2007).

O comportamento reológico de dispersões de amido é fortemente influenciado pelos grânulos. Em excesso de água, durante o aquecimento os grânulos de amido começam a

inchar e absorver água, quebrando algumas das ligações intermoleculares nas regiões amorfas. Após atingir uma temperatura crítica, as moléculas de água rompem as pontes de hidrogênio e penetram nos grânulos, que incham. O aquecimento dessas dispersões também resulta na perda da orientação radial e da birrefringência das micelas. O aquecimento progressivo causa maior perda de ordenação das redes que formam a micela, aumentando a absorção de água e aumentando o tamanho dos grânulos (RAO; TATTIYAKUL, 1999).

As propriedades reológicas e de textura variam de acordo com o tipo de amido, seja pela proveniência de diversas origens botânicas, por modificações físico-químicas, ou devido à presença de outros componentes (lipídios, açúcares, hidrocolóides, proteínas), assim como às condições de tratamento térmico (temperatura, condições de mistura, taxas de aquecimento) (THEBAUDIN; LEFEBVRE; DOUBLIER, 1998).

Diversos trabalhos têm sido realizados nesta área, entre eles, o estudo do efeito da temperatura sobre as propriedades reológicas dos amidos de milho, trigo e arroz em diferentes condições de cozimento (THEBAUDIN; LEFEBVRE; DOUBLIER, 1998), do uso de diversas variedades de arroz e métodos de isolamento do amido (ZHONG et al., 2009) e do amido pré gelatinizado de milho (ANASTASIADES et al., 2002).

Suspensões de amido são fluidos não-Newtonianos, podendo exibir comportamento que obedece à Lei da Potência ($\tau = K\dot{\gamma}^n$).

As suspensões de amido não gelatinizado costumam exibir comportamento do tipo dilatante, ao passo em que após a gelatinização, passem a ser pseudoplásticas. Algumas vezes apresentam comportamento que obedece ao modelo de Herschel-Bulkley, conforme descrito no item 3.3.1.1.

Essas diferenças no comportamento reológico decorrem tanto de diferenças estruturais existentes entre amidos extraídos de diversas fontes, como devido à metodologia e/ou equipamento usado para a caracterização reológica, como se observa na revisão de trabalhos publicados sobre a reologia de dispersões de amido em altas temperaturas e altas taxas de deformação apresentada por Lagarrigue e Alvarez (2001).

Segundo esses autores, medidas cuidadosas devem ser adotadas para evitar a sedimentação dos grânulos, evaporação do solvente e a presença de gradientes de temperatura no interior da amostra durante as medidas reológicas.

Izidoro et al. (2007) avaliaram a morfologia dos grânulos de amido e o comportamento reológico de pastas gelatinizadas de amido obtido de banana verde em comparação com amido de milho comercial. O amido de banana apresentou grânulos elipsoidais, com diâmetros irregulares, enquanto o amido de milho é constituído de grânulos

de formato poliédrico em diferentes tamanhos. As suspensões de amido apresentaram comportamento reológico que obedece à Equação de Herschel-Bulkley, com $n < 1$, sendo que o amido de banana levou a maiores valores de tensão de cisalhamento e de viscosidade aparente em relação ao amido de milho.

Os efeitos da acidez e da aplicação de tratamentos térmicos sobre o comportamento reológico de dois tipos de amidos nativos de milho ceroso foram avaliados por Guerreiro e Menegalli (2009). Ambos os amidos apresentaram resistência aos tratamentos, apresentando um aumento na estruturação das pastas. Os géis apresentaram comportamento não-Newtoniano, (pseudoplástico) e tixotrópico. O comportamento pode ser modelado pela Equação Lei da Potência ou Herschel-Bulkley. Todos os géis apresentaram comportamento viscoelástico de gel fraco que foi preservado nos diversos tratamentos.

Hagenimana, Pu e Ding (2005) estudaram as propriedades viscoelásticas de géis de amido de arroz ceroso e não ceroso. Os autores usaram medidas do módulo de armazenamento (G') para avaliar o desenvolvimento da estrutura de rede do gel. A taxa de desenvolvimento do módulo de armazenamento e do módulo de dissipação (G'') aumentou com o aumento de concentração de amido nos géis.

As propriedades reológicas e a cinética de gelatinização de amidos de inhame e de mandioca foram investigadas através de reologia oscilatória com baixa amplitude de deformação (FREITAS et al., 2004). O amido de inhame apresentou um processo de gelatinização mais bem definido, com maior energia de ativação e que resultou em um gel mais forte em relação ao amido de mandioca, o que foi atribuído ao maior teor de amilose do amido de inhame.

Paterson et al. (2001) relacionaram as propriedades reológicas de amidos de milho de diferentes genótipos à distribuição de tamanho dos grânulos, a qual também foi afetada pelo aquecimento por diferentes intervalos de tempo. Os ensaios reológicos foram realizados em cisalhamento estacionário e oscilatório. Rao e Tattiyakul (1999) observaram que o índice de consistência, K , da Lei da Potência aumentou exponencialmente com o aumento de tamanho dos grânulos do amido de mandioca observado ao longo do tempo de aquecimento. Jacquier et al. (2006) verificaram que as propriedades reológicas de amidos de arroz são fortemente dependentes da taxa de deformação aplicada e da fração volumétrica de grânulos presentes na dispersão, de modo similar aos sistemas com fase dispersa concentrada, com um súbito aumento na viscosidade relativa próximo às condições de empacotamento máximo.

Ensaaios reológicos dinâmicos foram empregados por Rosalina e Battacharya (2002) para determinar a dependência das propriedades viscoelásticas de géis de amido de milho nativo e modificado em função da concentração. Todos os amidos mostraram comportamento viscoelástico na faixa de concentrações de 6 a 10 %, sendo que a concentração crítica para formação de gel variou em função do tipo de amido.

3.4 – MICROSCOPIA

A microscopia é uma técnica que pode ser usada para complementar as informações obtidas através de medidas das propriedades físicas, reológicas e de textura dos alimentos. Por outro lado, muitos engenheiros de alimentos ainda ignoram a importância da microestrutura por algumas razões importantes como:

- A ênfase da indústria de alimentos no ultimo século tem sido o desenvolvimento de processos seguros e confiáveis para produção em larga escala de produtos tradicionais.
- Engenheiros de alimentos ainda têm pouco conhecimento sobre os fundamentos de ciência ligados as propriedades estruturais dos alimentos.
- As técnicas auxiliam no estudo da microestrutura, mas não foram desenvolvidas para fornecer informações importantes para engenheiros, como por exemplo, informações quantitativas (AGUILERA, 2000).

Avanços na tecnologia computacional e o desenvolvimento de programas de análise mais sofisticados têm permitido uma rápida análise de imagens de microestrutura, possibilitando a obtenção de informações como área, comprimento, volume e formas, entre outras dos diferentes componentes de cada sistema.

Atualmente, têm sido utilizados sistemas de análise de imagem, que unem o microscópio óptico ao computador e apresentam como princípio a separação de imagens dentro de áreas pretas e brancas contra um segundo plano. Devido à rapidez, precisão e versatilidade dos sistemas, estes têm sido muito utilizados em pesquisas nas áreas de amido, principalmente em estudos de forma e tamanho de grânulos, alterações causadas por modificações químicas ou físicas e controle de qualidade de produtos (BECHTEL et al., 1990; STRANTZ; ZOTOLLA, 1992; VASANTHAN et al., 1995; GUNASEKARAM et al., 1988).

Ao microscópio óptico o grânulo de amido mostra ser constituído de uma massa homogênea, mas que apresenta estrutura particular diferente quanto ao formato, tamanho, simetria, etc. (FRANCO, 2001).

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- MATERIAIS

A matéria-prima utilizada nos experimentos foram raízes de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) da variedade Amarela de Carandaí, colhidas após período de plantio de 10 meses. As raízes foram obtidas no CEAGESP – São José do Rio Preto, porém são provenientes de Espírito Santo de Dourado, região próxima à Piedade – MG.

4.2- MÉTODOS

4.2.1- Extração do amido

As raízes de mandioquinha salsa utilizadas foram lavadas para retirada das impurezas, descascadas, e cortadas em pequenos pedaços, mantidos imersos em água destilada a 5 °C para evitar escurecimento e trituradas durante 40 segundos com água destilada a 5 °C, na proporção de 1:1 (v/v), em liquidificador industrial de aço inox, com capacidade de 4 litros. A suspensão obtida foi passada em peneiras de abertura maior (80 mesh) para separação do bagaço e do leite de amido; em seguida o bagaço foi submetido à trituração novamente por mais 20 segundos com água na proporção de 1:1 (v/v) para retirada do amido residual. A suspensão de amido obtida foi passada em uma série de peneiras com granulometria de 80 mesh (0,177 mm) a 200 mesh (0,075 mm) para facilitar a obtenção do leite de amido. Após o peneiramento, foi deixada em repouso em câmara fria (5 °C) por 24 horas para decantação do amido. Após este período, o sobrenadante foi drenado por sifonação. Devido à pigmentação presente no amido na parte superior após a decantação, o mesmo foi ressuspensionado em água e ficou em repouso por mais 24 h para decantação para retirar maior quantidade de impurezas; após este período foi novamente drenado por sifonação.

Foi feita a centrifugação de uma pequena quantidade do amido que permaneceu com pigmentação após a decantação, porém não houve proveito. Essa pigmentação é devida à coloração da raiz da mandioquinha salsa, um amarelo forte, o que muitas vezes dificulta a obtenção de um amido totalmente branco.

O amido foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 38 °C por 24 horas. Após a secagem, o amido foi macerado em almofariz e passado em peneiras de 65 mesh (0,212 mm) para garantir uma amostra totalmente macerada.

O rendimento do amido extraído foi baseado nos seguintes dados:

- peso da mandioquinha lavada com casca: 16,755 kg
- peso da mandioquinha sem casca: 15,420 kg
- total de amido extraído: 1,720 kg

Dessa forma obteve-se um rendimento de 11,15 % (p/p), que se caracteriza como um bom rendimento com base no tempo de moagem.

4.2.2- Determinação do teor de sólidos totais

O conteúdo de umidade foi obtido pelo método da AACC (1995) e a determinação foi feita em duplicata.

O teor de sólidos totais foi determinado indiretamente, por subtração do conteúdo de umidade.

4.2.3- Composição centesimal

Os teores de lipídeos, proteínas e cinzas foram determinados pelos métodos da AACC (1995), sendo Soxhlet, Kjeldahl e incineração, respectivamente.

4.2.4- Preparo das amostras

Os géis foram preparados nas diferentes concentrações (2, 6 e 10 %) em água deionizada com base no procedimento descrito por Paterson et al. (2001). Para cada concentração foram preparadas 100 g de suspensão. Primeiramente, a quantidade de amido a ser utilizada foi hidratada com 25 g de água deionizada e mantida em repouso à temperatura ambiente por 10 minutos. Após este período, foi adicionada na dispersão a quantidade de água deionizada necessária para completar 100 g de solução, considerando-se o teor de umidade inicial do amido (11,8 % b.u.). Para garantir que, no início do processo de inchamento (tempo zero) a suspensão já estivesse próxima a temperatura final desejada, a temperatura da água a ser adicionada foi determinada a partir da Equação 4.1.

$$25T_1 + 75T_2 = 100T_3 \quad (4.1)$$

onde: T_1 é a temperatura da amostra (temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C);

T_3 é a temperatura final da suspensão de amido (90 °C);

T_2 é a temperatura calculada para a água a ser adicionada.

A solução foi então mantida por 30 minutos em banho termostatizado a 90 °C.

Segundo Rocha (2007) e de acordo com o perfil viscoamilográfico dos amidos de mandioquinha salsa, na temperatura de 90 °C tem-se a garantia de que todos os grânulos gelatinizaram por completo. É necessário obter o gel de amido em uma temperatura que garanta que todos os grânulos estão totalmente gelatinizados para que não haja rompimento de grânulos no reômetro e conseqüentemente medidas reológicas falsas.

Decorridos 30 minutos as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) para serem realizados os ensaios no reômetro.

Para a determinação da temperatura de gelatinização e cinética de gelatinização T_3 foi de 50 °C.

4.2.5- Ensaaios reológicos

Ensaaios reológicos em cisalhamento estacionário e em cisalhamento oscilatório com baixa amplitude de deformação foram realizados em um reômetro AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA), utilizando geometria de placas paralelas serrilhadas (40 mm) (Figura 4.1) com um *gap* que foi definido após testes iniciais de 200 a 900 μm . Amostras de 2,0 mL foram utilizadas, inseridas no reômetro com auxílio de uma pipeta automática. Todas as análises foram feitas em duplicata e, quando necessário, foram realizadas triplicatas ou mais, onde, para cada repetição, utilizou-se uma nova amostra, igual à anterior. Posteriormente, a média e o desvio padrão das leituras obtidas no reômetro foi calculada.



Figura 4.1: Reômetro AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, USA) geometria de placas paralelas serrilhadas.

4.2.5.1- Operação do reômetro

A amostra de gel de amido foi colocada vagarosamente na placa inferior do reômetro. Após a colocação da amostra, a placa utilizada para medição desceu lentamente, entrando em contato com a amostra em questão. Em seguida foi acoplado o acessório “solvent trap” para evitar a evaporação da amostra. O sistema ficou em repouso até a temperatura do corpo do reômetro atingir a temperatura de medição e, em seguida, o sistema ficou em equilíbrio por 5 minutos para a amostra atingir a temperatura de medição. Após o equilíbrio, as medições reológicas foram iniciadas.

4.2.5.2- Cisalhamento estado estacionário

A distância entre as placas paralelas (gap) utilizada nos ensaios reológicos foi determinada em testes iniciais na faixa de 200 a 900 μm .

Nas diferentes concentrações de amido e temperatura, 2, 6 e 10 % e 10, 30, 50 e 70 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, o comportamento reológico dos géis foi avaliado obtendo-se curvas de tensão-deformação, a partir de três rampas de tensão de cisalhamento em função de taxa de deformação (1 a 1000 s^{-1}): ascendente (rampa 1), descendente (rampa 2) e novamente ascendente (rampa 3). O modelo reológico da Lei da Potência (Equação 4.2) foi ajustado às

curvas de escoamento, permitindo o cálculo dos parâmetros reológicos característicos de cada sistema e da viscosidade aparente, os quais puderam ser correlacionados em função da temperatura e da composição do sistema.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (4.2)$$

4.2.5.3- Cisalhamento estado oscilatório

Foram avaliadas as propriedades viscoelásticas dos géis de amido de mandioquinha salsa a diferentes concentrações e temperaturas através de medidas reológicas em cisalhamento oscilatório para classificar o seu comportamento em função dos espectros mecânicos. Inicialmente foi realizada uma varredura em deformação crescente (0,001 a 1000) para verificação da região de viscoelasticidade linear, mantendo-se a frequência de oscilação constante, 1 Hz e 0,1 Hz (6,283 rad/s e 0,6283 rad/s) e temperatura constante de 30 °C. Todas as subseqüentes varreduras de frequência foram realizadas em uma série descendente de 100 Hz (628,3 rad/s) a 0,1 Hz (0,6283 rad/s) mantendo-se a deformação máxima aplicada em 5 % (0,05), a fim de manter o comportamento viscoelástico linear. Módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G''), ângulo de fase e viscosidade complexa foram avaliados para os géis contendo 2, 6 e 10 % (w/w) de amido nas temperaturas constantes de 10, 30, 50 e 70 °C.

Varreduras de frequência também foram realizadas ao longo de rampas de temperatura crescente, buscando identificar alterações na estrutura do sistema. A temperatura de gelatinização foi determinada em níveis de concentração de amido de 2, 6 e 10 % (w/w) por determinação de G' e G'' em função de rampas de temperatura de 50 a 90 °C, com frequência e deformação constantes de 0,1 Hz e 5 %, respectivamente, com taxa de aquecimento de 0,5 °C/minuto.

Foi, ainda, avaliado o comportamento viscoelástico em função do tempo de cisalhamento (varreduras de tempo) para determinar a cinética de gelatinização do amido de mandioquinha salsa em uma faixa de temperatura de gelatinização (59; 59,5; 60; 60,5; 61 e 62 °C) em que se manteve a deformação de 5 %, a frequência de oscilação de 0,1 Hz em valores constantes ao longo de um período de tempo de 0 a 1795 segundos, o que corresponde a 30 minutos.

Tanto para a rampa de temperatura quanto para a varredura de tempo, as amostras foram preparadas a 50 °C, porém para a rampa de temperatura as amostras foram

colocadas na base do reômetro a 50 °C e para a varredura de tempo nas temperaturas a serem avaliadas em cada experimento (59; 59,5; 60; 60,5; 61 e 62 °C).

4.2.6 – Microscopia óptica dos géis de amido de mandioquinha salsa

Os géis analisados na rampa de tempo foram submetidos a análises microscópicas após o término do experimento com o intuito de correlacionar as imagens com os dados obtidos na cinética de gelatinização. Uma alíquota do gel foi colocada sobre a lâmina de vidro e coberta por uma lamínula, foram avaliadas duas lâminas para cada temperatura.

As amostras foram observadas em um Microscópio Óptico modelo L – 2000 A (Bioval – São Paulo, Brasil), com lente de aumento 10x. Acoplado ao microscópio, um sistema de imagem para microscópio modelo ST – 2000 (São José do Rio Preto, Brasil), capturava as imagens. Em seguida foram selecionadas dez imagens para cada temperatura e concentração e com o programa Image-Pro Plus 6.0 quantificou-se cada imagem em uma grade de 130 pontos. Em seguida foi calculada a média e o desvio padrão da contagem para obter a porcentagem de grânulos gelatinizados e não gelatinizados.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO E DA RAIZ DE MANDIOQUINHA SALSA

O amido é constituído praticamente de carboidratos, porém, constituintes menores como lipídeos, proteínas, cinzas e sais minerais estão presentes em sua composição. A quantidade destas substâncias no amido é dependente da fonte botânica e também do processo de extração do amido. Os valores da composição química da raiz de mandioquinha salsa segundo alguns autores está relacionada na Tabela 5.1.

Acreditando que as propriedades são determinadas pela estrutura, pode-se considerar que as características químicas e moleculares do polímero de amido, a quantidade e tipo dos outros constituintes, tais como lipídeos, além da estrutura do grânulo são fatores que diferem de planta para planta em função do local e síntese da planta (FRANCO et al., 2001). A composição química do amido encontrada para o amido utilizado neste trabalho está relacionada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição química do amido e da raiz de mandioquinha salsa Amarela de Carandaí.

Componentes amido	Valores médios (%)	Componentes mandioquinha	Valores médios (%)
Umidade	11,83 ± 0,02	Umidade ^(*)	79,70
Proteína	0,45 ± 0,01	Proteína ^(*)	0,56
Lipídeos	0,05 ± 0,02	Fibra ^(*)	1,15
Cinzas	0,29 ± 0,02	Cinzas ^(*)	1,03

^(*) Leonel e Cereda, 2001.

5.2- CISALHAMENTO ESTADO ESTACIONÁRIO

5.2.1- Determinação do gap

Testes iniciais foram realizados para verificar a influência da distância entre as placas paralelas (gap) utilizadas nas determinações reológicas, sendo que o gap a ser encontrado deveria ser favorável para as diferentes concentrações e temperaturas de estudo.

Curvas de escoamento foram determinadas em um reômetro rotacional com geometria de placas paralelas serrilhadas (40 mm de diâmetro) e gap entre 200 e 900 µm. O comportamento reológico dos géis foi avaliado a partir de três rampas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (1 a 1000 s⁻¹) ascendente, descendente e

novamente ascendente, com diferentes valores de gap, para concentrações de amido de 2 e 10 % e temperaturas constantes de 30 e 70 °C. Foram adotados esses valores de concentração por serem os extremos dos ensaios a serem realizados, a temperatura de 30 °C para não ter o problema de evaporação da amostra e 70 °C por ser a temperatura mais elevada.

Os resultados mostraram que o gap tem forte influência nos parâmetros reológicos dos géis de amido: a partir da segunda rampa de taxa de deformação (descendente) o índice de consistência aumentou com o aumento do gap, o que indica que, provavelmente, o pequeno espaçamento entre as placas provoca alterações estruturais na amostra, diminuindo a viscosidade aparente para uma mesma taxa de deformação (Tabela 5.2). A acomodação das amostras ocorreu no gap de 800 µm pois, acima desse valor a amostra começou “transbordar” no equipamento para a concentração de 2 % indicando ser um espaçamento elevado entre a base e a geometria impossibilitando as medidas reológicas. E com base nos valores de K e desvio padrão encontrados para a concentração de 10 % no gap de 400 e 800 µm, pode-se constatar que no gap de 800 µm havia melhor acomodação da amostra sem destruição de estrutura.

Tabela 5.2: Valores do índice de consistência (K) e índice de comportamento (n), coeficiente de determinação (R^2) nas temperaturas de 30 e 70 °C e concentrações de 2 e 10 % para diferentes valores de gap.

Conc. (%)	Temp. (°C)	Gap (µm)	K (Pa.s)	N	R^2	Desvio Padrão (%)
2	30	200	0,142	0,635	0,999	1,238
		300	0,424	0,557	0,998	0,382
		400	0,388	0,589	0,998	0,390
		500	0,620	0,536	0,997	0,349
		600	0,550	0,546	0,991	0,666
		700	0,576	0,546	0,997	0,822
		800	0,580	0,549	0,998	0,462
		900	0,601	0,555	0,996	0,589
10	70	800	0,139	0,608	0,999	0,480
	30	400	4,023	0,548	0,998	3,502
		800	17,748	0,511	0,997	1,196
	70	800	5,813	0,540	0,998	0,271

Segundo Rao (1999) a geometria de placas paralelas é útil na manipulação de dispersões que contêm partículas de tamanho relativamente grande, como dispersões de amido gelatinizado. Yang e Rao (1998) usaram uma geometria de placas paralelas para obter dados reológicos durante gelatinização de uma dispersão de amido de milho. O gap pode ser selecionado para acomodar alimentos que contêm partículas grandes, e é recomendado para

uma distância adequada um gap de aproximadamente 10 vezes o diâmetro da partícula.

Alvarez et al. (2007) investigaram o efeito da temperatura, do gap e da geometria sobre as propriedades reológicas de purê de batatas em testes oscilatórios e concluíram que o gap tem grande influência na resposta. Foram encontradas diferenças significativas entre as médias no teste de geometria e temperatura da amostra para todas as propriedades dinâmicas, reológicas e viscoelásticas. No entanto, a temperatura de 25 °C teve pouco efeito em comparação à temperatura de 55 °C. Em outras palavras, a influência da temperatura foi mais acentuada em 55 °C. Purês de batatas demonstraram alta suscetibilidade à temperatura relacionada às alterações estruturais.

5.2.2- Avaliação da tixotropia

Após definido o gap de 800 µm, iniciaram-se os experimentos em cisalhamento constante para todas as temperaturas e concentrações de estudo. O grau de tixotropia de géis de amido de mandioquinha salsa foi avaliado determinando-se a área de tixotropia, isto é, a área sob a curva de escoamento por meio da ferramenta de integração do software Origin v. 6.0, para cada curva de taxa de deformação (rampas 1, 2 e 3) das variáveis temperatura e concentração (Tabela 5.3). A rampa 1 foi tomada como referência, correspondendo a 100 % de área (isento de tixotropia) e a redução dessa área nas rampas 2 e 3 foi considerada como um indicador da intensidade de tixotropia presente no gel.

Tabela 5.3: Avaliação da área tixotrópica sobre a curva de escoamento em diferentes concentrações e temperaturas nas três rampas de taxa de deformação.

Valores de área tixotrópica				
Concentração 2%				
Rampa	10°C	30°C	50°C	70°C
1	31071,14 (100 %)	24393,57 (100 %)	16189,06 (100 %)	9407,16 (100 %)
2	23310,00 (75,0 %)	20418,03 (83,7 %)	13502,74 (83,4 %)	7347,62 (78,1 %)
3	22338,62 (71,9 %)	18948,23 (77,7 %)	9914,13 (61,2 %)	1664,14 (17,7 %)
Concentração 6%				
Rampa	10°C	30°C	50°C	70°C
1	222579,17 (100%)	164126,15 (100%)	125022,76 (100%)	61496,47 (100%)
2	186082,76 (83,6 %)	150118,05 (91,5 %)	116494,02 (93,2 %)	55159,52 (89,7 %)
3	173870,27 (78,1 %)	141158,13 (86,0 %)	92683,87 (74,1 %)	30643,92 (49,8 %)
Concentração 10%				
Rampa	10°C	30°C	50°C	70°C
1	716813,47 (100 %)	446405,84 (100 %)	318751,54 (100 %)	173463,92 (100 %)
2	582321,47 (81,2 %)	398328,69 (89,2 %)	297688,24 (93,4 %)	157225,88 (90,6 %)
3	534109,67 (74,5 %)	380752,28 (85,3 %)	257232,54 (80,7 %)	91709,87 (52,9 %)

Os géis apresentaram elevado grau de tixotropia, sendo esta mais acentuada na maior temperatura (70 °C) e na menor concentração (2 %) (Figura 5.1(d)) em comparação à concentração de 10 % (Figura 5.3 (d)).

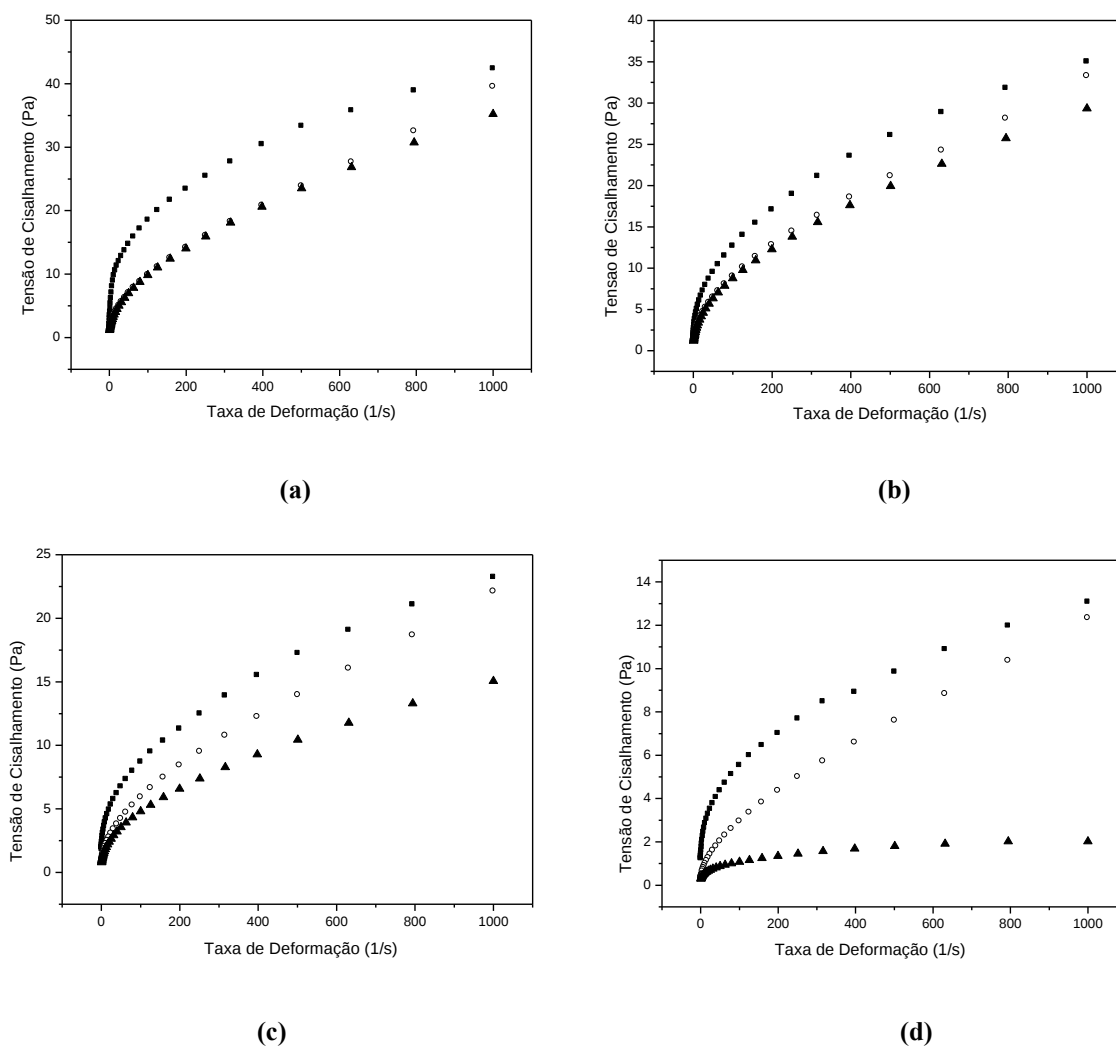


Figura 5.1: Avaliação da tixotropia nas rampas de taxa de deformação ascendente (■), descendente (○) e novamente ascendente (▲) para a concentração de 2 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70° C.

Com base nos dados obtidos foi possível observar que a maior tixotropia ocorreu em todas as concentrações na temperatura de 70 °C e na rampa 3 (Figuras 5.1 (d), 5.2 (d) e 5.3 (d)). Esse fato está relacionado com o índice de consistência que diminui a cada rampa, pois o tempo de deformação aplicada ao gel faz com que a viscosidade do gel diminua.

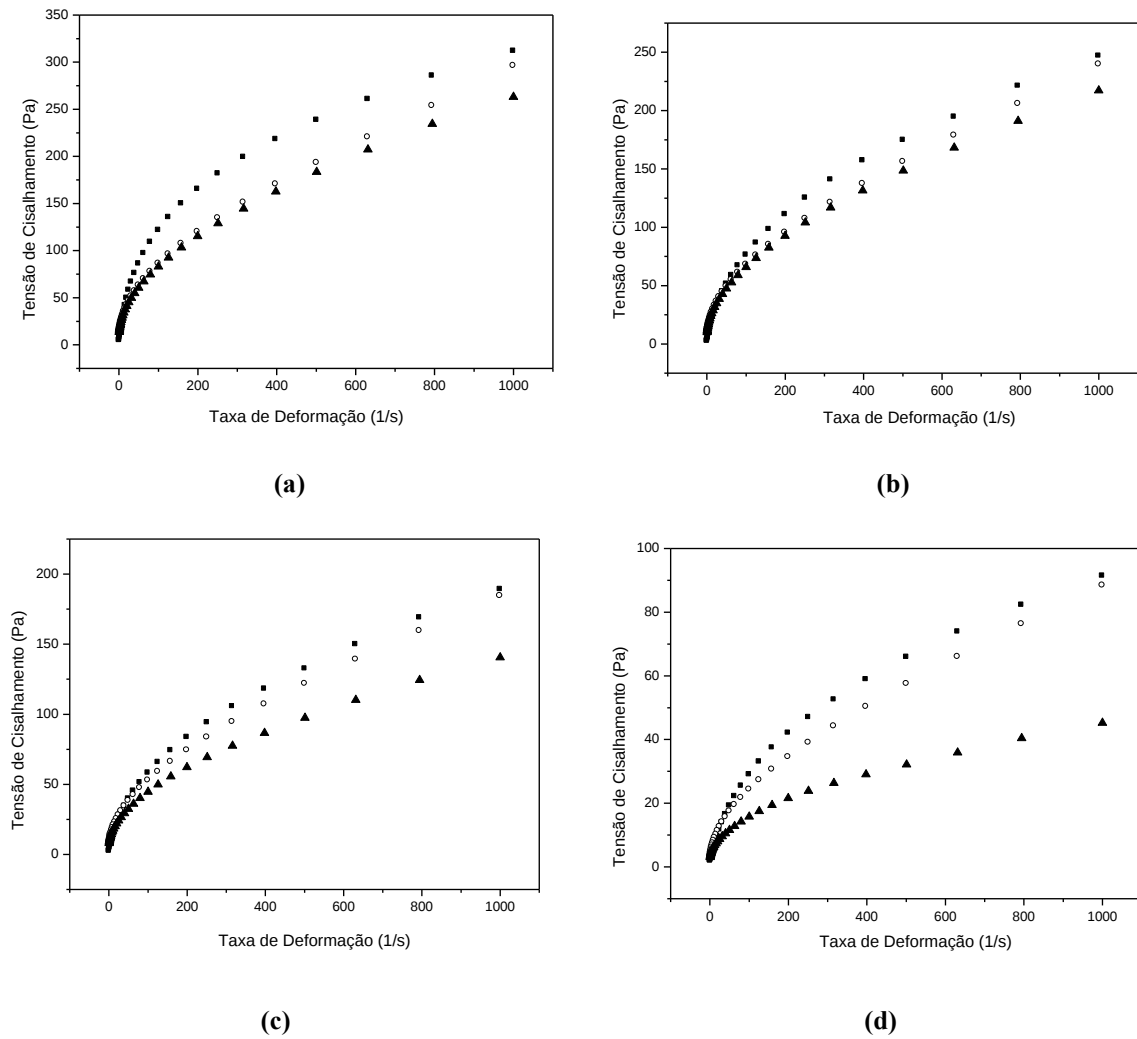


Figura 5.2: Avaliação da tixotropia nas rampas de taxa de deformação ascendente (■), descendente (○) e novamente ascendente (▲) para a concentração de 6 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C.

Para as temperaturas de 10 e 30 °C em todas as concentrações, os dados da rampa descendente praticamente coincidem com a segunda rampa ascendente, podendo-se considerar que a tixotropia foi praticamente inexistente nessas condições, havendo somente mudança de estrutura da primeira rampa ascendente para a rampa descendente devido ao cisalhamento sofrido (Figuras 5.1 (a, b), 5.2 (a, b) e 5.3 (a, b)). Porém, a partir da temperatura de 50°C em todas as concentrações, a segunda rampa começa a se distanciar da terceira rampa, indicando que a tixotropia se acentua a partir de temperaturas mais elevadas (Figuras 5.1 (c), 5.2 (c) e 5.3 (c)).

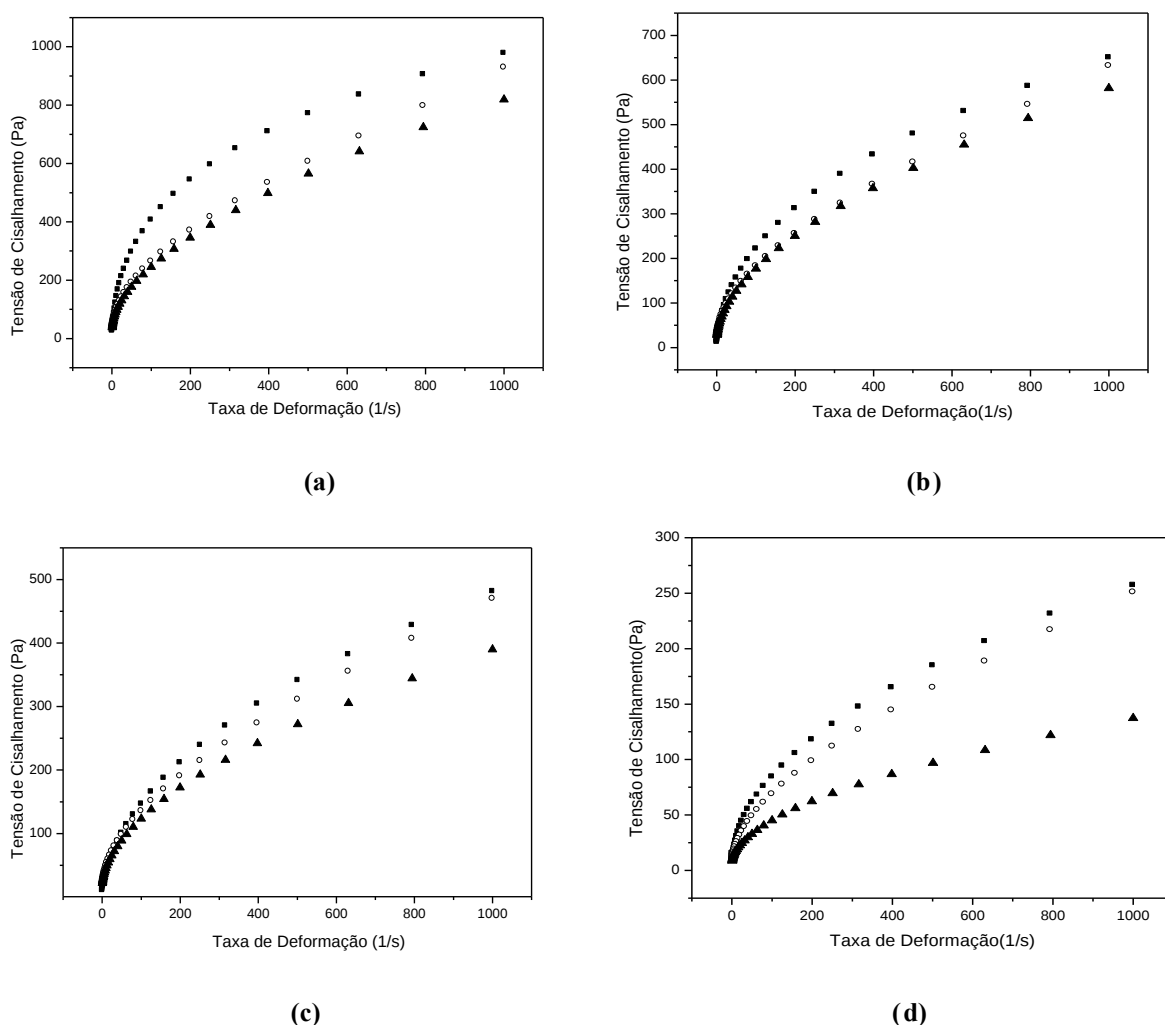


Figura 5.3: Avaliação da tixotropia nas rampas de taxa de deformação ascendente (■), descendente (○) e novamente ascendente (▲) para a concentração de 10 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70° C.

O comportamento dos géis foi semelhante para todas as concentrações nas diferentes temperaturas, ou seja, independente da concentração para esse intervalo de taxa de deformação o gel será sempre pseudoplástico e a partir do momento que se altera a temperatura as alterações estruturais no gel começam a ocorrer. Na rampa 1 (1 a 1000 s⁻¹) a área foi maior para todos os experimentos, nas rampas 2 (1000 a 1 s⁻¹) e rampas 3 (1 a 1000 s⁻¹) a área diminuiu consideravelmente. Isso está relacionado com a taxa de deformação aplicada, como na primeira rampa partiu-se de uma deformação baixa para alta, o gel não sofreu um cisalhamento brusco o que leva a crer que manteve sua estrutura mais próxima do original; porém, quando se partiu de uma alta deformação para uma baixa deformação a amostra sofreu o cisalhamento e houve alteração nas características do gel, gerando alta tixotropia como consequência.

Guerreiro e Menegalli (2009) estudaram a influência do tratamento térmico e da acidez no comportamento reológico de amidos nativos funcionais de milho cerosos e observaram diferença entre as curvas da subida 1 e 2 dos géis de amido, mostrando uma quebra de estrutura com a aplicação do cisalhamento, indicando a presença de tixotropia.

Nguyen, Jensen e Kristensen (1998) observaram que as dispersões de amido de milho normal ou ceroso apresentaram tixotropia e que o aumento da concentração não teve um efeito significativo na característica tixotrópica da pasta.

Segundo Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas (2005), o comportamento tixotrópico dos fluidos indica a redução da resistência da estrutura dos alimentos durante a fase em que há a tensão aplicada, mas 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 revela 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.

A maioria dos alimentos que apresentam comportamento tixotrópico são sistemas heterogêneos contendo uma fase dispersa. As partículas ou moléculas do alimento são ligadas entre si por forças fracas. Quando as forças hidrodinâmicas durante o cisalhamento são suficientemente altas, as ligações interpartículas são quebradas, resultando na redução do tamanho das unidades estruturais que, por sua vez, oferecem menor resistência ao fluxo durante o cisalhamento (RAO, 1999).

Fluidos tixotrópicos têm sido cada vez mais importantes para a tribologia. Uma tradução literal da palavra significa 'estudo do atrito', ou ciência que estuda o atrito. Tribologia é definida como “a ciência e a tecnologia da interação entre superfícies com movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionadas”. Na maioria das situações na indústria, os efeitos de desgaste são mais importantes que as perdas por atrito, porque tendem a ter maiores consequências. A importância do atrito e desgaste pode ser classificada de acordo com as seguintes categorias:

- a) Perdas de energia;
- b) Desgaste;
- c) Problemas na dinâmica de controle;
- d) Problemas ambientais (descarte de lubrificantes); e
- e) Projeto de dispositivos de atrito (STOETERAU, 2004).

Nesse caso, o gel de amido de mandioquinha salsa poderia ser considerado como uma alternativa de fluido para lubrificação fluídica.

Na lubrificação fluídica as superfícies com movimento relativo podem ser separadas com um filme fluido contínuo, o qual pode ser líquido, vapor ou gás, sendo geralmente ar. Nesses sistemas deve-se originar uma pressão no filme fluido para resistir ao efeito das cargas aplicadas. A pressão de sustentação pode ser originada pelo efeito do movimento relativo das superfícies, efeito cunha dos mancais fluidos dinâmicos, ou por uma bomba externa, originando os mancais fluidostáticos. A ação hidrodinâmica é mais dependente da viscosidade do fluido do que a ação hidrostática. Em ambos os casos, uma ampla gama de fluidos como água, óleos, ar, ou mesmo metais líquidos em reatores nucleares, tem sido empregados com sucesso (STOETERAU, 2004).

As escavações do solo, mesmo a grandes profundidades, seguidas de concretagem são feitas de forma rápida e segura, com muito menor risco de desabamentos do terreno, caso não falte em momento algum o fluido tixotrópico utilizado na escavação da vala.

5.2.3- Ajuste do modelo Lei da Potência

O modelo da Lei da Potência foi ajustado às curvas de escoamento, o que possibilitou a estimação dos parâmetros reológicos empíricos (K e n), os quais foram posteriormente descritos em função da temperatura e da concentração.

O modelo ajustou-se muito bem aos dados ($R^2 > 0,99$). Os géis de amido apresentaram comportamento pseudoplástico ($n < 1$) nas concentrações e temperaturas estudadas. O índice K apresentou-se da seguinte forma: aumentou com o aumento da concentração, sendo os valores mais elevados na rampa 1 e diminuiu com a elevação da temperatura, principalmente a 70 °C, apresentando valores menores nas rampas 2 e 3. O comportamento de K possibilitou a estimação da viscosidade aparente e confirmação do aumento da tixotropia. É possível analisar os dados de índice de consistência, índice de comportamento e coeficiente de determinação (R^2) na Tabela 5.4. No entanto, com base na tixotropia foram considerados os ajustes da rampa 2 (descendente), devido ao fato já mencionado que na rampa 1 há somente mudança de estrutura. É possível avaliar os ajustes na Figura 5.4.

Tabela 5.4: Valores de índice de consistência (K), índice de comportamento (n) e coeficiente de determinação do modelo lei da potência (R^2) para as três rampas da curva de escoamento nas temperaturas de 10, 30, 50 e 70°C para concentrações de 2, 6 e 10%.

Rampas	Temp. (°C)	2%			6%			10%		
		K	n	R^2	K	N	R^2	K	n	R^2
1	10	3,551	0,359	0,997	13,198	0,465	0,990	52,888	0,429	0,992
2		0,705	0,573	0,995	8,630	0,505	0,996	24,981	0,517	0,996
3		0,839	0,538	0,999	9,429	0,479	0,998	25,169	0,501	0,998
1	30	1,247	0,461	0,999	6,072	0,540	0,996	22,173	0,493	0,997
2		0,586	0,560	0,997	6,386	0,518	0,996	17,748	0,511	0,997
3		0,657	0,531	0,999	6,865	0,496	0,998	18,433	0,497	0,998
1	50	1,432	0,400	0,997	4,631	0,540	0,998	12,293	0,533	0,999
2		0,488	0,545	0,996	5,000	0,517	0,997	13,173	0,512	0,997
3		0,559	0,473	0,998	5,186	0,474	0,998	13,981	0,478	0,998
1	70	1,106	0,354	0,998	2,311	0,537	0,996	9,052	0,485	0,999
2		0,183	0,604	0,998	2,072	0,538	0,997	5,813	0,540	0,998
3		0,279	0,296	0,997	2,167	0,436	0,998	5,664	0,458	0,997

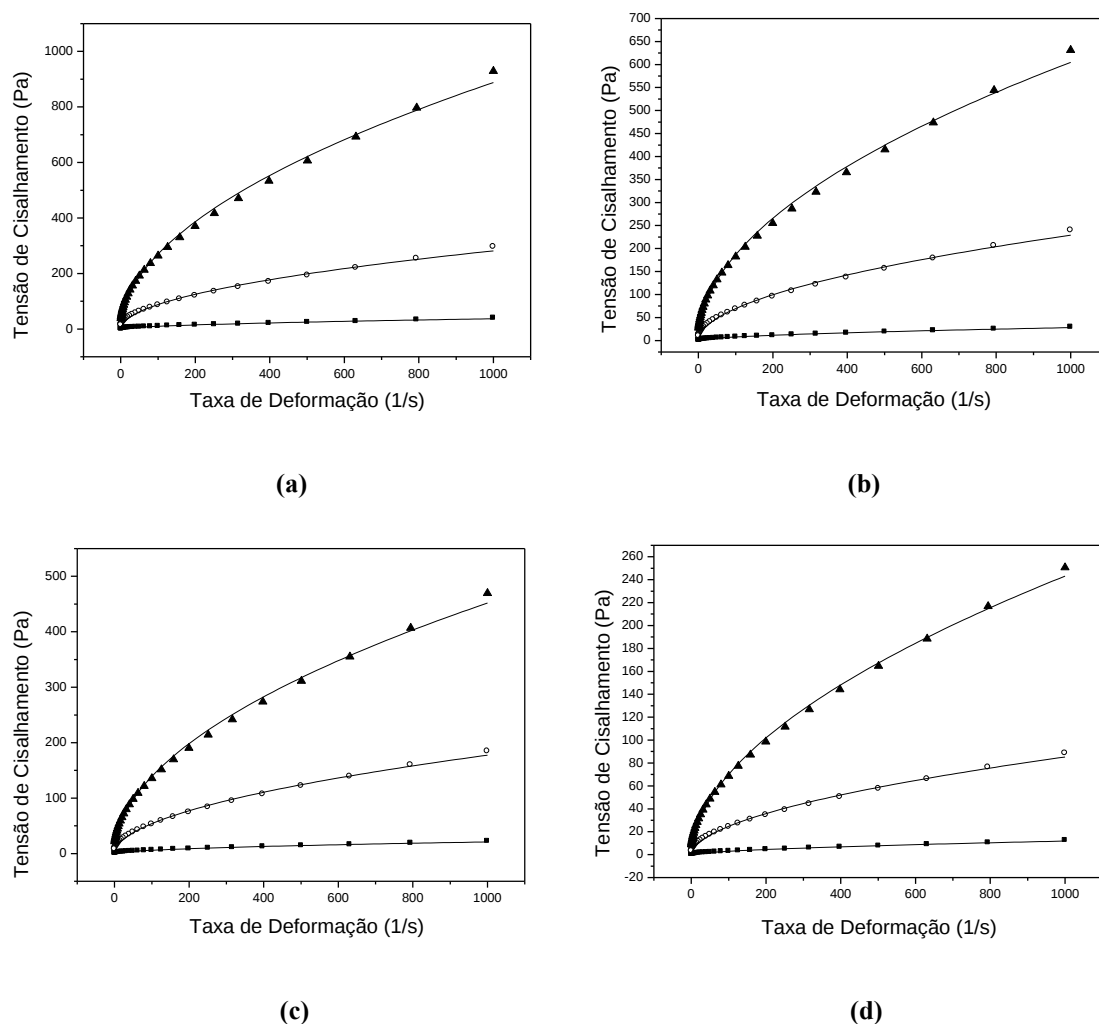


Figura 5.4: Ajuste do modelo Lei da Potência nas curvas de escoamento descendente (rampa 2) dos géis de amido de mandioca salsa nas temperaturas de (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C para as concentrações de 2 (■), 6 (○) e (▲) 10 %.

5.2.4- Avaliação da viscosidade aparente

A viscosidade aparente foi calculada pelo modelo da Lei da Potência (Equação 5.1). O índice de consistência (K) diminuiu consideravelmente para temperatura de 70 °C, indicando que a viscosidade aparente também diminuiu (Tabela 5.4).

$$\eta_{ap} = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (5.1)$$

A taxa de deformação tem grande influência na viscosidade aparente, pois a mesma é alta a baixas deformações e baixa a altas deformações, independentemente da

temperatura e da concentração (Figura 5.5). Porém para maiores concentrações e menores temperaturas a η_{ap} é maior, isso foi melhor comprovado nas concentrações de 6 % a 30 °C e 10 % a 70 °C (Figura 5.5 (b) e (d)) , onde as viscosidades coincidem, indicando que nesse caso a temperatura tem maior efeito do que a concentração na viscosidade aparente.

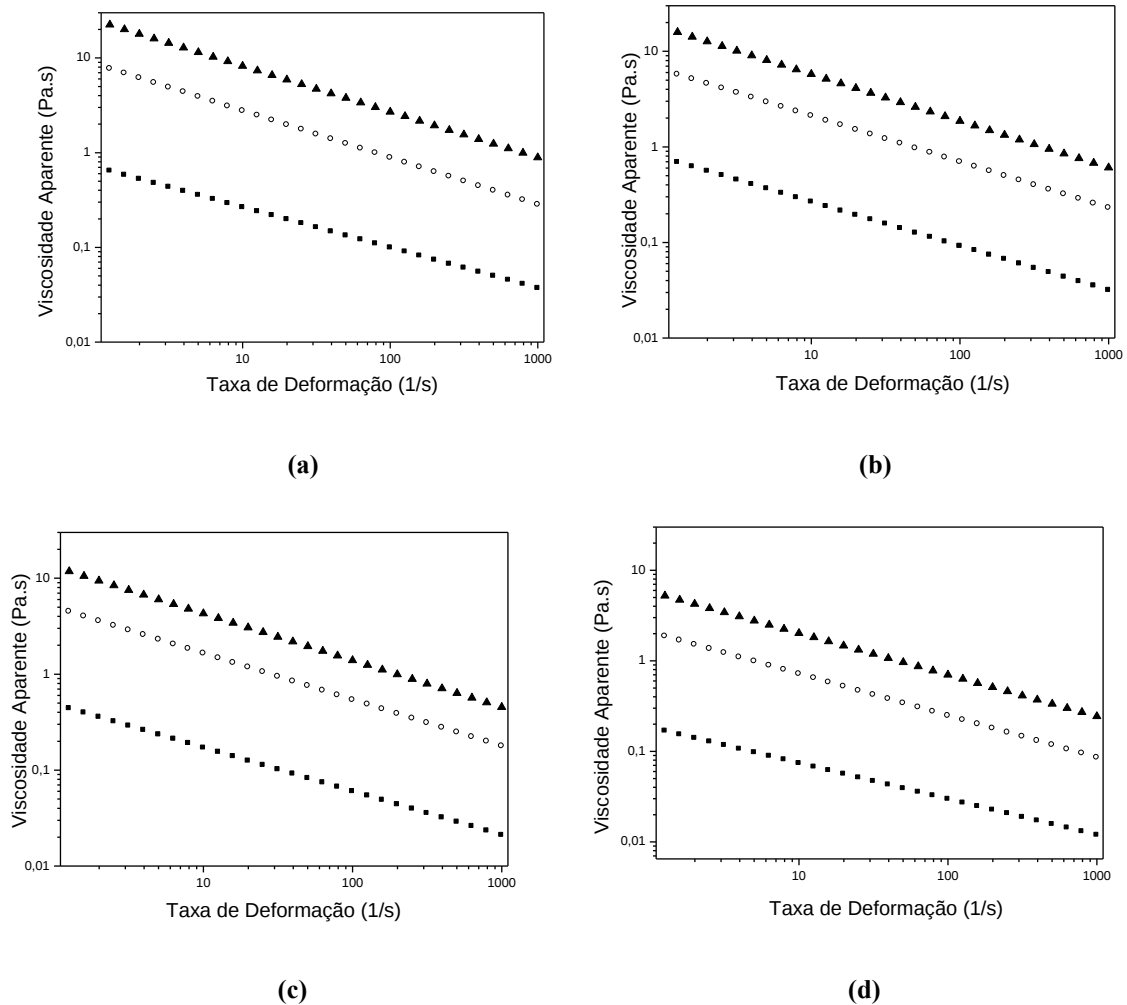


Figura 5.5: Variação da viscosidade aparente para taxas de deformação de 1 a 1000 s⁻¹ para as concentrações de 2 (■), 6 (○) e 10 % (▲) nas temperaturas de (a) 10; (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C.

Quando a temperatura de uma suspensão de amido supera o limite de gelatinização, as pontes de hidrogênio são rompidas, as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxila liberados e os grânulos continuam se expandindo (RICKARD et al., 1991). Em caso de sistemas diluídos ocorre às vezes inchamento adicional intenso, porém o aumento da viscosidade só é detectado depois que os grânulos estejam inchados o suficiente para que choques ocorram com frequência. Em alguns casos a fricção chega a ser tão grande que os grânulos, agora frágeis, rompem-se em fragmentos, originando redução de viscosidade (HODGE; OSMAN, 1985).

Existem muitos fatores que afetam a temperatura de gelatinização, sendo o principal deles a presença de água. Isso ocorre porque a água atua como agente plastificante nos cristais de amido, além de exercer efeito na condução de energia. Com isso, sua presença diminuirá a temperatura de transição vítrea, diminuindo conseqüentemente, a temperatura de fusão (desorganização) dos cristais (ELIASSON, 1996).

O poder de inchamento e solubilidade varia de acordo com a fonte do amido, fornecendo evidências da interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos (DENARDIN; SILVA, 2009). Féculas como a de mandioca e de batata apresentam grande inchamento e a temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. A fécula de mandioquinha salsa apresenta a mais baixa temperatura de gomificação entre as plantas (mandioca e a batata, e os cereais como o milho, o trigo e o arroz, inhame, amaranto, dentre outras) analisadas no CERAT/UNESP, o que poderia explicar sua característica de bom cozimento (FRANCO et. al., 2001). A extensão destas interações é influenciada pela proporção amilose: amilopectina e pelas características dessas moléculas (distribuição de massa molar, grau e comprimento de ramificações e conformação). À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre a lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando no aumento substancial das propriedades reológicas do sistema (DENARDIN; SILVA, 2009).

Rocha et al. (2008) avaliaram as características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha salsa e encontraram que o teor de amilose da espécie AC (Amarela de Carandaí) foi maior que da espécie ASA (Amarela Senador Amaral), apresentando um teor de 21,67 %.

Esse valor talvez seja um dos fatores que possa explicar a diminuição da viscosidade. Há amidos com alto poder de inchamento, como os de batata, de mandioca e os cerosos. Amidos ricos em amilose, por outro lado, apresentam grânulos com inchamento limitado (THOMAS; ATWELL, 1997).

Para fluidos pseudoplásticos sem tensão residual, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação e este tipo de comportamento é normalmente atribuído às substâncias de elevada massa molar presentes na solução e/ou aos sólidos dispersos em uma fase fluida, os quais podem permanecer suspensos ou decantados, dependendo do tamanho das partículas e de sua concentração (RAO, 1977).

A temperatura tem um efeito relativamente pequeno sobre o índice de comportamento, fato que demonstra que a viscosidade aparente de fluidos pseudoplásticos depende essencialmente da taxa de deformação e do índice de consistência do fluido, que

normalmente é dependente da temperatura (SARAVACOS; KOSTAROPOULOS, 1995).

O aumento da temperatura promove a diminuição da viscosidade na fase líquida devido ao aumento da mobilidade das partículas em suspensão (VIDAL, 2006).

O fato de a viscosidade aumentar com a elevação da concentração está ligado a dois aspectos: o primeiro deles está relacionado com a redução de solvente para a lubrificação intermolecular, de tal forma que o atrito aumenta, enquanto um segundo aspecto diz respeito à formação de hidratos pelos íons e moléculas, pois em altas concentrações, o solvente deixa de ser suficiente para saturar todas as moléculas e as mesmas começam a formar agregados (TELIS-ROMERO, 1992). Uma única correlação que inclua o efeito combinado da temperatura e da concentração nos parâmetros reológicos é geralmente útil para aplicações de engenharia, sendo normalmente dada como um produto das contribuições individuais de cada efeito. Os parâmetros reológicos são normalmente expressos em função da atividade de água (IBARZ et al., 1992) e da percentagem de sólidos ou de água (RAO et al., 1984; KHALIL et al., 1989).

De maneira geral, a maior parte dos alimentos mostra comportamento pseudoplástico e tixotrópico, ou seja, a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de deformação e o tempo de cisalhamento aumentam, devido à orientação das moléculas na direção do escoamento e à quebra de agregados, que tornam a resistência ao movimento cada vez menor (BARNES et al., 1989).

5.2.5- Determinação da energia de ativação

Foi observada uma dependência de K e n em função da temperatura e utilizou-se uma equação exponencial para correlacionar essas variáveis para cada uma das concentrações de gel avaliadas. Os resultados mostraram que o índice de consistência do gel diminui com o aumento da temperatura, independentemente da concentração, sendo a redução mais acentuada para as amostras mais concentradas. No entanto, para a temperatura de 70 °C e principalmente nas concentrações de 2 e 10 % o índice de consistência diminui e o índice de comportamento, conforme observado na Tabela 5.4 – rampa 2, indicando que o gel torna-se menos pseudoplástico nessas condições.

O modelo de Arrhenius foi aplicado para descrever a influência da temperatura sobre o índice de consistência do gel de amido de mandioquinha salsa em diferentes concentrações. Foram graficados os valores de $\ln(K)$ versus o inverso da temperatura absoluta (Figura 5.6) para obter a energia de ativação (E_a) através da Equação (3.4) na sua

forma linearizada, cujos valores experimentais de $\ln(K)$, A (parâmetro de ajuste), E_a/R , E_a e R^2 (coeficiente de determinação) são apresentados na Tabela 5.5. Avaliando a energia de ativação, observou-se que esse parâmetro é maior em maiores concentrações, indicando que existe uma interação entre os efeitos da temperatura e da concentração. A magnitude da energia de ativação indica a influência da temperatura no parâmetro estudado.

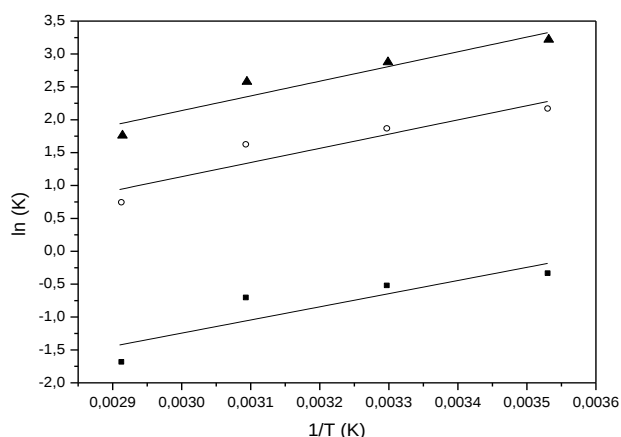


Figura 5.6: Valores da energia de ativação para concentrações de 2 (■), 6 (○) e 10 % (▲) nas temperaturas de 10, 30, 50 e 70 °C.

Tabela 5.5: Parâmetros da Equação de Arrhenius para diferentes temperaturas e concentrações.

Concentração 2 %					
1/T (K)	ln (K)	Ea/R	A	R ²	Ea (kJ/mol)
0,00353	-0,34905	1999,14	-724.14	0.785	16,62
0,0033	-0,53512				
0,00309	-0,71822				
0,00291	-1,69619				
Concentração 6 %					
1/T (K)	ln (K)	Ea/R	A	R ²	Ea (kJ/mol)
0,00353	2,15526	2158,00	-53.40	0.873	17,94
0,0033	1,85417				
0,00309	1,60941				
0,00291	0,72836				
Concentração 10 %					
1/T° (K)	ln (K)	Ea/R	A	R ²	Ea (kJ/mol)
0,00353	3,2181	2235,23	-456.64	0.911	18,58
0,0033	2,87626				
0,00309	2,57815				
0,00291	1,76018				

Avaliando os valores do coeficiente de variação (R^2) obtidos do modelo de Arrhenius a concentração de 10 % apresentou melhor ajuste. Observou-se também que para todas as concentrações nas temperaturas de 10, 30 e 50 °C há certa linearidade nos pontos, porém na temperatura de 70 °C essa linearidade se perde, o que talvez possa indicar que há transformações no gel devido ao fato de ser uma temperatura um pouco acima da temperatura de gelatinização do amido de mandioquinha salsa (aproximadamente 60 °C, encontrada por Rocha, 2007), ocorrendo agitação entre as moléculas e conseqüentemente perda da viscosidade o que pode explicar a diminuição do índice de consistência e do índice de comportamento (n) para essa temperatura, conforme observado nos parâmetros reológicos.

Lopes da Silva et al., (1995) usou um modelo de cinética não isotérmica para descrever o processo de gelatinização de sistemas pectina de alta metoxilação / sistema sacarose durante o resfriamento, nas faixas de temperatura de 90 a 62 °C e 50 a 20 °C, levando em consideração os efeitos cinéticos, bem como os efeitos térmicos no biopolímero. Foi adaptado o “método linear de temperatura crescente” para avaliar mudanças na estrutura em condições não isotérmicas por decréscimo linear da temperatura à uma taxa constante. Esse modelo cinético não isotérmico foi baseado na equação da taxa clássica, a Equação de Arrhenius e os resultados encontrados de E_a foram de 132,0 kJ mol⁻¹ e 27,6 kJ mol⁻¹ para as faixas de temperatura de 90 a 62 °C e 50 a 20 °C, respectivamente.

No estudo da cinética de gelatinização de polímeros por resfriamento, a maior energia de ativação na faixa de temperatura mais alta pode refletir a maior barreira de energia entre os estados macromoleculares desagregados e agregados. Sob condições térmicas que favorecem agregações intermoleculares, como foi o caso de 50 °C no estudo de Lopes da Silva et al., (1995), o processo de desenvolvimento da estrutura foi energeticamente mais fácil, e a energia de ativação foi menor. Muitos géis de biopolímeros seguem o comportamento geral de polímero viscoelástico amorfo: uma diminuição dos parâmetros viscoelásticos com o aumento da temperatura. Esse comportamento é típico de géis de polissacarídeos, onde ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas são as interações de importância que estabilizam a rede de polímero. Conseqüentemente, para a maioria dos géis de biopolímeros, a ruptura das zonas de junção estabilizadas por interações termolábeis pode explicar a diminuição no módulo com o aumento da temperatura, além do aumento de flexibilidade da cadeia do polímero. A temperatura desempenha um papel crucial na formação e no rompimento das típicas ligações cruzadas encontradas em géis de biopolímeros. Energias de ativação associadas com a quebra das zonas de junção em géis de biopolímeros foram estimadas a partir da dependência com a temperatura de diferentes parâmetros reológicos.

Para proteínas e géis de polissacarídeos, as energias de ativação variam de 10 a 273 kJ/mol (RAO, 1999).

Conclui-se que os valores das energias de ativação obtidas para os géis de mandioquinha salsa se encontram no limite inferior da faixa indicada acima, o que poderia indicar que se tratam de zonas de junção de baixa energia.

Rossel et. al (2010) determinou a reologia de amido de arroz com diferentes misturas de hidrocolóides em ciclos sucessivos de aquecimento-resfriamento e a incorporação de hidrocolóides nas pastas de arroz de amido originou estruturas mais fracas com menos característica de gel do que o amido sozinho. O comportamento viscoelástico pode ser derivado da estrutura intermediária da rede que resultou a redução do número de zonas de junção do amido combinado com o envolvimento dos hidrocolóides.

Coutinho e Cabello (2005) caracterizaram reologicamente fécula de mandioca em diferentes temperaturas (40, 45, 50, 55 e 60 °C) nas concentrações de 6, 8 e 10 % observaram que o índice de consistência diminuiu com o aumento da temperatura e aumentou com o aumento da concentração de fécula. O mesmo aconteceu para o gel de mandioquinha salsa conforme observado na Tabela 5.4. Porém, os mesmos autores encontraram que em concentrações maiores a energia de ativação diminui.

Isso mostra que o fato da energia de ativação ser maior em maiores concentrações de gel de amido de mandioquinha salsa é um fato diferente quando comparado com outros géis de amido, o que talvez possa ser explicado que para esse gel quando eleva-se a concentração e a temperatura a barreira de energia a ser superada é maior.

Em suma, com base nos dados obtidos de viscosidade aparente, tixotropia e energia de ativação observou-se que a concentração não teve tanta influência quanto a temperatura no comportamento reológico dos géis.

A concentração influenciou na magnitude da viscosidade aparente, sendo maior em maiores concentrações (Figura 5.5). Houve maior tixotropia em concentrações menores e a energia de ativação aumentou com o aumento da concentração, no entanto, foram obtidos valores bem próximos entre si. Valores maiores de tensão de cisalhamento também foram maiores com o aumento da concentração e, como pode ser observado no ANEXO A - Figura A1, o comportamento foi idêntico para as três concentrações. Dessa forma, independentemente da concentração, o gel de mandioquinha salsa apresentou comportamento pseudoplástico.

As diferentes temperaturas apresentaram forte influência nos géis, havendo diminuição na viscosidade com o aumento da temperatura e vice-versa. Baixa tixotropia em

10 e 30 °C e elevada tixotropia nas temperaturas de 50 e 70 °C (ANEXO A – Figura A2). Embora no ramo alimentício a tixotropia não seja favorável para parâmetros sensoriais e desenvolvimento de novos produtos, para empresas petrolíferas, por exemplo, a tixotropia torna-se favorável em perfurações de poços e dimensionamento de bombas, já que um fluido tixotrópico possui uma viscosidade menor; sendo a viscosidade a resistência ao atrito interno do fluido, menor será a utilização de força.

5.3- CISALHAMENTO ESTADO OSCILATÓRIO

5.3.1- Avaliação da região de viscoelasticidade linear

Foram realizados testes iniciais em duplicata em várias faixas de deformação e diferentes valores de frequência para encontrar a região de viscoelasticidade linear. Em seguida, plotou-se o gráfico de G' (módulo de armazenamento) versus deformação (γ). Foi observado que em uma ampla faixa de deformação (0,001 a 0,4), os valores de G' permaneceram praticamente constantes, porém a partir do valor de 0,4 esses valores começaram a diminuir, indicando o final da faixa de viscoelasticidade linear.

As frequências avaliadas foram de 0,1 Hz (0,628 rad / s) e 1 Hz (6,28 rad /s) na faixa de deformação de 0,001 a 1000 s⁻¹ e tomou-se o valor de 0,05 ou 5% (Figura 5.7) como um valor seguro para garantir que todas as análises estariam no limite do comportamento viscoelástico linear.

Nicoletti e Telis (2009) avaliaram as propriedades viscoelásticas de uma suspensão de colágeno 10 % versus a deformação em diferentes frequências de oscilação (1, 10 e 100 rad/s) a 25 °C e constataram que para cada valor de frequência o módulo de armazenamento foi constante em uma deformação máxima de 0,005 ou 0,5 %.

Tanto varreduras de deformação e tensão são conhecidas por oferecer uma excelente base para a comparação da natureza viscoelástica de produtos alimentícios. Além de estabelecer parâmetros do intervalo viscoelástico linear da varredura de tensão, varreduras de deformação têm sido usadas para diferenciar géis fracos e fortes: géis fortes podem permanecer na região de viscoelasticidade linear em deformações superiores a géis fracos (STEFFE, 1996).

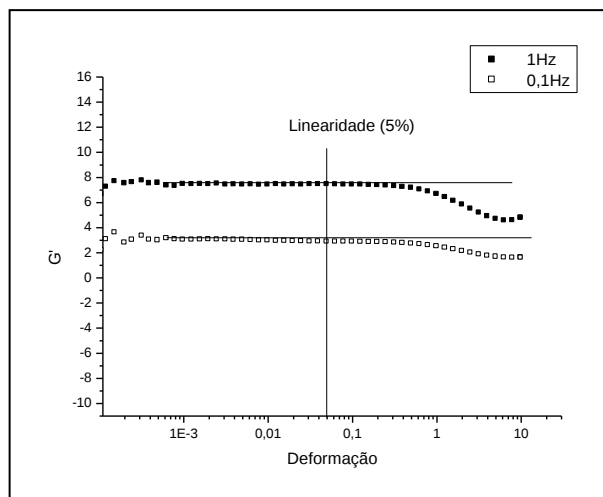


Figura 5.7: Região de viscoelasticidade linear em baixas deformações para frequências de 0,1 Hz e 1 Hz.

5.3.2- Varreduras de frequência

Todas as amostras apresentaram espectros mecânicos com G'' aumentando mais rapidamente com a frequência do que G' , o que pode ser observado na Figura 5.8, que mostra esse comportamento dos módulos, exceto para o gel com o amido de 10 % a 70 °C, em que G' e G'' foram aproximadamente constantes e G' foi maior que G'' ao longo de toda a faixa de frequência (Figura 5.8 (d)).

Géis de amido com 6 e 10 % em 10, 30 e 50 °C apresentaram os dois módulos proporcionais à frequência e G' similar a G'' até uma frequência crítica. As amostras com 2 % de amido em 10, 30, 50 e 70 °C foram menos dependentes da frequência e apresentaram $G' > G''$ até uma frequência crítica.

Essa frequência crítica foi associada com uma inversão da viscosidade complexa na dependência da frequência que, em primeiro lugar, diminuiu com o aumento da frequência e depois de um mínimo, começou a aumentar. Esse assunto será discutido com mais detalhes na seção 5.3.4.

Esta frequência crítica coincide com uma mudança de menor a maior inclinação das curvas com o aumento da temperatura e diminuição da concentração, embora o efeito de concentração seja muito mais pronunciado do que o de temperatura.

Os parâmetros viscoelásticos resultantes mostraram que géis de amido de mandioquinha salsa apresentam comportamento viscoelástico diferente dos amidos comuns e mais conhecidos. Esse comportamento incomum pode ser de interesse para aplicações específicas nas indústrias alimentícias e farmacêuticas.

Segundo Steffe (1996), Chamberlain 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. À diferença de um gel verdadeiro, um gel fraco em altas deformações (ensaios estacionários), escoou, mas um gel verdadeiro sofre ruptura (IKEDA; NISHINARI, 2001).

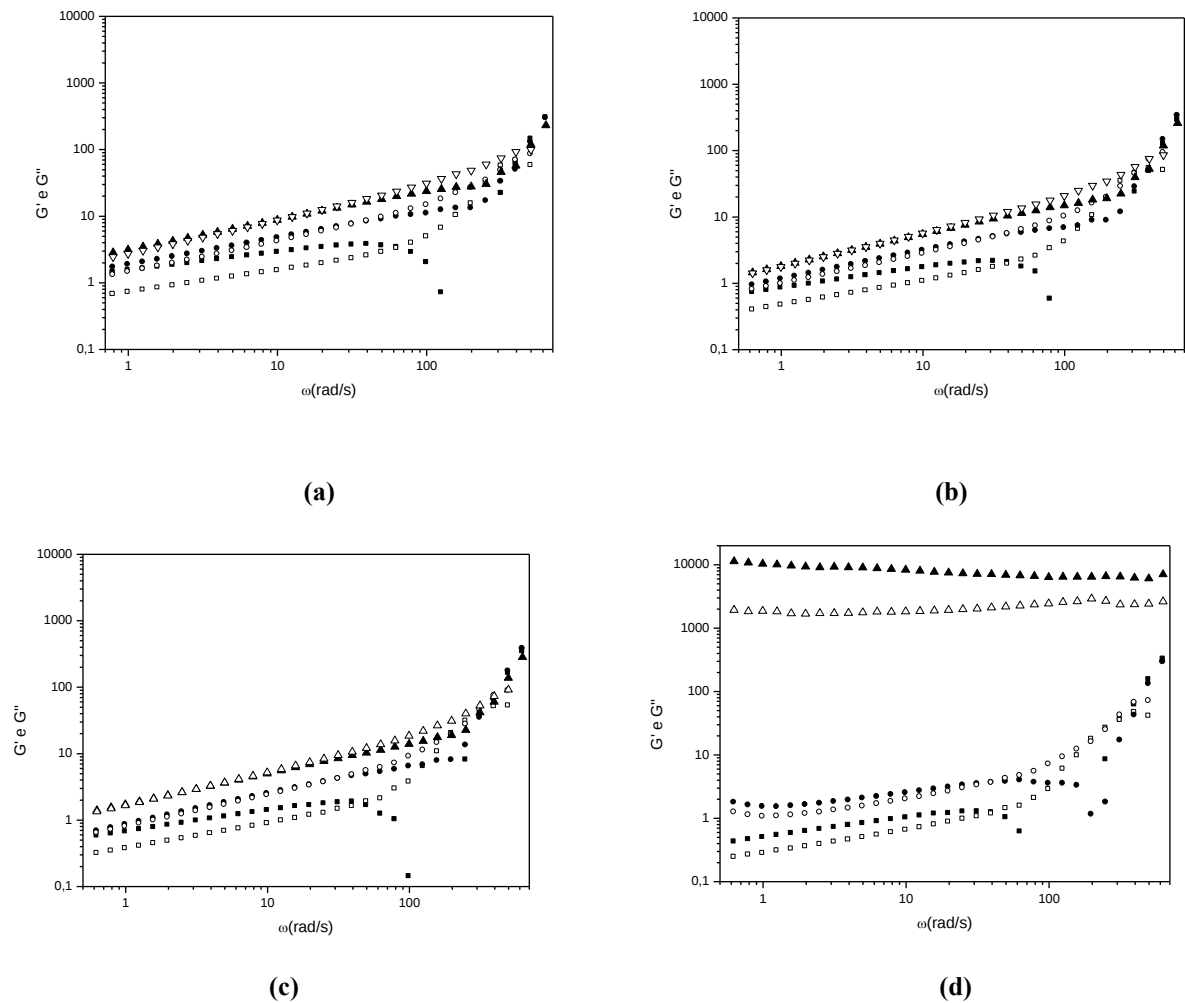


Figura 5.8: Módulos de armazenamento, G' (símbolos fechados), e módulo de dissipação, G'' (símbolos abertos), para géis de amido de mandioca salsa nas concentrações 2 % ($\blacksquare, \square$), 6 % ($\bullet, \circ$) e 10 % ($\blacktriangle, \triangle$) a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C.

Por essas informações pode-se considerar que o gel de amido de mandioca salsa na concentração de 10 % e 70 °C é um gel elástico, pois não houve variação com a frequência. Na concentração de 2 % nas temperaturas de 10, 30, 50, e 70 °C apresentaram um comportamento de gel fraco, já que os valores de G' foram maiores que G'' e dependeram da frequência. No entanto, exceto para 10 % a 70 °C houve cruzamento de G'' com G' de forma

que G'' excede G' em todas as concentrações e temperaturas estudadas. E para as outras concentrações e temperaturas os resultados foram similares, apresentando uma frequência crítica em torno de 50 rad s^{-1} .

Esses resultados podem ser comparados com o gráfico das três zonas de comportamentos de fluidos viscoelásticos. De acordo com a grandeza relativa de G' e G'' um gráfico logarítmico de G' e G'' em função da frequência é composto por três zonas: terminal, platô e zona de transição (Figura 5.9). Para polímeros convencionais com cadeias moleculares flexíveis, tal comportamento surge a partir da influência da massa molar dos polímeros ou de interações entre as macromoléculas. Essas interações são interpretadas em termos de uma rede de entrelaçamento e dois conjuntos de tempo de relaxação: de curta distância (interações entre partes da própria macromolécula) e de longa distância (interações entre macromoléculas adjacentes). A relaxação das interações de longa distância ocorre na escala de tempo da zona terminal, enquanto a relaxação das interações de curta distância ocorre na escala de tempo da zona de transição. Portanto, a transição da zona terminal para a zona de platô aparece em frequências mais baixas na medida em que a massa molar do polímero aumenta, devido ao maior número de interações. Da mesma forma, a diminuição da temperatura leva aos mesmos efeitos: o deslocamento da zona terminal para a zona de platô se move para baixas frequências como resultado de uma maior afinidade das cadeias poliméricas devido ao entrelaçamento (HSIEH et al., 1999).

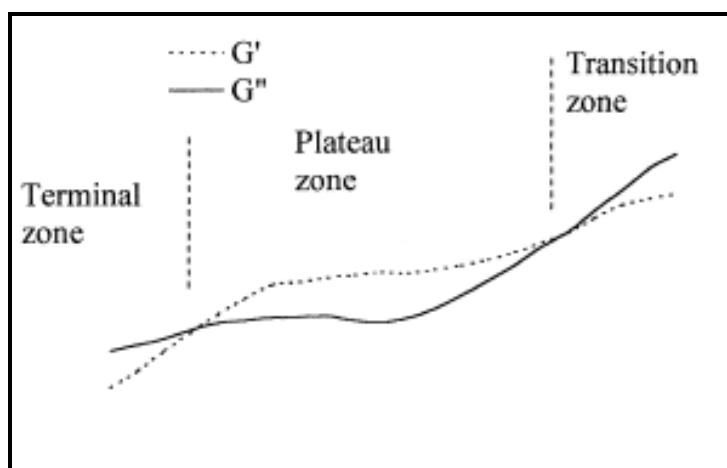


Figura 5.9: Ilustração das três zonas do comportamento de fluidos viscoelásticos (HSIEH et al., 1999).

Com base nos resultados pode-se observar que em todas as temperaturas na concentração de 2 %, G' foi maior que G'' , indicando que houve a transição da zona de platô para a zona de transição, no entanto foi pequena e pouco definida. Observou-se também que

na menor temperatura (10 °C) os valores de G' foram maiores, mostrando haver maior entrelaçamento da estrutura do gel, tornando-o mais resistente (Figura 5.8). No entanto, a uma frequência aproximada de 50 rad s^{-1} observa-se que G'' excede G' indicando estar na zona de transição e o gel passa ter comportamento viscoso. Por esse fato o gel na concentração de 2 % se comporta melhor em baixas frequências.

Na concentração de 10 % a 70 °C em que G' e G'' foram aproximadamente constantes e G' foi maior que G'' ao longo de toda faixa de frequência, esse gel está na zona de platô e pode-se considerar que esse é o melhor gel em comparação às outras concentrações, pois quanto maior essa região de platô, maior é a faixa de frequência de trabalho e quanto menores os valores de frequência maior é a resistência do gel, pois em baixas frequências o fluido tem tempo de recuperar sua estrutura original. Ou seja, a elevação da concentração, mas principalmente, o aquecimento do gel na temperatura de 70 °C potencializou esse gel, melhorando sua estrutura e resistência.

Nicoletti e Telis (2009) observaram que o aumento da concentração de colágeno em suspensões aquosas a 20 °C causou o aumento da extensão da zona de platô e a frequência correspondente ao início da zona de transição mudou para valores mais elevados. Observaram também que as suspensões de colágeno com a mesma concentração após o aquecimento/resfriamento apresentaram uma maior zona de platô e a mudança da zona de platô para zona de transição mudou-se para frequências mais altas em comparação com amostras não submetidas a este tratamento térmico.

Para as concentrações de 6 % nas temperaturas de 10, 30, 50 e 70 °C e 10 % nas temperaturas de 10, 30, 50 °C os dois módulos foram proporcionais à frequência e, ao contrário do que se esperava para as concentrações maiores, G'' foi maior que G' em todos os experimentos em frequências muito baixas, não apresentando comportamento esperado da zona de platô. Foi observado também que, a partir de uma determinada frequência, G'' excede G' , o que leva a crer que para essas concentrações a suspensão não se comporta como gel e não chega a formar um gel, indicando ter uma estrutura muito fraca.

Segundo GReo (Grupo Reologia PUC, 2010), em varreduras de frequência feitas com um material conhecido como silly putty, obtidas com geometria de placas paralelas, observou-se que em baixas frequências G'' excede G' , o que indica que o material é predominantemente viscoso, ou seja, escoar. Em frequência crítica aproximadamente $\omega_c = 3 \text{ Hz}$ esse comportamento é alterado, isto é, para frequências maiores que ω_c o módulo elástico G' excede G'' e o material torna-se predominantemente elástico.

5.3.3 - Ângulo de fase

Analisando o ângulo de fase (δ) com base na Figura 3.9, foi observado que na concentração de 2 % e temperaturas de 10, 30 e 50 °C (Figura 5.10 (a), (b) e (c)) os valores de $\tan \delta$ ficaram em torno de 0,5, indicando comportamento de solução concentrada. Na temperatura de 70 °C os valores estiveram em torno de 1,7 indicando comportamento de fluido (Figura 5.10 (d)). Esse comportamento coincide com o cisalhamento em estado estacionário onde a tixotropia é maior na concentração de 2 % e 70 °C.

Na concentração de 6 % em altas frequências foram observados valores de δ maiores que 1, mostrando comportamento contrário da Figura 3.9, pois em altas frequências seria esperado um valor de δ menor, exceto para fluidos Newtonianos e sólidos Hookeanos, onde os valores de δ são constantes. A partir da frequência de 50 rad.s^{-1} nas temperaturas de 10 e 30 e 70 °C, o ângulo de fase ficou em torno de 0,7 e 0,8, porém para a temperatura de 50 °C aproximou-se de 1 com valores iguais a 0,93, ambos apresentando o comportamento de solução concentrada (Figura 5.10).

Para a concentração de 10 % nas temperaturas de 10, 30 e 50 °C os valores do ângulo de fase ficaram em torno de 1,3 indicando comportamento de solução diluída (Figura 5.10 (a), (b) e (c)), porém para a temperatura de 70 °C o valor caiu bruscamente para 0,2, indicando comportamento de solução concentrada (Figura 5.10 (d)).

Esse comportamento foi inesperado, pois em menores concentrações esperava-se um comportamento fluido (solução diluída) e em maiores concentrações comportamento de gel. Esse comportamento também é observado quando se avalia os valores de G' e G'' . Já que para a concentração de 10 % os valores de G'' também são maiores que G' , isso indica que a suspensão avaliada tem um módulo de dissipação alto, onde sua estrutura não é recuperada, apresentando comportamento viscoso mais acentuado. No entanto, a temperatura é um fator de grande importância, pois quando se eleva a temperatura (70 °C) para essa concentração o comportamento tende a ser de um gel.

O inverso acontece com a concentração de 2 %, G' é maior que G'' e de fato esse é um comportamento de gel, indicando que a capacidade dessa suspensão armazenar sua estrutura original é maior do que sua dissipação, elasticidade mais acentuada. Porém, a temperatura também é de forte influência para essa concentração, pois mais uma vez na temperatura de 70 °C o comportamento muda e dessa vez tende para um fluido.

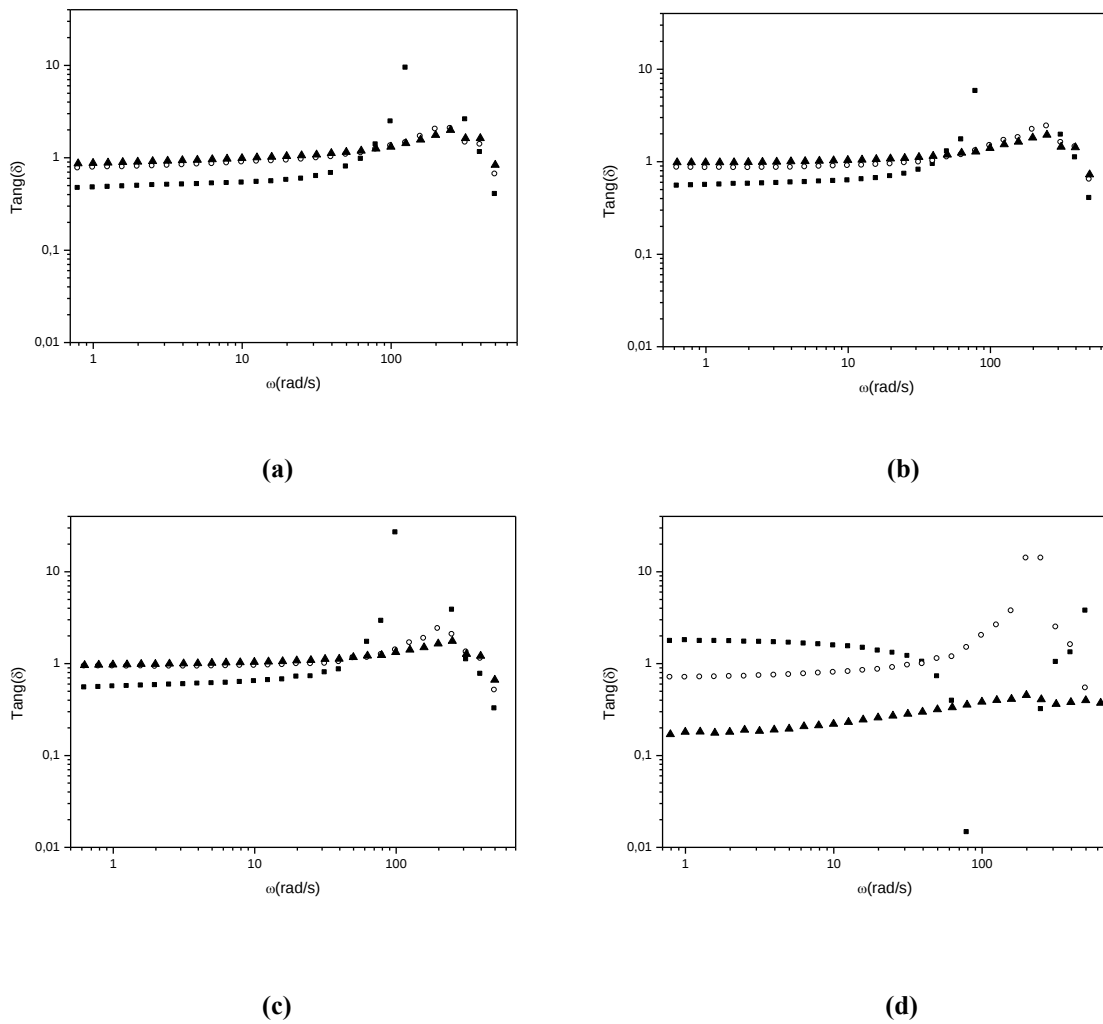


Figura 5.10: Tangente do ângulo de fase (δ) para géis nas concentrações 2 (■), 6 (○) e 10 % (▲) a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C.

A influência da temperatura é comprovada quando se compara com os valores de energia de ativação calculada no cisalhamento em estado estacionário e principalmente em maiores concentrações. Esses valores obtidos no cisalhamento em estado oscilatório tornam-se contraditórios quando se observa os valores de K e n determinados no estudo do comportamento das amostras em cisalhamento em estado estacionário, pois os mesmos indicaram comportamento fluido para menores concentrações e comportamento similar a um gel para maiores concentrações. Isso indica que algum dos parâmetros adotados no cisalhamento em estado oscilatório foi de grande influência no comportamento dos géis.

De acordo com alguns autores a frequência máxima aplicada pode ser considerada um fator de influência nos parâmetros viscoelásticos.

Matsuguma (2006) avaliou o efeito da frequência em G' e G'' em amido de mandioquinha salsa Amarela de Carandaí e Senador Amaral nativo e modificado por

oxidação em frequência máxima de 10 Hz (62,83 rad/s). O comportamento destas pastas de amido mostrou um comportamento típico para um gel de polissacarídeo. O módulo elástico (G') foi muito maior do que o módulo viscoso (G'') durante a faixa de frequência testada, onde ocorre uma resposta típica de um sólido. Ambos os módulos são independentes da frequência de oscilação, como esperado para uma rede elástica.

Lopes (2006) realizou a caracterização reológica de sistemas mistos amido modificado/proteínas do soro de leite para aplicações em adesivos comerciais por meio de cisalhamento oscilatório na temperatura de 25 °C em função da frequência na faixa de 0,0628 a 62,83 rad.s⁻¹ e a amplitude de deformação foi fixada em 1 %. A variação dos módulos G' e G'' na faixa de frequência utilizada mostrou que os espectros são característicos de soluções macromoleculares, com G'' maior do que G' em toda a faixa de frequência utilizada (CLARK, 1987). A $\tan \delta$ apresentou valores na faixa de 1,4 - 1,9), ou seja, a componente viscosa foi superior à elástica.

Rossel et al. (2010) determinaram a reologia de amido de arroz com diferentes misturas de hidrocolóides em ciclos sucessivos de aquecimento-resfriamento com varreduras de frequência de 0,1 – 10 Hz em uma tensão constante de 0,5 Pa a 65 °C. Os resultados sugeriram que a formação de rede de uma estrutura composta dependeram de altas frequências.

5.3.4- Viscosidade aparente (η_{ap}) e viscosidade complexa (η^*)

Foram construídos gráficos com o intuito de testar a relação de Cox-Merz. Essa relação é usada para comparar dados de viscosidade aparente e viscosidade complexa versus frequência (ω) ou taxa de deformação ($\dot{\gamma}$). Materiais que obedecem à teoria de Cox-Merz apresentam uma equivalência entre os valores de viscosidade aparente a uma determinada taxa de deformação (em 1/s) e os valores de viscosidade complexa na mesma faixa de frequências. Dessa forma foram utilizados os dados de viscosidade aparente do cisalhamento constante na taxa de deformação de 631 a 1 s⁻¹ e dados da viscosidade complexa do cisalhamento oscilatório na frequência de 628,3 a 0,9958 rad s⁻¹. O comportamento das viscosidades obtidas foi similar quando plotou-se versus frequência ou taxa de deformação (Figuras 5.11). Porém a similaridade entre as viscosidades nas concentrações estudadas aconteceu somente até uma frequência máxima.

A concentração teve forte efeito sobre as viscosidades aparente e complexa, como era de se esperar, e como foi discutido e observado na Figura 5.5, em maiores

concentrações a viscosidade aparente foi maior, mas decresceu com o aumento da frequência. A viscosidade complexa também apresentou decréscimo inicial com o aumento da frequência, mas quando chegou a uma frequência crítica em todas as temperaturas e concentrações, passou a aumentar, esse comportamento foi mais acentuado na concentração de 2 % a 70 °C.

Analisando os resultados obtidos de G' e G'' e ângulos de fase pode-se dizer que o fator que teve grande influência nas amostras foi a frequência aplicada, pois acredita-se que como chegou a valores altos (628,3 rad/s) acabou-se perdendo a sensibilidade das amostras nesses valores.

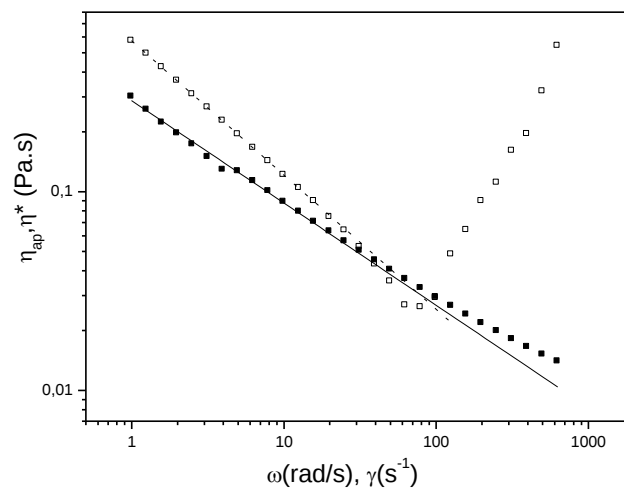


Figura 5.11: Viscosidade aparente (η_{ap}) e viscosidade complexa (η^*) versus taxa de deformação e frequência do gel na concentração de 2 % a 70 °C.

Cox e Merz (1958) observaram que a viscosidade complexa é praticamente igual à viscosidade aparente quando a taxa de deformação e a frequência são iguais. A relação empírica agora referida como “Cox-Merz” pode ser usada para materiais que são mais facilmente testados sob condições oscilatórias em vez de condições de cisalhamento em estado estacionário (STEFFE, 1996).

A relação de Cox-Merz (Equação 5.2 e 5.3) foi ajustada em todas as curvas de viscosidade.

$$\eta^* = A\omega^B \quad (5.2)$$

$$\eta_{ap} = A\dot{\gamma}^B \quad (5.3)$$

onde A : coeficiente linear

B : coeficiente angular

A Tabela 5.6 apresenta os valores de A, B e R^2 dos ajustes feitos para a η_{ap} e η^* . Analisando os resultados de R^2 observa-se que a Equação de Cox-Merz ajustou-se bem aos resultados, com $R^2 \geq 0,98$ para as duas viscosidades. Para as concentrações de 2 % observou-se que os valores de A e B foram muito próximos. Ao contrário das concentrações de 6 e 10 % que diferiram, mas apresentaram a mesma tendência, isto é, decresceram com o aumento da temperatura. Exceto na concentração de 10 % e temperatura de 70 °C que mostram que o comportamento se inverte nesse caso, onde A da viscosidade aparente decresce e A da viscosidade complexa aumenta em muitas vezes. O coeficiente B de η^* também apresentou um maior valor nessa condição, indicando uma maior inclinação da reta, e η^* foi superior a η_{ap} como foi observado. No entanto B apresentou valores negativos para todas as condições, que representa o decréscimo da reta, isso está relacionado com o aumento da frequência que faz com que a viscosidade decresça.

Rao & Tattiyakul (1999) analisaram dispersão de amido de tapioca a 4 % e obtiveram valores de A de 18,32 e 8,36; B de -0,74 e -0,73 para viscosidade complexa e viscosidade aparente respectivamente. Isso indica que os valores do gel de amido de mandioca salsa apresentaram comportamento semelhante e que as Equações 5.2 e 5.3 se ajustam bem ao gel nas diferentes concentrações e temperaturas.

Quando analisamos a concentração de 2 % nas temperaturas de 10 °C e 70 °C, os valores de η^* excederam η_{ap} em baixas frequências (Figura 5.13 (a), 5.13 (d)), e na temperatura de 30 e 50 °C foram praticamente iguais em baixas frequências indicando obedecer a regra de Cox-Merz (Figura 5.13 (b), 5.13 (c)).

Tabela 5.6: Valores do ajuste da relação de Cox-Merz para as diferentes concentrações e temperaturas.

Concentração 2%						
Temp (°C)	η_{ap}			η^*		
	A	B	R²	A	B	R²
10	1,21693	-0,5456	0,99952	1,69488	-0,7188	0,99989
30	0,90372	-0,5531	0,9994	0,97264	-0,6818	0,99952
50	0,78346	-0,5866	0,99899	0,76928	-0,6685	0,99939
70	0,28675	-0,5147	0,99622	0,57396	-0,6757	0,99844
Concentração 6%						
Temp (°C)	η_{ap}			η^*		
	A	B	R²	A	B	R²
10	13,2679	-0,6214	0,99923	2,34255	-0,5684	0,99973
30	9,83614	-0,6053	0,99923	1,51329	-0,5555	0,99995
50	7,86206	-0,6189	0,999	1,1655	-0,5285	0,99986
70	3,03265	-0,5619	0,99969	1,77911	-0,7656	0,9963
Concentração 10%						
Temp (°C)	η_{ap}			η^*		
	A	B	R²	A	B	R²
10	37,4942	-0,5926	0,99968	4,12213	-0,5148	0,99745
30	27,1417	-0,6116	0,99935	2,50882	-0,4874	0,9888
50	21,3358	-0,6377	0,99876	2,3483	-0,4946	0,98164
70	8,7248	-0,5719	0,99949	10458,4	-1,1049	0,99972

Para a concentração de 6 %, em todas as temperaturas, as viscosidades apresentaram comportamentos praticamente iguais: foram maiores em baixas frequências e decresceram em altas frequências (Figura 5.14).

Quando observamos a concentração de 10 % na temperatura de 10 °C e 50 °C, por serem temperaturas baixas e altas, respectivamente, as viscosidades não variaram tanto e apresentaram valores muito semelhantes (Figura 5.15 (a) e 5.15 (c)). A viscosidade complexa apresentou leve tendência a aumentar em uma frequência crítica, porém mesmo apresentando valores maiores de viscosidade, assim como na concentração de 6 % aumentou pouco em comparação a concentração de 2 %.

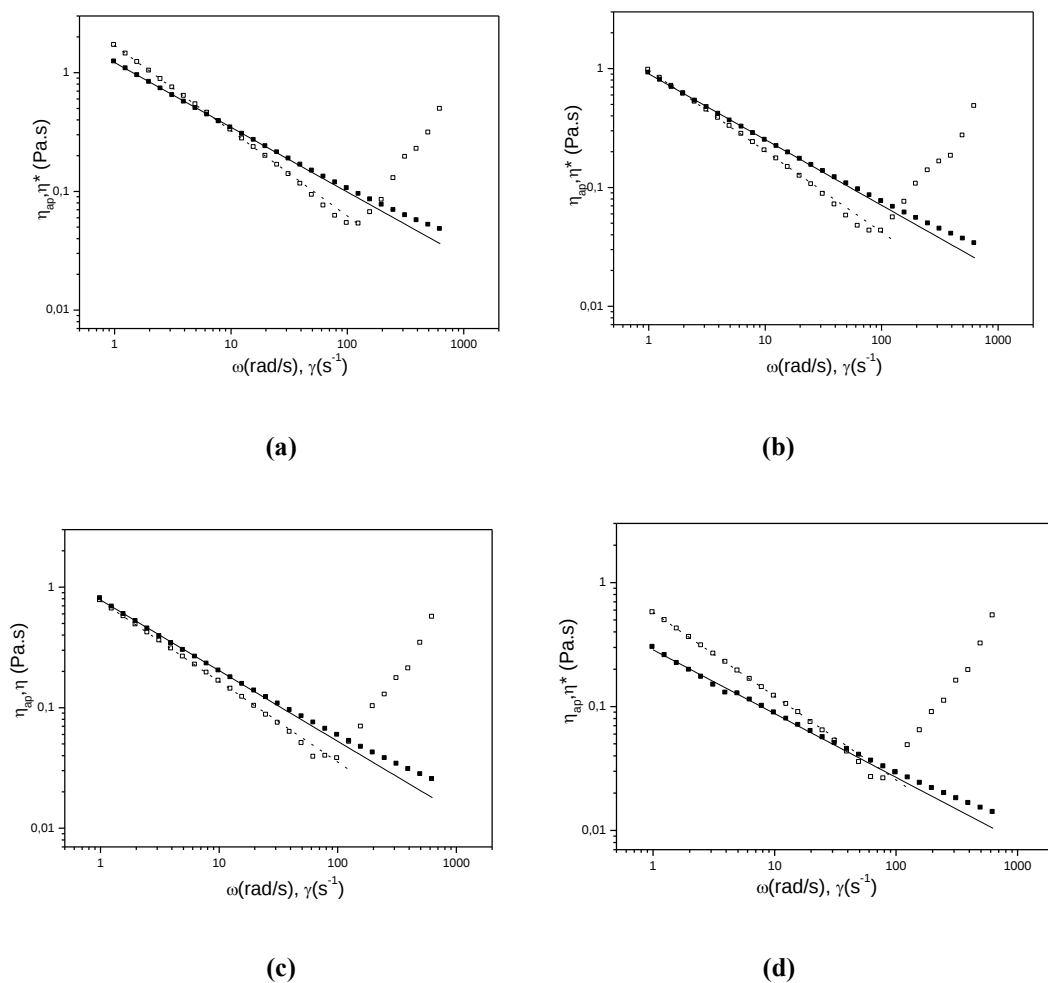


Figura 5.12: Viscosidade aparente (η_{ap} , —, ■) e viscosidade complexa (η^* , ----, □) do gel de amido de mandioca salsa na concentração de 2 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C.

Esse comportamento foi inesperado, pois se esperava que em altas concentrações a viscosidade complexa fosse maior, no entanto o inverso aconteceu, o que leva a crer que está relacionado com a estrutura do gel e a quantidade de água disponível para a interação das moléculas, que é refletido diretamente na viscosidade do gel.

Segundo SINGH et al. (2003), quando as moléculas de amido são aquecidas em excesso de água, a estrutura cristalina é rompida, e as moléculas de água formam pontes de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxila, o que causa um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo. Esse poder de inchamento e solubilidade varia de acordo com a fonte do amido, fornecendo evidências da interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos. A extensão destas interações é influenciada pela proporção amilose: amilopectina e pelas características dessas moléculas (distribuição e peso molecular, grau e comprimento de ramificações e conformação).

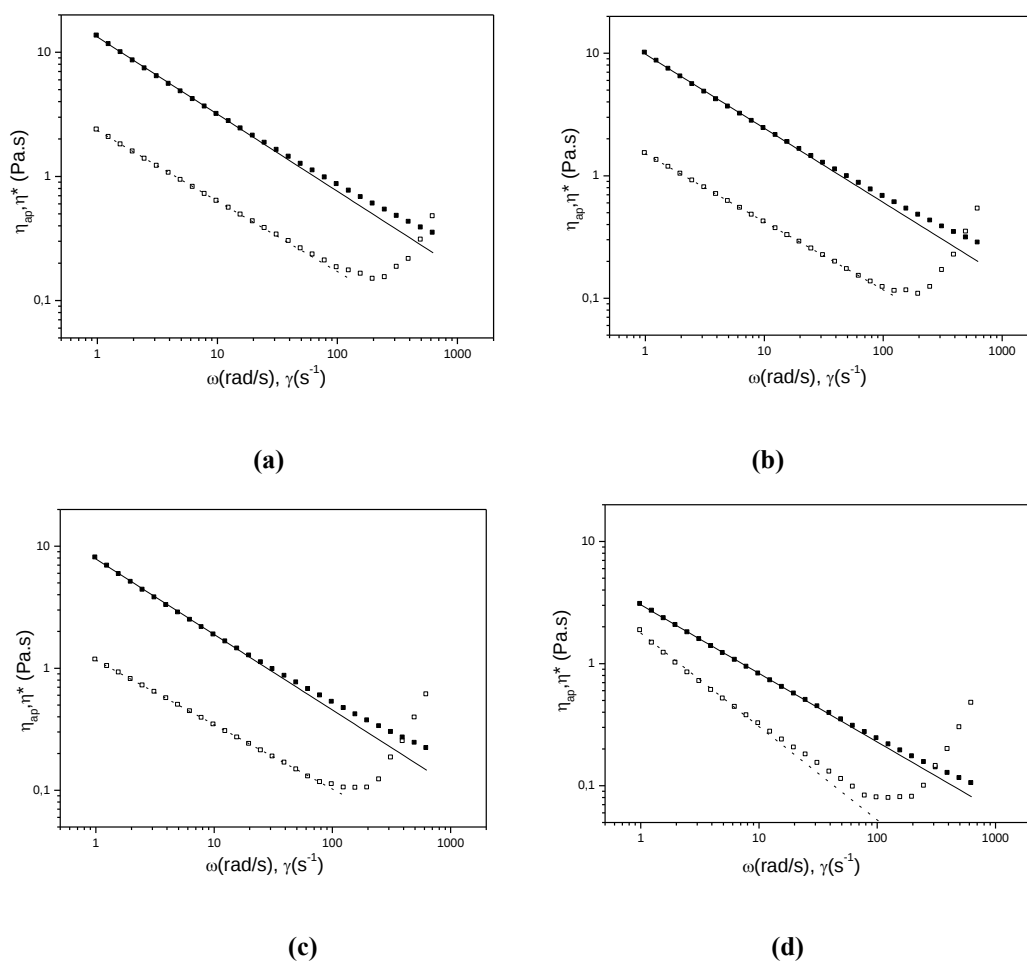


Figura 5.13: Viscosidade aparente (η_{ap} , —, ■) e viscosidade complexa (η^* , ----, □) do gel de amido de mandioca na concentração de 6 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70°C.

A fração amorfa, portanto, controla a variação de volume do grânulo devido à sua capacidade de absorver e liberar água dos grânulos de amido nativo (GALLANT et al. 1997).

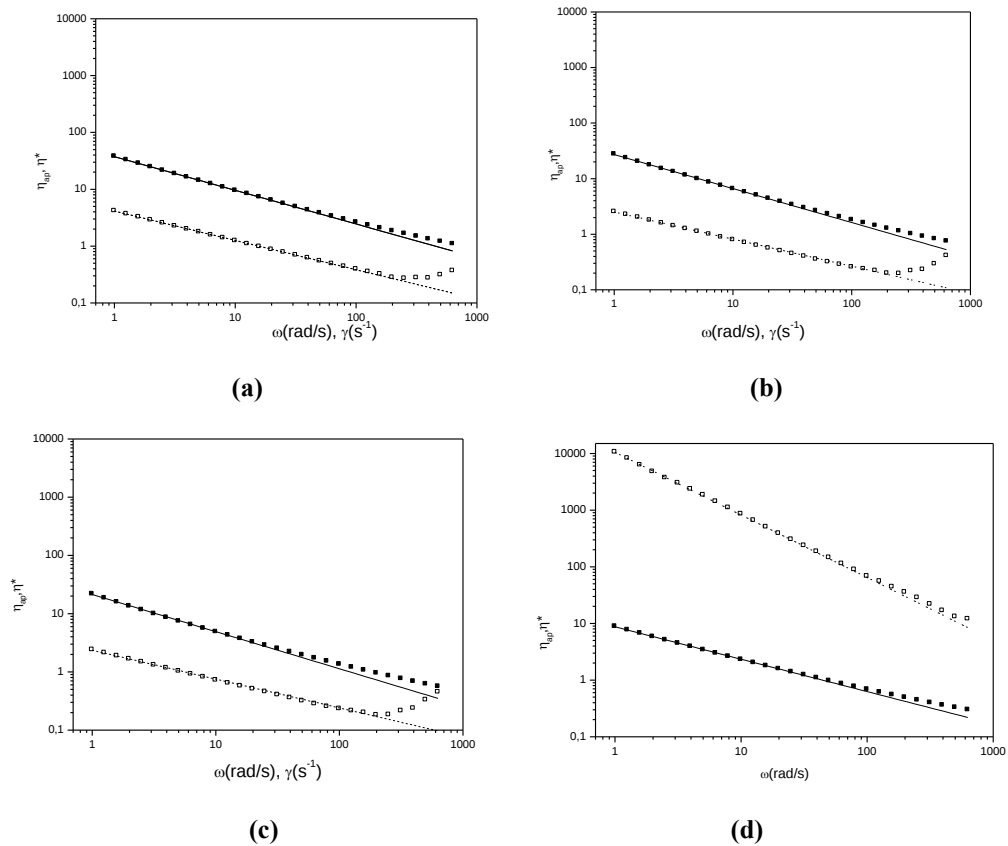


Figura 5.14: Viscosidade aparente (η_{ap} , —, ■) e viscosidade complexa (η^* , ----, □) do gel de amido de mandioca salsa na concentração de 10 % a (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C.

Segundo RAO (1999) para a dispersão de 4 % de amido de mandioca aquecido a 70 °C por 5 min., os valores de η_{ap} diminuíram com a taxa de deformação, mas os de η^* aumentaram com a frequência após um decréscimo inicial. A frequência crítica (ω_c) em que a transição ocorreu foi cerca de 100 rad. s⁻¹. Em comparação com os valores de taxa de deformação crítica ($\dot{\gamma}_c$), para comportamento de fluxo pseudoplástico e dilatante de dispersões 2,6% de amido de tapioca e feijão caupi (OKECHUKWU e RAO, 1996), o valor de $\omega_c = 100$ rad s⁻¹ é pequeno. É possível que os dados de η_{ap} versus taxa de deformação da dispersão de 4%, tinham uma taxa de deformação crítica muito elevada a uma certa taxa de deformação.

Para a concentração de 10 % e 70 °C os valores das viscosidades complexa e aparente mudaram completamente (Figura 5.15 (d)), sendo a curva da η^* superior à da η_{ap} . Nota-se que o comportamento de ambas as viscosidades é o mesmo, decrescem com o aumento da frequência indicando dependência da mesma, porém $\eta^* > \eta_{ap}$ em toda faixa de frequência, não havendo um aumento da viscosidade complexa após uma frequência crítica, sendo que até então o inverso ocorria. Isso leva crer que em maiores concentrações (>10 %) e temperaturas elevadas (>70 °C) o comportamento reológico do gel muda drasticamente.

Nicoletti e Telis (2009) observaram que a viscosidade complexa apresentou maior dependência da frequência em concentrações mais elevadas de colágeno e após processo de aquecimento/resfriamento, o que é típico de um material estruturado. Uma exceção foi a suspensão de colágeno 4 % antes do aquecimento, que apresentou menor variação com a frequência e um patamar de baixa viscosidade, que é típico de soluções diluídas que apresentam uma perda de estrutura nessas condições.

O gel de amido de mandioquinha salsa apresentou comportamento semelhante ao estudado por Nicoletti e Telis (2009), apresentando dependência da frequência nas concentrações estudadas. Assim, somente a concentração de 2 % nas temperaturas de 30 e 50 °C obedeceram à regra de Cox-Merz, pois foram as únicas que apresentaram $\eta^* = \eta_{ap}$ em determinados valores de ω e $\dot{\gamma}$. Além disso, os géis apresentaram comportamento diferente de outros amidos, pois para a maioria das amostras avaliadas, as curvas de η_{ap} foram superiores às de η^* , o que não era esperado. Exceto na concentração de 10 % e 70 °C, condições em que o comportamento foi igual ao de um material estruturado.

5.3.5 – Temperatura de Gelatinização

Suspensões de amido de 2 a 10 % foram aquecidas no reômetro em uma taxa de 0,5 °C/min e frequência de 0,1 Hz. Em seguida, os valores de G' e G'' foram determinados em função da temperatura e assim pode-se determinar a temperatura de gelatinização para as diversas concentrações.

A Figura 5.16 indica o processo de gelatinização das três concentrações de amido, onde G' e G'' apresentam pequeno distanciamento entre si; no entanto, conforme se eleva a temperatura, G'' aumenta até o momento em que $G' = G''$, indicando que a gelatinização se inicia, havendo formação de gel.

Para a concentração de 2 %, no início da rampa de temperatura G'' foi maior que G' , mas após atingir a temperatura em torno de 60,5 °C, G'' foi menor que G' , indicando o início da gelatinização alcançando um pico máximo na temperatura de 65°C e permaneceu constante com a elevação da temperatura (90 °C). Na concentração de 6 % inicialmente $G' > G''$; com a elevação da temperatura, por volta de 59,5 °C, G' aumentou progressivamente alcançando um pico máximo na temperatura de 65°C e depois caiu levemente durante o ciclo de aquecimento. Para a concentração de 10 %, no início $G' = G''$ com o aquecimento G'

excede G'' na temperatura de 59,5 °C, apresentando aumento progressivo e mais uma vez como nas concentrações anteriores apresentou um pico máximo na temperatura de 65°C e depois como em 6 % caiu levemente durante o ciclo de aquecimento.

A gelatinização induz ao aumento da viscosidade em consequência de alterações estruturais tais como o inchamento irreversível dos grânulos de amido, fusão de micro-cristais e extração de componentes do amido, principalmente a amilose. Quando o máximo inchamento é alcançado, os grânulos começam a se romper, o que leva a uma diminuição da viscosidade. Dependendo do tipo e concentração de amido, a estrutura final pode ser a de uma solução espessa ou de um gel (MATSUGUMA et al., 2009; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

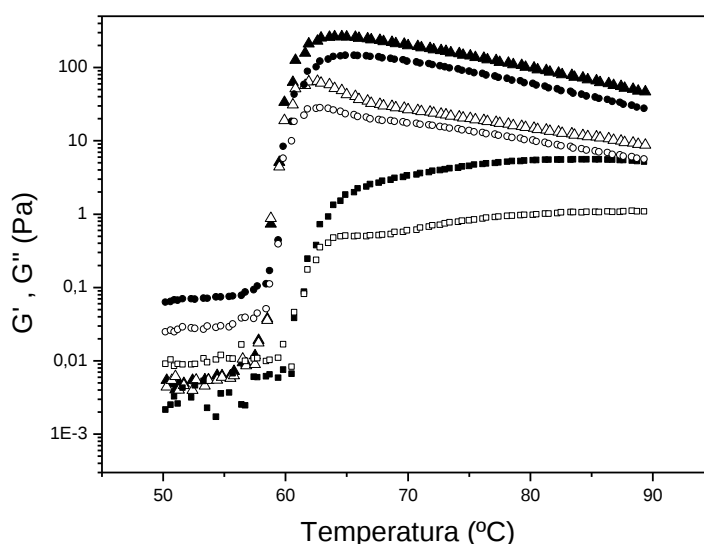


Figura 5.15: Determinação da temperatura de gelatinização para G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos) nas concentrações de 2 (■, □), 6 (●, ○) e 10 % (▲, △).

Os cruzamentos de G' e G'' ocorreram praticamente na mesma temperatura (60,0 °C). Esta temperatura está na faixa observada por outros autores que aplicaram outras metodologias.

Teyssandier et. al (2011) avaliaram a transição sol-gel do amido de trigo variando temperaturas de 60 a 90 °C e observaram que a tendência das curvas de G' e G'' foram semelhantes para todas as temperaturas. No entanto, constataram que o processo de gelificação a 60 °C para atingir a região de planalto dos módulos leva em torno de 16 minutos enquanto que a 90 °C são necessários apenas 30 segundos.

5.3.6 – Cinética de Gelatinização

Para avaliar a cinética de gelatinização foram feitas varreduras de tempo e G' e G'' foram avaliados em função do tempo entre 20 a 1795 segundos (30 minutos) nas diferentes temperaturas.

Observou-se que a gelatinização aumentou proporcionalmente com o aumento da concentração e elevação da temperatura.

Para a concentração de 2 % na temperatura de 59 °C não foi verificada gelatinização (Figura 5.17), porém, a partir de 59,5 a 60,5 °C o distanciamento entre G' e G'' foi gradual, indicando o início da gelatinização (Figuras 5.18, 5.19 e 5.20). A partir de 61 °C houve um maior distanciamento entre G' e G'' , o que indica uma maior gelatinização (Figura 5.21). Em todas as temperaturas desta concentração, as curvas de G' e G'' aumentaram com o aumento do tempo, ou seja, o tempo que a pasta é submetida a uma determinada temperatura influenciou na qualidade do gel de forma positiva, pois neste caso quanto maior o tempo mais os grânulos gelatinizaram sem que houvesse rompimento.

As concentrações de 6 e 10 % tiveram um comportamento parecido, apresentando início da gelatinização em 59,5 °C (Figura 5.18), o que pode estar relacionado justamente à quantidade de grânulos e água disponíveis; havendo maior número de grânulos, G' é maior e havendo pouca água, G'' é menor, dessa forma a disputa por água é maior onde parte dos grânulos gelatinizam e parte não consegue por falta de solvente. Os módulos de armazenamento e dissipação apresentaram um aumento, mas após determinado tempo apresentaram tendência para uma leve queda em todas as temperaturas (Figuras 5.18 a 5.21), com exceção de 59 °C (Figura 5.17). Resultados similares foram obtidos por Singh et al (2006) quando estudaram a cinética de gelatinização de pasta de amido de milho por reologia e G' e G'' de todos os amidos de milho aumentaram durante o aquecimento a um máximo, seguido por uma queda.

Teyssandier et. al (2011) avaliaram a cinética de gelatinização do amido de trigo e concluíram que o processo de gelificação é diretamente influenciado pela fração de volume de grânulos. Como esperado, a transição sol-gel aparece mais cedo, quando a fração de volume aumenta. Platôs dos módulos de armazenamento e dissipação são alcançados mais rapidamente e são maiores quando a fração de volume de grânulos aumenta.

A energia requerida para a ruptura da ordem molecular difere entre os grânulos de amido da mesma fonte botânica e então a gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura. Segundo Gough e Pybus (1971), quando o amido é aquecido em água, a

gelatinização ocorre a temperaturas acima de 60 °C e em um intervalo de 0,5 a 1,5 °C para cada grânulo. Rickard et al. (1991) complementam que, como os grânulos não têm exatamente a mesma temperatura de gelatinização, em uma população de grânulos naturais a transição ocorre em um intervalo de 5 a 15 °C. A faixa de temperatura de gelatinização do amido é uma característica do genótipo da planta na qual o amido é sintetizado e é afetada pelas condições do meio, especialmente a temperatura durante o desenvolvimento do grânulo (ELLIS et al., 1998).

Segundo Rocha (2007), durante a gelatinização o amido incha, aumentando seu tamanho inicial em muitas vezes. A temperatura final de gelatinização do amido de mandioquinha salsa Amarela de Carandaí encontrada por este autor está em torno de 64,21°C. E de acordo com o perfil viscoamilográfico dos amidos de mandioquinha salsa, na temperatura de 90 °C tem-se a garantia de que todos os grânulos gelatinizaram por completo.

No anexo B é possível analisar a cinética de gelatinização do amido de mandioquinha salsa para as temperaturas de 62, 63 e 64 °C.

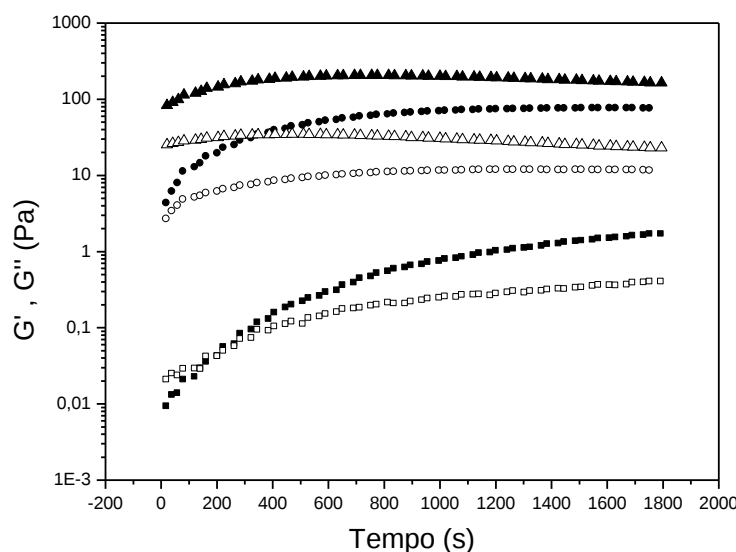


Figura 5.16: Cinética de gelatinização a 59 °C nas concentrações de 2 (■,□), 6 (●,○) e 10 % (▲,Δ), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).

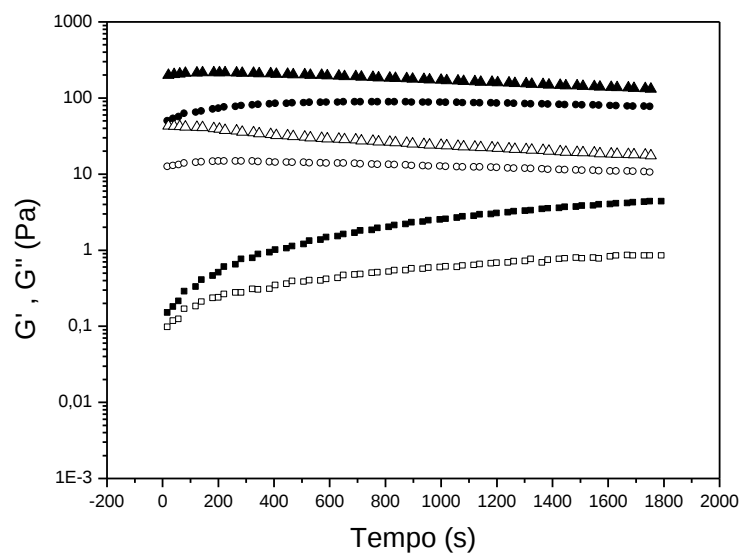


Figura 5.17: Cinética de gelatinização a 59,5 °C nas concentrações de 2 (■,□), 6 (●,○) e 10 % (▲,Δ), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).

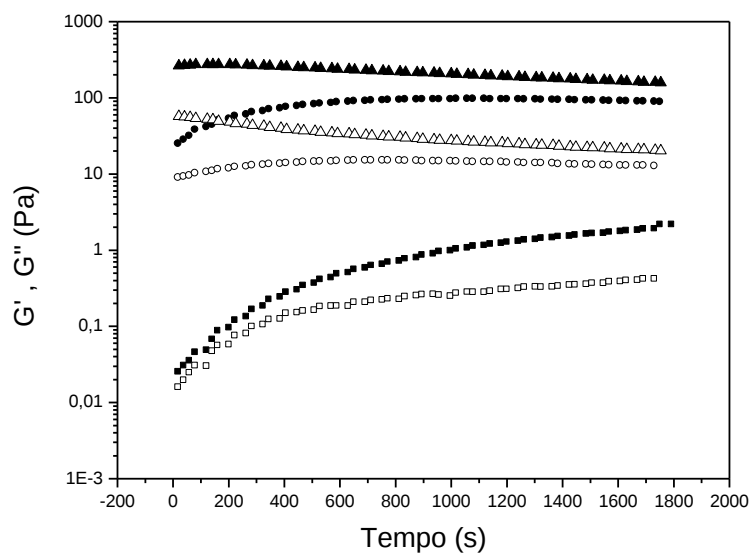


Figura 5.18: Cinética de gelatinização a 60 °C nas concentrações de 2 (■,□), 6 (●,○) e 10 % (▲,Δ), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).

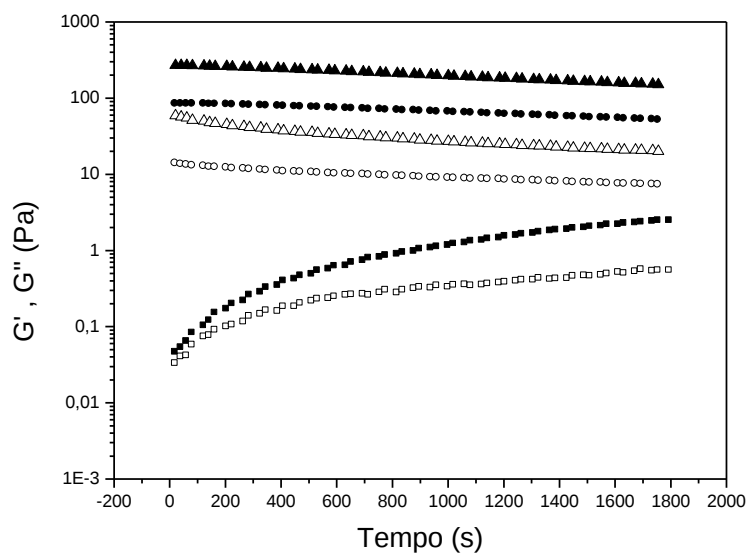


Figura 5.19: Cinética de gelatinização a 60,5 °C nas concentrações de 2 (■,□), 6 (●,○) e 10 % (▲,Δ), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).

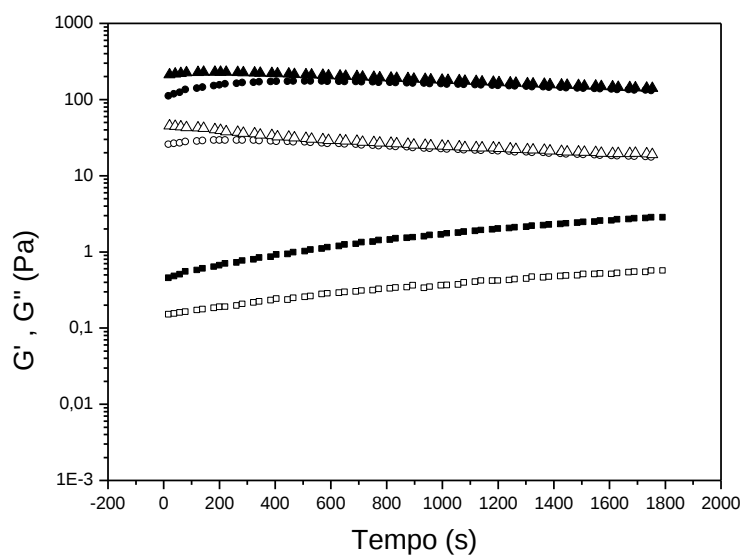


Figura 5.20: Cinética de gelatinização a 61 °C nas concentrações de 2 (■,□), 6 (●,○) e 10 % (▲,Δ), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).

5.3.7 – Microscopia dos géis

A microscopia dos géis também foi avaliada com o intuito de comprovar a temperatura e cinética de gelatinização obtidas. Foi calculada a porcentagem de grânulos gelatinizados para cada concentração e temperatura, a diferença de 100 % para os valores encontrados de grânulos gelatinizados representaram a porcentagem de grânulos não gelatinizados.

Os resultados confirmaram a temperatura e cinética de gelatinização. No entanto, observou-se que para a concentração de 2 % há maior quantidade de fase fluida, independentemente da temperatura, o que facilitou a contagem dos grânulos não gelatinizados e aparentemente indica maior gelatinização, enquanto nas concentrações de 6 e 10 % a contagem tornou-se difícil por haver maior quantidade de grânulos e menor quantidade de fase fluida, o que aparentemente leva a menor proporção de grânulos gelatinizados.

Analisando a Tabela 5.7 com base na quantificação dos grânulos obtida nas imagens, observou-se que a proporção de grânulos gelatinizados numa mesma temperatura é maior para as soluções menos concentradas, e com a elevação da temperatura a proporção de grânulos gelatinizados aumentou consideravelmente, conforme pode ser observado nas Figuras 5.22 a 5.24. Da mesma forma a proporção de grânulos não gelatinizados numa mesma temperatura é maior para as soluções mais concentradas. No entanto, para temperaturas maiores de 60 °C e concentrações de 2 e 6 % a quantidade de grânulos gelatinizados deixa de ser acentuada como em 10 %, indicando que por haver menor quantidade de grânulos e maior quantidade de água a disputa por água para gelatinização dos grânulos começa a cessar havendo uma estabilização de grânulos gelatinizados, diferente da concentração de 10 % que representa ser um processo contínuo de gelatinização justamente por ainda haver muitos grânulos a serem gelatinizados e a disputa por água é constante.

É possível a comparação do efeito das concentrações e temperaturas sobre a cinética de gelatinização do amido, pois com o aumento da temperatura a quantidade de grânulos não gelatinizados diminuiu.

Na temperatura de 59 °C houve maior quantidade de grânulos para todas as concentrações, indicando não haver gelatinização (Figuras 5.22 (a), 5.23 (a) e 5.24 (a)). A partir de 59,5 °C observou-se o início da gelatinização para todas as concentrações (Figura 5.22 (b), 5.23 (b) e 5.24 (b)). Na concentração de 2 % a 60 e 60,5 °C o grau de gelatinização foi muito parecido conforme Figura 5.22 (c) e (d). Para a concentração de 6 e 10 % o aumento

gradativo de 0,5 °C foi fundamental para ocorrer o processo de gelatinização, pois a quantidade de grânulos não gelatinizados que diminuíram foi notável (Figuras 5.23 e 5.24).

Tabela 5.7: Porcentagem de grânulos gelatinizados para concentrações de 2, 6 e 10 % e temperaturas de 59; 59,5; 60; 60,5 e 61°C.

Contagem de Grânulos (%)		
Temperatura (°C)	Concentração 2 %	
	Grânulos Gelatinizados	Desvio Padrão
59	48,38	6,7
59,5	61,62	5,2
60	76,63	4,4
60,5	80,71	4,1
61	84,85	4,8
Temperatura (°C)	Concentração 6 %	
	Grânulos Gelatinizados	Desvio Padrão
59	29,18	10,0
59,5	36,83	6,3
60	57,34	4,4
60,5	80,34	4,4
61	81,33	3,1
Temperatura (°C)	Concentração 10 %	
	Grânulos Gelatinizados	Desvio Padrão
59	20,04	3,2
59,5	31,77	7,3
60	32,97	10,5
60,5	62,77	14,5
61	70,85	8,4

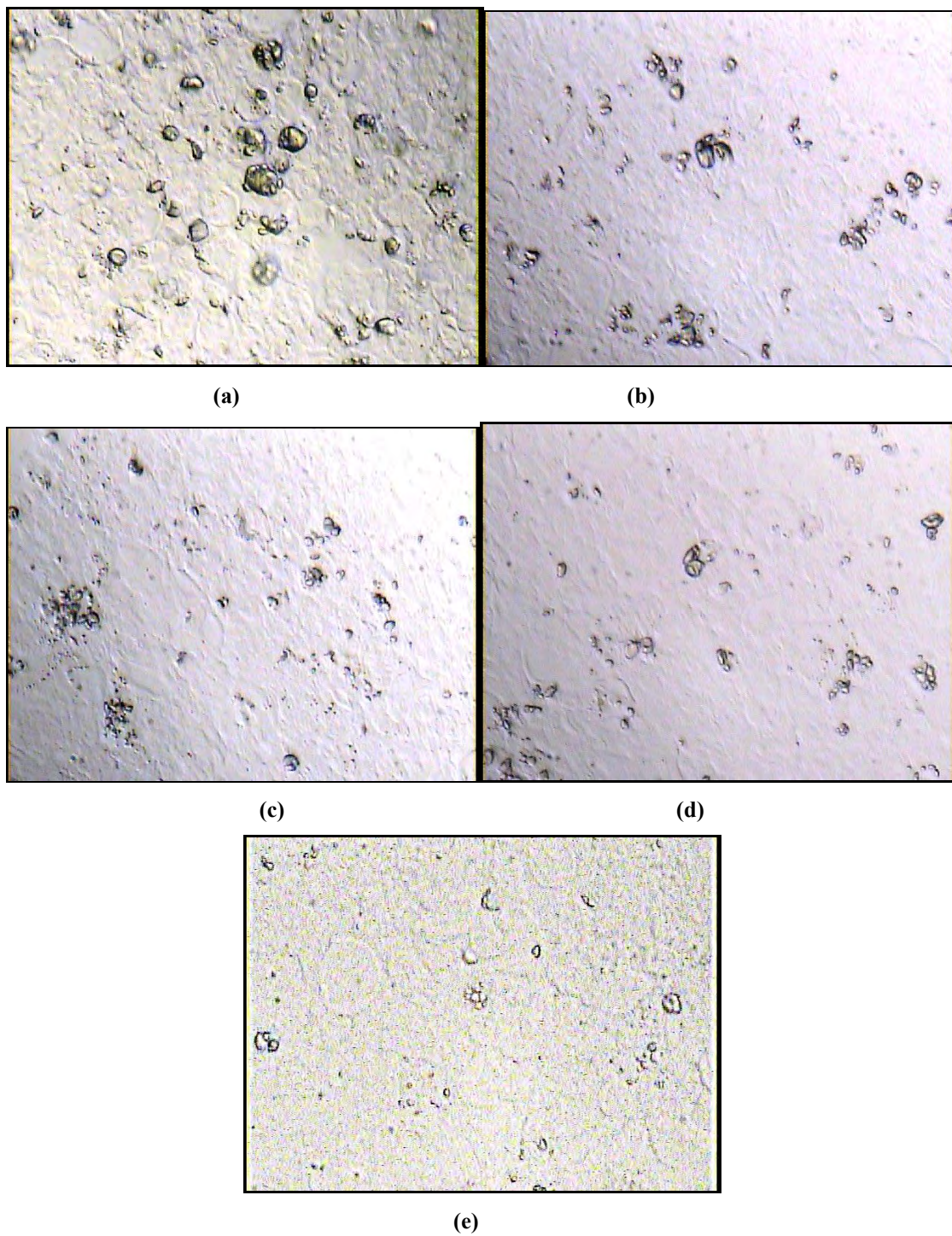


Figura 5.21: Imagens de grânulos de amido de mandioca salsa nas temperaturas de (a) 59, (b) 59,5, (c) 60, (d) 60,5 e (e) 61 °C na concentração de 2 % após rampa de tempo de 30 minutos.

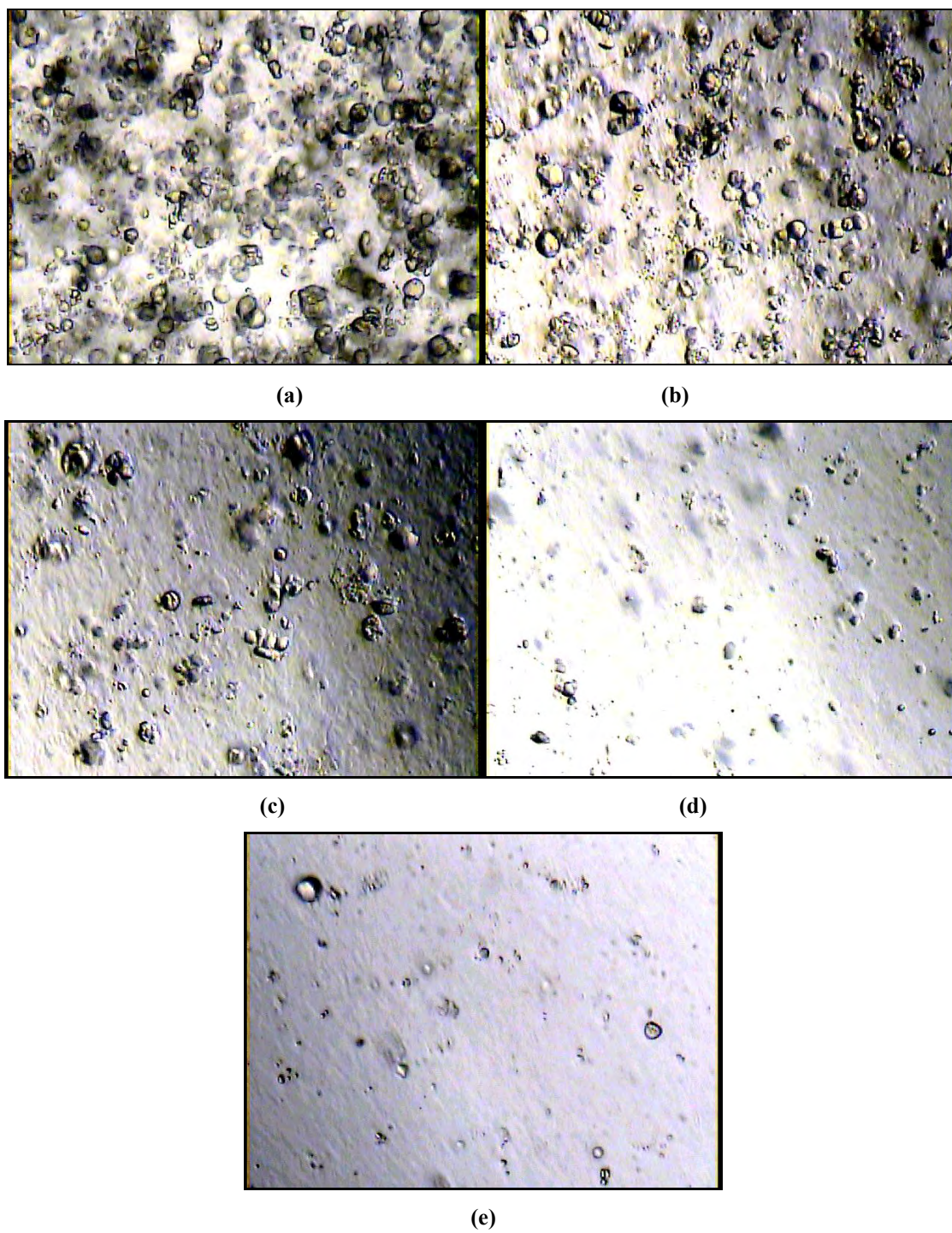


Figura 5.22: Imagens de grânulos de amido de mandioca salsa nas temperaturas de (a) 59, (b) 59,5, (c) 60, (d) 60,5 e (e) 61 °C na concentração de 6 % após rampa de tempo de 30 minutos.

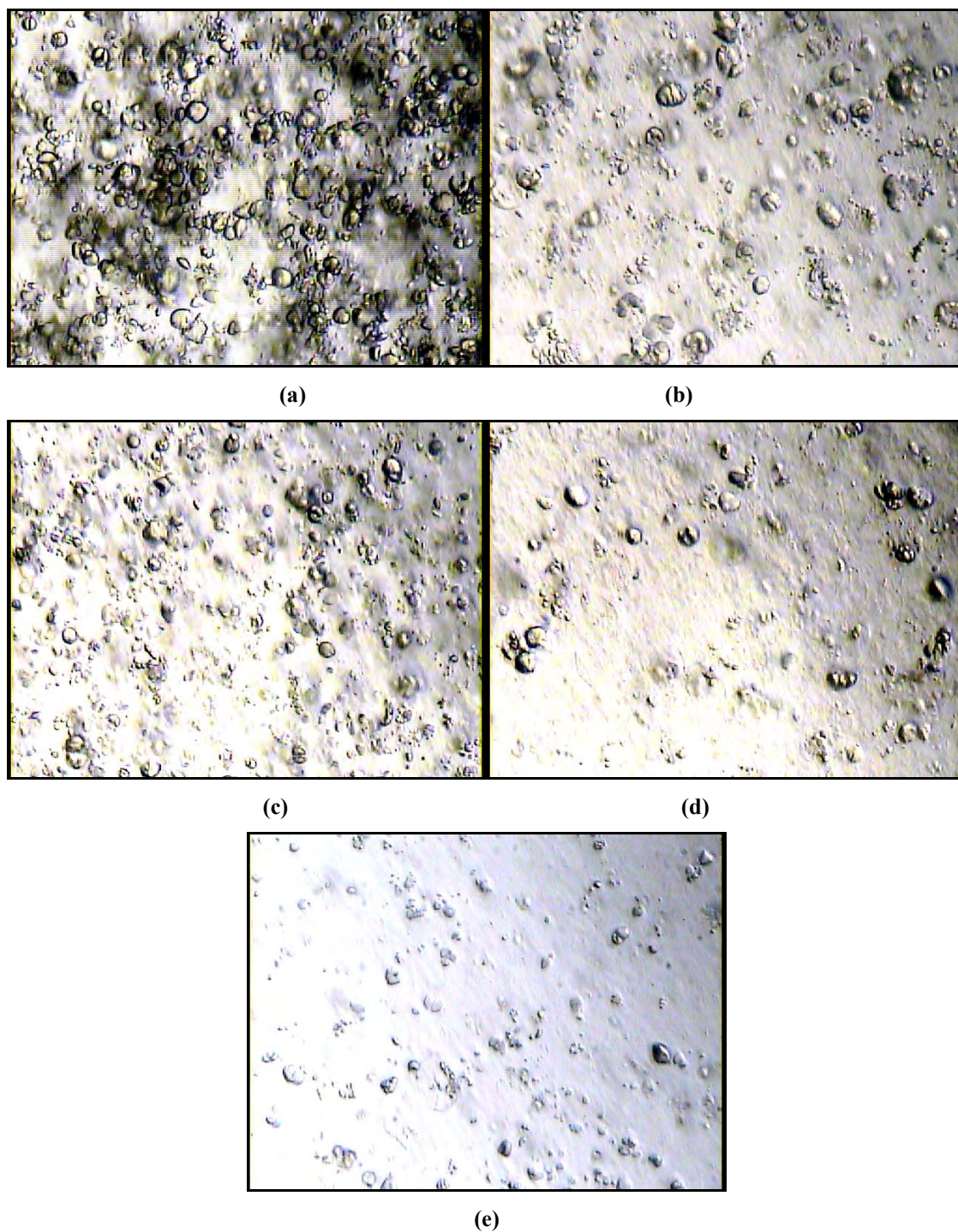


Figura 5.23: Imagens de grânulos de amido de mandioca salsa nas temperaturas de (a) 59, (b) 59,5, (c) 60, (d) 60,5 e (e) 61 °C na concentração de 10 % após rampa de tempo de 30 minutos.

Por meio das imagens obtidas, observou-se que, com o aumento da concentração de amido seco, ocorreu o aumento de grânulos não gelatinizados numa mesma temperatura, sendo este comportamento observado em todas as temperaturas avaliadas. Segundo os autores Rao & Tattiyakul (1999), o aumento na fração volumétrica de sólidos das

dispersões de amido pode ser atingido tanto pelo aumento da concentração de sólidos, quanto pela expansão no volume dos sólidos.

A Tabela 5.8 indica a concentração aproximada de grânulos gelatinizados nas amostras, onde se multiplicou as concentrações de trabalho (2, 6 e 10 %) pela porcentagem de grânulos gelatinizados calculada para cada temperatura no intervalo de 59 a 61 °C relacionada na Tabela 5.7, obtendo-se assim um valor aproximado de gelatinização por amostra. A quantidade de grânulos gelatinizados foi proporcional com o aumento da concentração e temperatura.

A gelatinização dos grânulos de amido variou com o tempo de acordo com cada temperatura e concentração e, com o aumento da temperatura, valores maiores de grânulos gelatinizados para uma mesma concentração foram atingidos rapidamente (Tabelas 5.7 e 5.8).

Tabela 5.8: Concentração de grânulos de amido gelatinizados nas amostras de acordo com o aumento da concentração e temperatura.

Concentração de grânulos gelatinizados			
T. (°C)	2%	6%	10%
59,0	0,0097	0,01751	0,0200
59,5	0,0123	0,0221	0,0317
60,0	0,0153	0,0344	0,0329
60,5	0,0161	0,0482	0,0627
61,0	0,0170	0,0488	0,0708

Esse fato foi comprovado na temperatura de 61 °C para todas as concentrações onde a quantidade de grânulos gelatinizados atingiu o máximo, considerando que, nessa temperatura, os grânulos de amido absorveram praticamente toda a água disponível no meio (Figuras 5.22 (e), 5.23 (e) e 5.24 (e)). Além disso, pode-se observar que a concentração de 2 % a 61 °C foi a que mais esteve próxima de gelatinizar todos os grânulos presentes na amostra apresentando um valor de 0,017. Ao contrário de 6 e 10 % que apresentaram valores de 0,04 e 0,07, respectivamente, valores distantes das concentrações de trabalho, indicando mais uma vez que a quantidade elevada de solvente disponível potencializa a gelatinização dos grânulos de amido.

A influência do tempo na gelatinização dos grânulos para cada temperatura e concentração também pode ser comprovada com a análise do ângulo de fase. A concentração de 2% na temperatura de 59°C inicialmente o comportamento foi completamente Newtoniano, com o decorrer do tempo o fluido apresentou comportamento de solução diluída, até atingir o comportamento de solução concentrada. Porém, a partir da temperatura de 59,5°C o fluido apresentou comportamento de solução concentrada ($\tan \delta = 0,7$), comprovando que a gelatinização se inicia nessa temperatura. Para a temperatura de 61°C o ângulo de fase inicial foi de $\tan \delta = 0,3$ e atingiu valores menores de ($\tan \delta = 0,19$) (Figura 5.25 (a)), comportamento próximo de um gel.

Na concentração de 6 % e temperatura de 59°C inicialmente o fluido apresentou comportamento de solução concentrada e com o decorrer do tempo tangente caiu para o valor de $\tan \delta = 0,15$ aproximando-se do comportamento de gel. Na temperatura de 59,5 °C o fluido teve um valor de $\tan \delta = 0,26$ no início da rampa de tempo caindo para $\tan \delta = 0,13$ nos segundos finais, também se aproximando do comportamento de gel. O mesmo aconteceu para as outras temperaturas (Figura 5.25 (b)). Em todas as temperaturas a concentração de 10% apresentou comportamento de solução concentrada com valores de tangente de 0,32 a 0,22, porém com a elevação da temperatura e com o aumento do tempo a aproximação do comportamento de gel foi mais acentuada ($\tan \delta = 0,13$) (Figura 5.25 (c)).

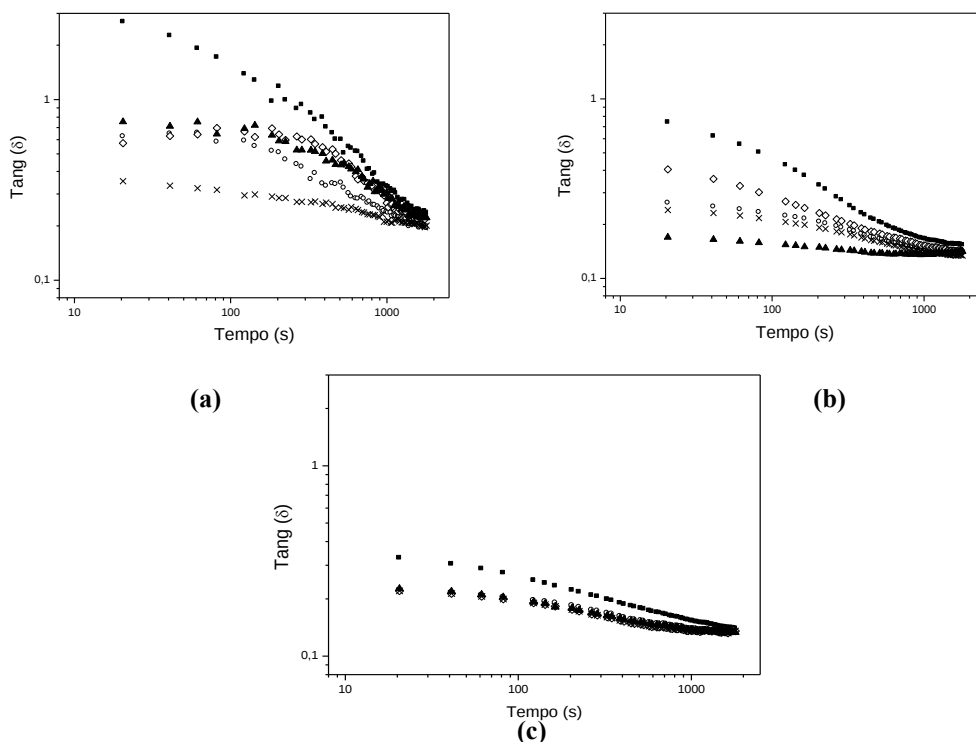


Figura 5.24: Ângulo de fase (δ) para pastas de amido nas concentrações 2 (a), 6 (b) e 10 % (c) nas temperaturas de 59 (■); 59,5 (○); 60 (◇); 60,5 (▲) e (×) 61 °C.

As imagens e o ângulo de fase (δ) comprovaram a porcentagem da concentração de grânulos gelatinizados com o aumento da temperatura e concentração, da mesma forma comprovaram os resultados obtidos na cinética de gelatinização e a temperatura de 59,5 °C como a temperatura de início da gelatinização para o grânulo de amido de mandioquinha salsa.

6- CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- No cisalhamento em estado estacionário o modelo da Lei da Potência ajustou-se bem às curvas de escoamento, o que possibilitou a estimação dos parâmetros reológicos K e n , os quais foram posteriormente descritos em função da temperatura e da concentração.
- O gap teve forte influência nos parâmetros reológicos dos géis de amido, o que indica que, provavelmente, o pequeno espaçamento entre as placas provoca alterações estruturais na amostra, diminuindo a viscosidade aparente para uma mesma taxa de deformação, havendo a estabilização das medidas reológicas no gap de 800 μm .
- Os géis de amido apresentaram comportamento pseudoplástico ($n < 1$) nas concentrações e temperaturas estudadas e apresentaram elevado grau de tixotropia, sendo esta mais acentuada na maior temperatura (70 °C) e na menor concentração (2 %).
- O efeito da temperatura sobre o índice de consistência dos géis pode ser descrito em termos de uma função do tipo Arrhenius, sendo que a energia de ativação obtida para os géis de mandioquinha salsa se encontra no limite inferior da faixa indicada para géis de polissacarídeos, o que poderia indicar que se trata de zonas de junção de baixa energia.
- No cisalhamento em estado oscilatório os parâmetros viscoelásticos resultantes mostraram que géis de amido de mandioquinha salsa apresentam comportamento viscoelástico diferente dos amidos de arroz, milho, batata, mandioca, dentre outros.
- O gel na concentração de 2 % nas temperaturas de 10, 30, 50, e 70 °C apresentou um comportamento de gel fraco. No entanto, exceto para 10 % a 70 °C que apresentou comportamento de gel elástico, houve cruzamento de G'' com G' , de forma que G'' excede G' em todas as concentrações e temperaturas estudadas apresentando uma frequência crítica em torno de 100 rad s^{-1} .
- Todas as amostras apresentaram espectros mecânicos com G'' aumentando mais rapidamente com a frequência do que G' . Acredita-se que a frequência aplicada teve grande influência nas amostras, pois como chegou-se a valores altos acabou perdendo a sensibilidade das amostras nesses valores.
- A regra de Cox-Merz só foi obedecida pelas amostras com 2 % de amido a 30 e 50 °C. Além disso, os géis apresentaram comportamento diferente de outros amidos, pois

para a maioria das amostras avaliadas, as curvas de η_{ap} foram superiores às de η^* , o que não era esperado. Exceto na concentração de 10 % e 70 °C, condições em que o comportamento foi igual ao de um material estruturado.

- Na obtenção da temperatura de gelatinização o processo de gelatinização das três concentrações de amido, a 59 °C G' e G'' apresentou pequeno distanciamento entre si, no entanto, conforme se elevou a temperatura G' e G'' aumentaram e apresentaram maior distanciamento, indicando que a gelatinização se inicia em 59,5 °C, havendo formação de gel.
- Na cinética de gelatinização observou-se que a gelatinização aumentou com o aumento da concentração e elevação da temperatura. G' e G'' de 6 e 10% apresentaram um pico, mas após determinado tempo apresentaram tendência para uma leve queda em todas as temperaturas, com exceção de 59 °C.
- A gelatinização dos grânulos de amido variou com o tempo de acordo com cada temperatura e concentração e, com o aumento da temperatura, valores maiores de grânulos gelatinizados para uma mesma concentração foram atingidos rapidamente.
- Por meio das imagens microscópicas obtidas, observou-se que, com o aumento da concentração de amido seco, ocorreu o aumento de grânulos não gelatinizados numa mesma temperatura, sendo este comportamento observado em todas as temperaturas avaliadas.
- As imagens e o ângulo de fase (δ) comprovaram a porcentagem da concentração de grânulos gelatinizados com o aumento da temperatura e concentração, da mesma forma comprovaram os resultados obtidos na cinética de gelatinização e a temperatura de gelatinização encontrada para o grânulo de amido de mandioquinha salsa.

REFERÊNCIAS

AACC – Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. 7 ed.; 2v.; St, Paul, Minnesota, 1995.

ACQUARONE, V. M.; RAO, M. A. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 4, p. 451-458, mar, 2003.

AGUILERA, J. M. Microstructure and Food Product Engineering. **Food Technology**. v. 54, n. 11, p. 56-55, 2000.

ALFREY Jr., T. GUERNEE, E. F., Dynamics of viscoelastic behavior, in Rheology: Theory and Applications, vol. 1 , Eirich, F. R., **Academic Press**, p. 387-428, 1956.

ALVAREZ, M.D.; CANET, W.; FERNANDEZ, C. The effect of temperature, geometry,gap and surface friction on oscillatory rheological properties of mashed potatoes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 30, n.3, p. 267-292, 2007.

ANASTASIADIS, A.; THANOU, S.; LOULIS, D.; STAPATORIS, A.; KARAPANTSIOS, T. D. Rheological and physical characterization of regelatinized maize starches. **Journal of Food Engineering**, v. 52, p. 57–66, 2002.

ARAÚJO, B. M. M. **Influência de Impurezas na cinética de cristalização de sacarose avaliada através da reologia de solução de sacarose**. 2003. Dissertação para obtenção de título de mestre, IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto.

AROCAS, A.; SANZ, T.; FISZMAN, S. M. Influence of corn starch type in the rheological properties of a white sauce after heating and freezing. **Food Hydrocolloids**, doi:10.1016/j.foodhyd.2009.08.001, 2009.

BARNES, H. A. Shear-Thickening (“Dilatancy”) in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. **Journal of Rheology**, v.33, p.329-366, 1989.

BARNES, H.A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Elsevier, p. 37-54, 1989.

BECHTEL, D. B.; ZAYAS, I.; KANEIKAU, L.; POMERAIZ, Y. Size-distribution of weath starch granules during endosperm development. *Cereal chem.*, v. 67, n. 1, p. 59-63, 1990.

BEMILLER, J. N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**, v.49,n. 4, p. 127-131, 1997.

BERMUDEZ, J.J.H. Valorización de lãs amiláceas “no-cereales” cultivadas en los países andinos: Estudio de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de sus almidones y de la resistencia a diferentes tratamientos estresantes. Colombia:Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, 150p. 1997

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal Physiology Pharmacology**, v. 69, n. 1, p. 60-78, jan, 1991.

BUENO, S. C. S. **Produção de mandioquinha-salsa (*Arracacia Xanthorrhiza*) utilizando diferentes tipos de propágulos**. 2004. Dissertação para obtenção de título de doutor, ESALQ/USP, Piracicaba.

BUREY, P. BHANDARI, B. R.; RUTGERS, R. P. G.; HALLEY, P. J.; TORLEY, P. J. Confectionery gels: a review on formulation, rheological and structural aspects. **International Journal of Food Properties**, v.12, p.176-210, 2009.

CASALI, V. W. D.; SEDYAMA, M. A. N. Origem e botânica da mandioquinha-salsa. **Informe Agropecuário**, v. 19, p. 13-14, 1997.

CASTRO, G. A.; et al.. **A química e a reologia no processamento de alimentos**, ed. Instituto Piaget, 295 p. 2002.

- 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.
- CHEN, G.; CAMPANELLA, O. H.; PURKAYASTHA, S. A dynamic model of crosslinked corn starch granules swelling during thermal processing. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 500–507, 2007.
- CLARK AH., DICKINSON, E.; **An introduction to food colloids**, Oxford University Press, Nova York, 1987.
- CLARK, A.H., ROSS-MURPHY, S.B. Structural and mechanical properties of biopolymers gels. **Advance in Polymer Science**, v. 183, p. 55. 1987.
- COUTINHO, A. P. C.; CABELLO, C. Caracterização reológica da fécula de mandioca. **Revista raízes e amidos tropicais. CERAT/ UNESP. Botucatu**, v.1, p. 40-48, 2005.
- COX, W. P.; and E.H. MERZ, Correlation of dynamic and steady flow viscosities. **Journal Polymer Science** v.28: p.619. 1958.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p.945-954, 2009.
- ELIASSON, A.C. **Carbohydrates in food**. New York: Marcel Dekker, 664p. 1996.
- ELIASSON, A.C. **Starch in food – Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 605p. 2004.
- ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C.M.; LYNN, A.; MORISSON, I. M.; PRENTICE R. D. M.; SWANSTON J.S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use. **Journal Science Food Agric.**, v. 77, p. 289-311, 1998.
- FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

FRANCO, C. M. L.; et al. Propriedades do Amido, In: **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, Propriedades Gerais do Amido**. Campinas: Fundação Cargill, v.1. 2001.

FREITAS et al., Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Dioscorea alata*) and cassava (*Manihot utilissima*) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 3-8, 2004.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN; P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization Carbohydrate Polymers, **Elsevier Science** v.32, p.177-191, 1997.

GOUGH & PYBUS (1971) apud **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, Propriedades Gerais do Amido**. Campinas: Fundação Cargill, v.1, 2001.

GRAESSLEY, W. W. Viscoelasticity and flow in polymer melts and concentrated solutions, 1984.

GReo - Grupo de Reologia. **Viscosidade e outras propriedades reológicas: medição e aplicações**. PUC- Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, Julho, 2010.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; BARZ-RIBAS, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Rheology of peach dietary fibre suspensions. **Journal of Food Engineering**, v.39, n.1, p.91-99, 1999.

GUERREIRO, L. M. R.; MENEGALLI, F. C. Influência do tratamento térmico e da acidez no comportamento reológico de amidos nativos funcionais de milho cerosos orgânicos comerciais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 412-419, 2009.

GUNASEKARAN, S.; COOPER, I. M.; BERLAGE, A. G. Evaluation quality factors of corn and soybeans using a computer vision system. Trans. Am. Soc. Agric. Eng. v. 31, n.4, p. 1264-1271, 1988.

HAGENIMANA, A.; PU, P.; DING, X. Study on thermal and rheological properties of native rice starches and their corresponding mixtures. **Food Research International**, v.38, p. 257-266, 2005.

HASSAN, B.H. & HOBANI, A.I. Flow properties of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract. **Journal of Food Engineering**. 35:459-470, 1998.

HOBANI, A. I. Rheological _requênc of date-water of concentrates. **Journal of Food Engineering**. v.36; p.349-357, 1998.

HODGE, J. E.; OSMAN, E. M. Hidratos de carbono. In: Fennema, O. R. (ed.) **Introducción a la Ciencia de los Alimentos**. Ed. Reverté, p.48-160. 1985.

HOLDSWORTH, S.D. Dehydration of food products. A review. **Journal of Food Technology**, v.6, p.331 – 370, 1971.

HSIEH,T.-T.; TIU,C.; SIMON, G. P.; WU, R.Y. Rheology and miscibility of thermotropic liquid crystalline polymer blends. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. 86 p. 15-35, 1999.

IBARZ, A.; GONZALES, C.; ESPLUGAS, S.; VICENTE, M. Rheology of clarified fruit juices I:peach juices. **Journal of Food Engineering**, v. 15, p. 49-61, 1992.

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.

IZIDORO, D. R. et al. Granules morphology and rheological behavior of green banana (*Musa cavendishii*) and corn (*Zea mays*) starch gels. **Ciência e Agrotecnologia. Lavras**, v. 31, p.1443-1448, 2007.

JACQUIER, J. C. et al. Influence of granule size on the flow behavior of heated rice starch dispersions in excess water. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 425-434, 2006.

JOBLING, S., Improving starch for food and industrial applications. **Plant Biology**, v.7, p. 210–218, 2004.

KHALIL, K. E.; RAMAKRISHNA, P.; NANJUDASWAMY, A. M.; PATWARDHAN, M. V. Rheological behaviour of clarified banana juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Engineering**, v. 10, p. 231-240, 1989.

LAGARRIGUE, S.; ALVAREZ, G. The rheology of starch dispersions at high temperatures and high shear rates: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 189-202, 2001.

LEE, F. A. **Basic Food Chemistry**. 2 ed., AVI Publishing Company, Inc., 564p. 1983.

LEONEL, M.; CEREDA, M.P. Caracterização de algumas tuberosas amiláceas. **Bol. SBCTA** (Soc. Bras. Ciênc. Tecnol. Aliment.), 2001 (No prelo).

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. **Starch/Stärke**, v. 56, n. 3-4, p. 89-99, 2004.

LOPES DA SILVA, J.A.L., M.P. GONÇALVES, and M. A. Rao. Kinetics and thermal behaviour of the structure formation process in HMP/sucrose gelation. **Int J Biol Macromolecules**, v. 17, p. 25-32, 1995.

LOPES, G. K. **Caracterização reológica e morfológica de sistemas mistos amido modificado/proteínas do soro do leite para aplicação em adesivos**. 2006. Dissertação para obtenção do título de doutora, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, Rio de Janeiro.

MATSUGUMA et al., Characterization of native and oxidized starches of two varieties of Peruvian carrot (*Arracacia Xanthorrhiza*, B.) from two production areas of Paraná state, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52. p.701-713, 2009.

MATSUGUMA, L. S. **Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. 2006. Dissertação para obtenção do título de mestre, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**; CRC Press: Boca Raton, 1999; 208p.

MITCHELL, J. R., The rheology of gels. **J. Text. Studies**, v.11, p. 315-337, 1980.

NGUYEN, Q. D.; JENSEN AND, C.T. B.; KRISTENSEN, P. G; Experimental and modeling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n.2, p. 165-1471, 1998.

NICOLETI J. F.; TELIS, V. R. N. Viscoelastic and Thermal Properties of Collagen–Xanthan Gum and Collagen–Maltodextrin Suspensions During Heating and Cooling. **Food Biophysics**, v.4, p. 135-146, Abril, 2009.

NURUL, I.; AZEMI, B.M.N.; MANAN, D.M.A. Rheological _frequênc of sago (*Metroxilon sagu*) starch paste. **Food Chemistry**. v. 64, p. 501-505, 1998.

OATES, C.G. Towards and understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, v.8, p.375-382, 1997.

OKECHUKWU, P.E., RAO, M. A. Role of granule size and size distribution nt the viscosity of cowpea starch dispersions heated in excess water. **J Texture Studies** v.27, p. 159-173. 1996.

PARK, Y. K.; BAR, W. H.; PAPINI, R. S. Relação entre entumescimento, gelatinização e suscetibilidade dos amidos de mandioca e milho a alfa-amilase bacteriana. **Revista Brasileira de Tecnologia**, v. 2, p. 95-99, 1971.

PATERSON, J. L.; HARDACRE, A.; LI, P.; RAO, M. A. Rheology and granule size distributions of corn starch dispersions from two genotypes and grown in four regions. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p.453-459, 2001.

PEREIRA, A.S. O valor nutritivo da mandioquinha-salsa. In: Encontro Nacional sobre Mandioquinha-salsa, 5.Venda Nova do Imigrante. **Palestra e Trabalhos Técnicos**. Venda Nova do Imigrante: SOB, 1995. p.14-16. 1995.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. Dissertação para obtenção de título de mestre, IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto.

PERONI, F. H. G.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and root starches. **Food Science and Technology International**, v. 12, n. 6, p. 505-513, 2006.

PETERSON, D. G.; FULCHER, R. G. Variation in Minnesota HRS wheats: starch granule size distribution. **Food Research International**, v. 34, p. 357-363, 2001.

RAO, M. A. R. **Rheology of fluid and semisolid foods**, ed. Aspen Publication, Gaithersburg Maryland, 1999.433 p.

RAO, M. A. Rheology of liquid foods - A review. **Journal of Texture Studies**, v. 8, p. 135-168, 1977.

RAO, M. A.; COOLEY, H. J. Dynamic rheological measurement of structure development in high-methoxyl pectin/fructose gels. **Journal Food Science**, v. 58, p. 876-879, 1993.

RAO, M. A.; COOLEY, H. J.; VITALI, A. A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. **Food Technology**, v. 38, n. 3, p. 113-119, 1984.

RAO, M. A.; TATTIYAKUL, J. Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, p. 123-132, 1999.

RICKARD, J. E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J. M. V. The physicochemical properties of cassava starch. **Tropical Science**. v.31, p. 189-207, 1991.

ROCHA, T. S. **Estudo da hidrólise enzimática do amido de mandioquinha-salsa (*Arracacia Xanthorrhiza*): efeito do tamanho dos grânulos**. 2007. Dissertação para obtenção de título de mestre. IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto, 108p.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 620-628, 2008.

ROSALINA, I.; BATTACHARYA, M. Dynamical rheological measurements and analysis of starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 191-202, 2002.

ROSSEL, C.M., YOKOYAMA, W., SHOEMAKER C. Rheology of different hydrocolloids–rice starch blends. Effect of successive heating–cooling cycles. **Carbohydrate Polymers** v. 84 p.373-382, 2010.

SANTOS, F. F. et al. **Mandioquinha-salsa no agronegócio do estado do Paraná**. Curitiba: EMATER/PR, 2000. 56 p.

SANTOS, F.F. dos.; SILVA, V.V. **Curso sobre manejo de mandioquinha-salsa**. Nova Friburgo: PESAGRO, 1998. 80p.

SARAVACOS, G. D. Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. **Journal of Food Science**, v. 35, n. 2, p. 122-125, 1970.

SARAVACOS, G. D.; KOSTAROPOULOS, A. E. Transport properties in processing of fruits and vegetables. **Food Technology**, v. 49, n. 9, p. 99-105, 1995.

SATO, A. C. K. **Reologia de suspensões-modelo: efeito da concentração de sólidos e da matriz dispersante**. 2002. Dissertação para obtenção de título de doutor, IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto.

SCHARAMM, G. **Reologia e Reometria – Fundamentos teóricos e práticos**, ed. Artliber, 2006. 232 p.

SIMUANG, J.; CHIEWCHAN, N.; TANSAKUL, A. Effect of fat content and temperature on the apparent viscosity of coconut milk. **Journal of Food Engineering**. v. 64, p. 193-197, 2004.

SINGH, J.; KAURB, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1-22, 2007.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.219-231, 2003.

SINGH, N.; INOUCHI, N.; NISHINARI K. Structural, thermal and viscoelastic characteristics of starches separated from normal, sugary and waxy maize. **Food Hydrocolloids** v.20 p. 923–935, 2006.

STEFFE, F. L. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, Freeman Press, East Lansing, 1996. 418 p.

STOETERAU, R.L. Apostila Tribologia. Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico Departamento de Engenharia Mecânica, 2004.

STRANTZ, A. A., ZOTTOLA, E.A. Stability of corn starch containing polyethylene films to starch-degrading enzymes. **J. Food Prot.**, v.55, p.736-738, 1992.

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

TELIS, V. R. N., TELIS-ROMERO, J., GABAS, A.L. Solids Rheology for Dehydrated Food and Biological Materials. **Drying Technology**, v.23, n. 4, p. 759-780, 2005.

TELIS, V.R.N., KIECKBUSCH, T. G. Viscoelasticity of Frozen/Thawed Egg Yolk. **Journal of Food Science**, v. 62, n.3, p.458-460, 1997.

TELIS-ROMERO, J. **Hidrodinâmica e transferência de calor do escoamento laminar de fluidos não-Newtonianos em tubos**. 125 p. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1992.

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of starches 1. Effects of amylopectins, amyloses and lipids. **Cereal Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 551-557, 1990.

TEYSSANDIER, F. et. al., Sol–gel transition and gelatinization kinetics of wheat starch. **Carbohydrate Polymers** v.83, p.400–406, 2011.

THEBAUDIN, J. Y.; LEFEBVRE, A. C.; DOUBLIER, J. L. Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sauces. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 31, p.354–360, 1998.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches: Practical Guides for the Food Industry**.Minnesota: Eagan Press, 1997. 94p.

THOMAZ, C. E. P. **Reologia e hidrodinâmica do escoamento de ovo líquido**. 2002. Dissertação para obtenção de título de mestre, IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto.

VASANTHAN, T.; SOSULSKI, F.W; HOOVER, R. The reactivity of native and autoclaved starches from different origins towards acetylation and cationization. **Starch/Starke**, v.47, n.4, p. 355-365, 1995.

VIDAL, J. R. M. B.; SIERAKOWSKI, M. R.; HAMINIUK, C. W. I.; MASSON, M.L. Propriedades reológicas da polpa de manga centrifugada. **Revista de Ciências Agrotecnológicas**, Lavras, v. 30, n. 5, p. 955 – 960, 2006.

WONG, D.W.S. **Mechanism and Theory in Food Chemistry**, Ed. Van Nostrand Reinhold, 428 p., 1989.

YANG, W.H., AND M.A. RAO. Complex viscosity-temperature master curve of cornstarch dispersion during gelatinization. **J Food Process Eng** 21:191-207. 1998.

YONEMOTO, P. G. **Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo**. 2006. Dissertação para obtenção do título de mestre, IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto.

ZAMBRANO, F.; CAMARGO, C. R. O.; TAVARES, D. Amido de mandioca modificado comparado com substitutos de gordura comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 4, p.155-161, 2001.

ZHONG, F.; LI, Y.; IBANZ, A. M.; OH, M. H.; MCKENZIE, K. S.; SHOEMAKER, C. The effect of rice variety and starch isolation method on the pasting and rheological properties of rice starch pastes. **Food Hydrocolloids**, 2009.

ANEXOS

Anexo A: Influência da temperatura no comportamento reológico de géis de amido de mandioquinha salsa.

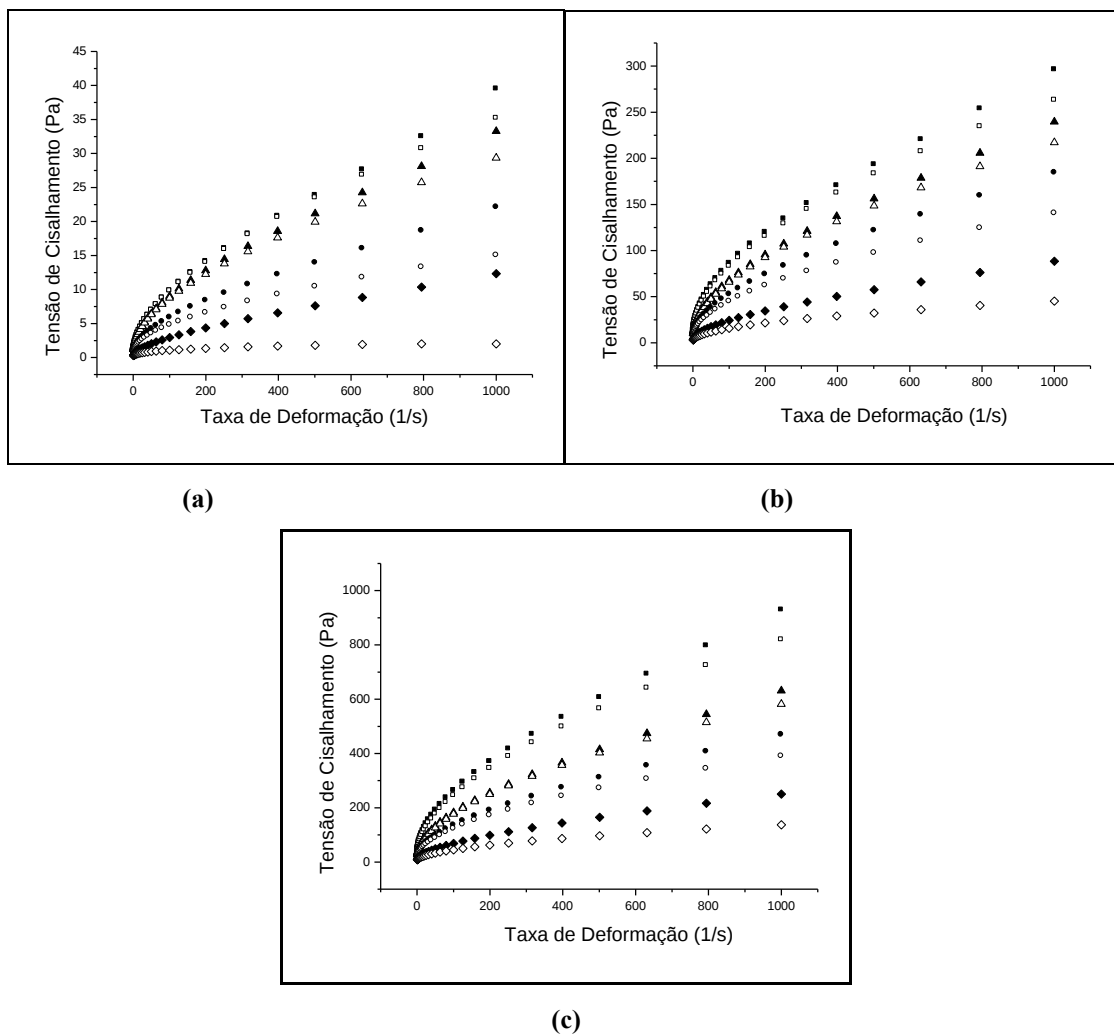


Figura A1: Avaliação da influência das concentrações de (a) 2, (b) 6 e (c) 10 % no comportamento reológico dos géis de amido de mandioquinha salsa nas temperaturas de 10 (■, □), 30 (▲, △), 50 (●, ○), e 70 °C (◆, ◇) nas rampas 2 (símbolos fechados) e 3 (símbolos abertos).

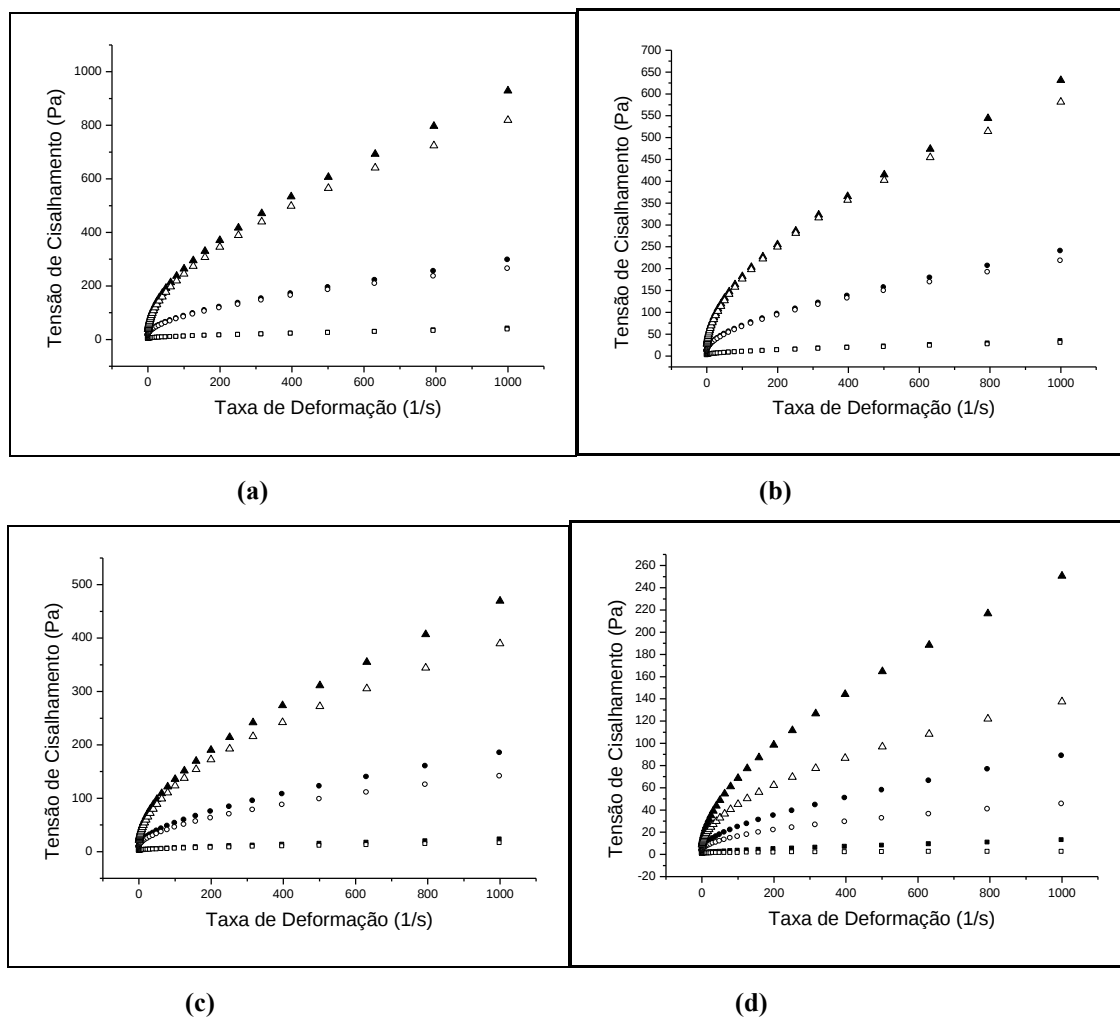


Figura A2: Avaliação da influência das temperaturas de (a) 10, (b) 30, (c) 50 e (d) 70 °C no comportamento reológico dos géis de amido de mandioca salsa nas concentrações de 2 (■, □), 6 (●, ○) e 10 % (▲, △) nas rampas 2 (símbolos fechados) e 3 (símbolos abertos).

Anexo B: Cinética de Gelatinização.

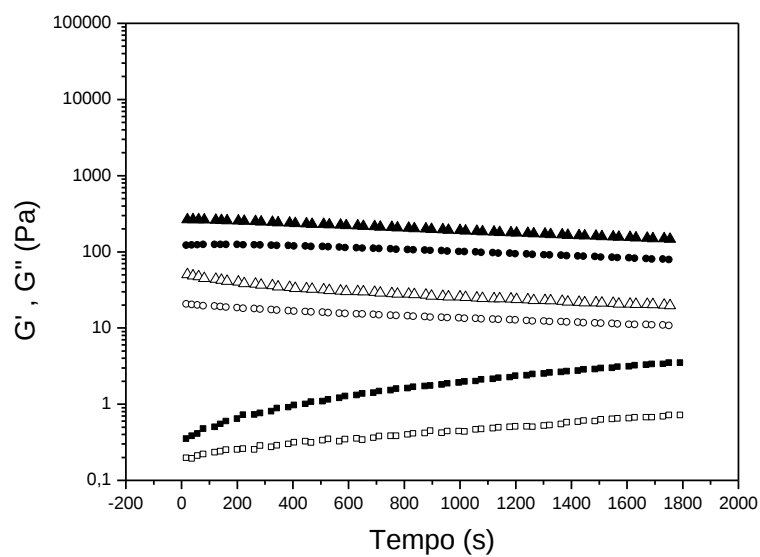


Figura B1: Cinética de gelatinização a 62 °C nas concentrações de 2 (■,□), 6 (●,○) e 10 % (▲,Δ), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).

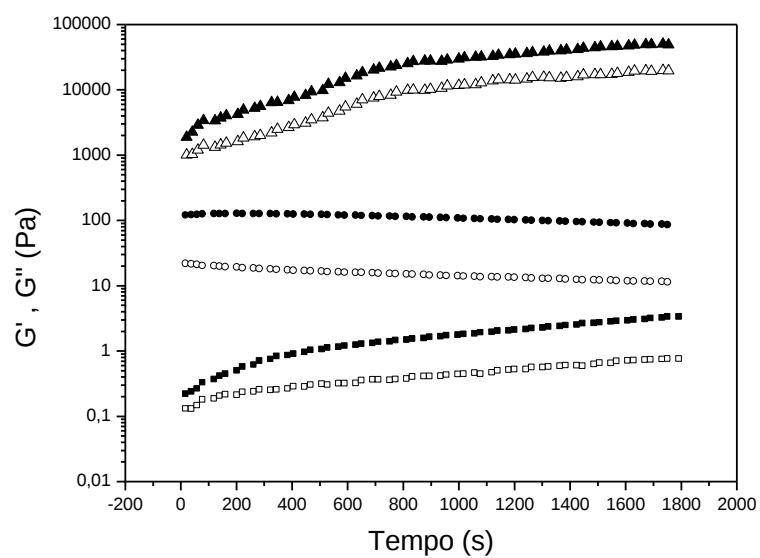


Figura B2: Cinética de gelatinização a 63 °C nas concentrações de 2 (■,□), 6 (●,○) e 10 % (▲,Δ), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).

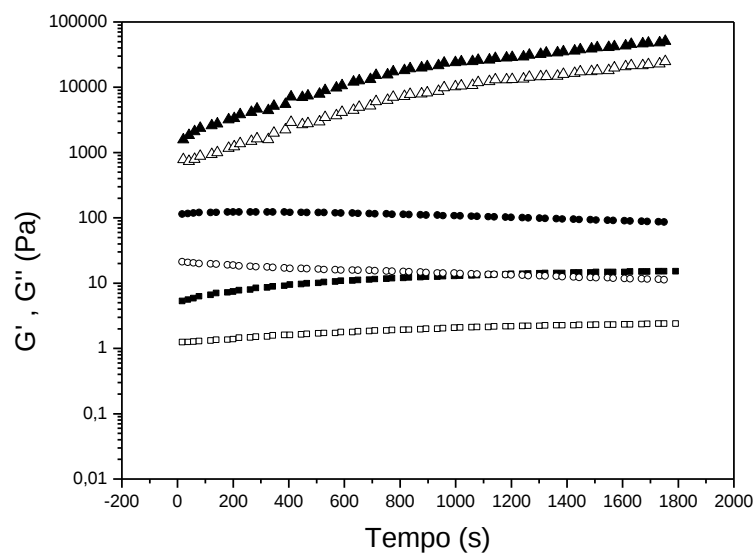


Figura B3: Cinética de gelatinização a 64 °C nas concentrações de 2 (■,□), 6 (●,○) e 10 % (▲,Δ), G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos).