RELAÇÃO ENTRE A ADIÇÃO DE SACAROSE E PECTINA, COMPORTAMENTOS REOLÓGICOS E DINÂMICAS DO CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO DE POLPAS DE MORANGO E ABACAXI

TATIANA NUNES FERNANDES

2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

TATIANA NUNES FERNANDES

RELAÇÃO ENTRE A ADIÇÃO DE SACAROSE E PECTINA, COMPORTAMENTOS REOLÓGICOS E DINÂMICAS DO CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO DE POLPAS DE MORANGO E ABACAXI

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência dos Alimentos para a obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende

LAVRAS
MINAS GERAIS- BRASIL
2008

Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da UFLA

Fernandes, Tatiana Nunes.
Relação entre a adição de sacarose e pectina, comportamentos reológicos e dinâmicas do congelamento e descongelamento de polpas de morango e abacaxi / Tatiana Nunes Fernandes. – Lavras : UFLA, 2008.
153 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2008.
Orientador: Jaime Vilela de Resende.
Bibliografia.

1. Polpas de frutas. 2. Congelamento. 3. Descongelamento. 4. Reologia. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 664.8047

TATIANA NUNES FERNANDES

RELAÇÃO ENTRE A ADIÇÃO DE SACAROSE E PECTINA, COMPORTAMENTOS REOLÓGICOS E DINÂMICAS DO CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO DE POLPAS DE MORANGO E ABACAXI

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência de Alimentos para a obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 25 de fevereiro de 2008.

Profa. Dra. Mônica Elisabeth Torres Prado UFLA

Prof. Dr. Alexandre de Paula Peres UFLA

Prof. Dr. Jefferson Luiz Gomes Corrêa UFLA

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

DEDICATÓRIA

Dedico à minha mãe, Solange e
ao meu pai, Edson.
Esta conquista é para vocês!

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência dos Alimentos, pela oportunidade. Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo apoio financeiro.

Ao prof. Dr. Jaime Vilela de Resende, pela orientação e apoio.

Aos professores Alexandre, Jefferson e Mônica, pela colaboração para a melhoria e a qualidade do trabalho.

Aos professores Eduardo Vilas Boas, Luiz Carlos, Fabiana, João de Deus e Rosemary (DCA), Marcelo, Paulo e Daniel (DEX), Eduardo Alves e Heloísa (DFP), pelos esclarecimentos e ajuda.

Ao Prof. Luiz Onofre e à Agroteste Pesquisa e Desenvolvimento, pelo apoio no fornecimento de frutas.

Aos estagiários Marciu, Rafael, Fernanda e Ingrid, pela contribuição, idéias e amizade.

Aos funcionários do DCA, pelo apoio e amizade.

À minha fantástica família, tanto de Minas como do Sul, pelo incentivo e vibração a cada conquista. Agradeço, em especial, à vovó Irmã, que consegue ser tão presente, mesmo estando tão longe, sempre interessada. É a maior torcedora da família. E ao meu padrinho, Raul que, com sua experiência acadêmica, esteve presente em todas as etapas deste trabalho.

Aos professores e amigos Soraia, Joelma e José Guilherme.

A Verônica, pela ajuda estatística e pessoal.

A Cibele, pelo grande exemplo, incentivo e valiosas dicas.

Aos amigos que me conquistaram durante minha estada em Lavras: Abel, Antônia, Lizandra, Érika, Márcia, Sandra, Fabianos, Fausto, Lili, Ju

Miamoto, Camila, Gustavo, Ludmila, Ricardo e pessoal do Net Lab, Dr. João Tomás, Isa, Cynthia e Illa.

À República Bananinha: Carol, Cláudia, Claudinha, Maísa, Rosi, Nara, Paulinha, Rosalinha e agregados: Aline, Cida, Danilo, Ricardo e Gustavo, pela amizade, carinho e apoio.

Às amigas de sempre, Kell, Mari, Sôe Lets

A Joyce Maria, pela enorme amizade que veio de BH, se consolidou aqui em Lavras e me ajudou muito nesta fase de desafios.

Ao Gui, pelo exemplo de superação, força e alegria de viver.

SUMÁRIO

Página

RESUMO I
ABSTRACT III
1 INTRODUÇÃO 1
2 REFERENCIAL TEÓRICO 4
2.1 Mercado de frutas 4
2.2 Polpa de fruta 5
2.2.1 Fluxograma do processamento de polpas de frutas 6
2.3 Congelamento de polpa de frutas 8
2.3.1 Etapas do processo de congelamento 8
2.3.1.1 Pré-resfriamento 9
2.3.1.2 Mudança de fase 9
2.3.1.3 Têmpera 11
2.3.2 Cristalização da água 11
2.3.2.1 Tipos de cristalização 12
2.3.2.2 Crescimento dos cristais de gelo 14
2.3.2.3 Morfologia dos cristais de gelo 15
2.3.2.4 Controle da cristalização 16
2.3.3 Estado da água em alimentos congelados 17
2.3.4 Efeitos de aditivos em sistemas congelados 21
2.3.4.1 Ação da pectina e da sacarose 23
2.4 Descongelamento de sistemas alimentícios 24
2.5 Qualidade de polpa de frutas 26
2.5.1 Sólidos solúveis 26
2.5.2 Atividade de água 27
2.5.3 Cor 28
2.6 Reologia 29
2.6.1 Classificação dos fluidos 31
2.6.2 Modelo reológico Lei da Potência 36
3 MATERIAL E MÉTODOS 40
3.1 Preparo das amostras 40
3.2 Métodos 40
3.2.1 Caracterização físico-química 40
3.2.1.1 Determinação de sólidos solúveis 40
3.2.1.2 Determinação da atividade de água 41
3.2.1.3 Determinação de cor 41
3.2.1.4 Determinação de pH 42

3.2.1.5 Determinação de acidez 42
3.2.1.6 Determinação do teor de umidade 43
3.2.2 Congelamento 43
3.2.2.1 Dinâmica de congelamento 45
3.2.2.2 Caracterização de concentrações polarizadas 45
3.2.3 Descongelamento 47
3.2.4 Comportamento reológico 48
3.2.5 Análises microestruturais 49
3.3 Delineamento experimental 49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 51
4.1 Morango 51
4.1.1 Propriedades físico-químicas 51
4.1.2 Avaliação da dinâmica de congelamento das polpas em função da concentração de aditivos 60
4.1.2.1 Históricos de temperatura 60
4.1.2.2 Efeito dos aditivos sobre a temperatura de congelamento inicial dos sistemas 64
4.1.2.3 Efeito dos aditivos sobre a fração de gelo em função do tempo em polpas de morango congeladas 66
4.1.2.4 Efeito dos aditivos sobre a concentração polarizada 71
4.1.3 Análise do tempo de derretimento 73
4.1.4 Reologia 81
4.1.5 Microestrutura, reologia e dinâmica do congelamento dos sistemas 90
4.2 Abacaxi 92
4.2.1 Propriedades físico-químicas 92
4.2.2 Avaliação da dinâmica de congelamento das polpas em função da concentração de aditivos 97
4.2.2.1 Históricos de temperatura 97
4.2.2.2 Efeito dos aditivos sobre a temperatura de congelamento inicial dos sistemas 100
4.2.2.3 Efeito dos aditivos sobre a fração de gelo em função do tempo em polpas de abacaxi congeladas 101
4.2.2.4 Efeito dos aditivos sobre a concentração polarizada 105
4.2.3 Análise do tempo de derretimento 107
4.2.4 Reologia 115
4.2.5 Microestrutura, reologia e dinâmica do congelamento dos sistemas 123
5 CONCLUSÕES 125
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 126
ANEXOS 133

RESUMO

FERNANDES, Tatiana Nunes. **Relação entre adição de sacarose e pectina, comportamentos reológicos e dinâmicas de congelamento e descongelamento de polpas de morango e abacaxi**. 2008. 153 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

Polpas de morango (*Fragaria ananassa*) e de abacaxi (*Ananás comosus*), adicionadas de sacarose e pectina, foram caracterizadas quanto às propriedades físico-químicas e reológicas. As relações entre o comportamento reológico, as dinâmicas de congelamento e descongelamento e a microestrutura dos cristais de gelo das polpas de cada fruta foram estabelecidas. A caracterização físico-química (teor de sólidos solúveis, atividade de água, cor, pH, acidez titulável e umidade) e reológica das amostras foi feita antes e depois do processo de congelamento/descongelamento. O congelamento das amostras foi realizado em banho ultratermostático, a -20°C, em recipiente de aço inoxidável isolado no fundo, de modo a ter transferência de calor unidimensional em cilindro infinito. Durante o congelamento, foram registradas as temperaturas com intervalos de 2 minutos, até 3 horas de processo, com o auxílio de dois termopares posicionados no centro geométrico e na lateral. A fração de gelo das amostras foi estimada por modelos teóricos usando a umidade e a temperatura de início de congelamento dos sistemas medidos experimentalmente. Durante o congelamento, foram retiradas amostras, a cada 60 minutos, para a avaliação da concentração por polarização. As amostras foram descongeladas a 19°C. O processo de descongelamento foi avaliado pela relação tempo versus aumento de superfície plana, com temperatura controlada do ambiente em 19°C. As áreas foram obtidas por edição de fotografias registradas com intervalo de 2 minutos, até o descongelamento completo em software analisador de imagens. A adição de sacarose e pectina aumentou o teor de sólidos solúveis e diminuiu o teor de umidade, que não foi influenciado pelo processo de congelamento/descongelamento para as polpas de morango e as de abacaxi. A polpa de morango apresentou comportamento de fluido pseudoplástico e a polpa de abacaxi comportamento dilatante. As polpas de ambas as frutas apresentaram o efeito sinérgico da sacarose e pectina em meio ácido, pelo aumento da viscosidade. Os processos de descongelamento das polpas de morango e de abacaxi foram mais rápidos nas amostras mais concentradas de sacarose e pectina. A fração de gelo das polpas de morango não teve influência da adição de sacarose e pectina, comprovando a ausência de concentração por polarização

durante o congelamento. A presença dos aditivos diminuiu a fração de gelo das amostras de polpa de abacaxi. As amostras da lateral tiveram formação de gelo mais rápida que no centro das amostras, evidenciando o congelamento unidimensional em cilindro proposto nas polpas de morango e de abacaxi. A microestrutura das polpas de morango e de abacaxi foi influenciada pelos fatores estudados (adição de sacarose e pectina), diminuindo a velocidade da frente de congelamento nas amostras mais concentradas.

* Orientador: Jaime Vilela de Resende – UFLA

ABSTRACT

FERNANDES, Tatiana Nunes. **Relation among the rheologic behaviour and the dynamics of freezing and thawing of strawberry and pineapple pulp with the addition of sucrose and pectin**. 2008. 153 p. Dissertation (Master Program in Food Science) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

Physical-chemical and rheological properties of the strawberry (*Fragaria ananassa*) and pineapple (*Ananás comosus*) pulps with sucrose and pectin addition were characterized. Relation among the rheology, freezing and thawing dynamics and ice crystals microstructure of the pulps were established. The characterizations (rheologic and physical-chemical) were done before and after the process of freezing/thawing. Samples were frozen in a water-bath at -20°C, in a stainless steel recipient with a thermal isolated bottom to establish the front freezing direction in an infinite cylinder. During the freezing process the temperatures were registered, with an interval of 2 minutes until complete 3 hours of the process, with two thermocouples located on the geometric center and on the lateral of the recipient. Ice fractions were calculated with mathematical equations. Samples were taken off from the cylinder during the freezing process at each 60 minutes. Thawing process was assessed by the relation among time and surface area growing with the thawing process at 19°C. The addiction of sucrose and pectin increased the soluble solids and decreased the water content, and the freezing process did not influence in these responses for the both pulps. Strawberry pulp was a pseudoplastic fluid and the pineapple pulp dilatant fluid. Both pulps showed a synergic effect of the sucrose and pectin in acid enviroment and this fact confirmed the increase in the viscosity. The thawing processes of the strawberry and pineapple pulps were faster on the most concentrated samples. Strawberry pulp ice fraction did not have influence with the addiction of sucrose and pectin, proving the absence of polarized concentration during the freezing process. The presence of sucrose and pectin decreased the pineapple pulp ice fraction. The microstructure of strawberry and pineapple pulps were influenced by the factors studied decreasing the freezing front velocity on the most concentrated samples.

[*] Advisor: Jaime Vilela de Resende - UFLA

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a maior parte da produção de alimentos é sazonal, principalmente os de origem vegetal, e o desenvolvimento de métodos essenciais que prolonguem o período de armazenamento se faz necessário. O país é um dos maiores produtores em vários mercados de frutas, sendo notável a grande variedade destes itens no mercado.

O estado de Minas Gerais tem microclimas característicos com grande produção e potencial para a exploração de frutíferas tropicais e subtropicais. Nos últimos anos, houve grande expansão, aumentando de maneira significativa a influência desta atividade na economia do estado e, principalmente, na renda familiar de pequenos agricultores (Ramos & Mendonça, 2002). Grande parte desta produção é comercializada *in natura*, impedindo qualquer processo de aumento da produção. Um grande desafio é tornar pequenas agroindústrias aptas a diversos processamentos, agregando valores e produzindo produtos de qualidade.

O processamento de frutas para a obtenção de polpas congeladas é uma atividade agroindustrial importante, na medida em que se agrega valor econômico à fruta.

O congelamento é um dos métodos mais eficientes para a manutenção da qualidade de frutas (sucos, polpas, inteiros e em pedaços), diminuindo os efeitos deteriorativos quando estes estão expostos à temperatura ambiente. O congelamento, embora eficiente, produz efeitos prejudiciais, comprometendo a qualidade dos produtos, que depende da velocidade, do meio de resfriamento e das condições de armazenamento posterior.

Quando a fruta é congelada na forma de polpa, o efeito do processo de congelamento é verificado pela alteração na consistência da polpa e por meio de

mudanças em suas composições causadas por reações químicas durante o armazenamento posterior. A consistência da polpa e a aparência global são mais bem mantidas quando a polpa é congelada rapidamente (Wang & Chang, 1994).

Polpas de frutas com adição de pectina e sacarose têm sido usadas como matéria-prima em diversos processos, tais como na fabricação de geléias, doces, sorvetes e picolés. O uso destes aditivos afeta o comportamento reológico da polpa de fruta, alterando a concentração de componentes em relação à polpa original e, conseqüentemente, as características físico-químicas e microestruturais dos produtos obtidos nas etapas posteriores do processamento, como no congelamento e no descongelamento.

O processo de congelamento é extremamente dependente das propriedades relacionadas ao produto. O conhecimento dos fatores que interferem na mudança de estado da polpa é substancial para o monitoramento e o controle do cristal de gelo e, conseqüentemente, da qualidade do produto congelado. A incorporação de aditivos em diferentes concentrações na polpa é capaz de modificar o comportamento dinâmico do congelamento e a disposição das moléculas de água no estado cristalino.

Em diferentes sistemas, essas substâncias promovem estruturações específicas (hexagonal, arbórea ou esférica) de grande relevância porque caracterizam as interações nos sistemas polpa-cristal de gelo. Também influenciam nos fenômenos de concentração (separação) por polarização, número e tamanho dos cristais de gelo durante o congelamento e velocidade de escoamento, como fluidez durante o descongelamento.

O presente trabalho foi realizado com os seguintes objetivos:

✓ determinar as propriedades químicas, físicas e físico-químicas das polpas de abacaxi e de morango adicionadas de pectina e sacarose em diferentes concentrações e suas alterações devido aos processos de congelamento e descongelamento;

- ✓ caracterizar o comportamento reológico das polpas antes do congelamento e depois do descongelamento, em função das diferentes concentrações de aditivos;
- ✓ analisar a influência dos parâmetros reológicos sobre o comportamento dinâmico do congelamento dos sistemas e sua correlação com a concentração por polarização em protótipos de congeladores metálicos cilíndricos por imersão;
- ✓ obter os históricos de temperatura durante o congelamento para os diferentes sistemas;
- ✓ estimar a fração de água não congelada em função da temperatura e correlacionar com os históricos de temperatura e concentrações locais;
- ✓ avaliar a dinâmica dos sistemas durante o congelamento/descongelamento e correlacionar com o comportamento reológico;
- ✓ avaliar a microestrutura e o crescimento de cristais de gelo nos diferentes sistemas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Mercado de frutas

A fruticultura mundial foi responsável pela produção de 504,966 milhões de toneladas em 2005. O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas (Figura 1), com produção acima de 35 milhões de toneladas, cerca de 5% da mundial, ficando atrás apenas da China e da Índia (FAO, 2006; citado por Maia et al., 2007). A produção agrícola é relativamente bem distribuída no Brasil, pois praticamente não há limitações críticas para a produção de frutas e hortaliças em qualquer parte do território nacional (Cortez et al., 2002).

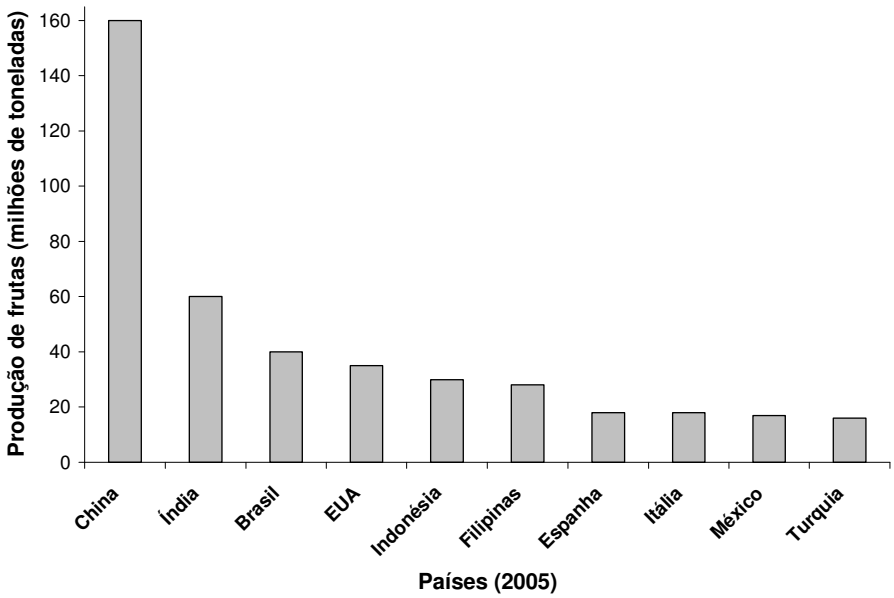


FIGURA 1 Produção de frutas, em milhões de toneladas, por país, no ano de 2005 (FAO 2006, citado por Maia et al., 2007)

Em todo o mundo, se observa um destacado aumento no consumo de frutas tropicais. O cultivo da fruticultura ocupa, no Brasil, dois milhões de hectares e gera PIB de 1,5 bilhão de dólares. Existem mais de trinta pontos de produção distribuídos de norte a sul do país. A balança comercial de frutas frescas no Brasil encerrou o ano de 2005 com um superávit de 267 milhões de dólares, 39% superior ao ano anterior (Kuskoski et al., 2005).

2.2 Polpa de fruta

A elevada perecibilidade dos frutos é responsável por perdas superiores a 25%, na época de safra e este fato tem levado os produtores a desenvolverem novos processos, com vista a aumentar seu tempo de vida útil (Salgado et al., 1999). Segundo Garcia (1981), as principais causas das perdas são: demora excessiva na comercialização, produto de baixa qualidade, embalagem inadequada, condições climáticas (calor e umidade), transporte inadequado e infra-estrutura de armazenamento imprópria.

A conservação de frutas na forma de sucos, polpas e outros produtos foi desenvolvida para aumentar a oferta das mesmas e para a utilização dos excedentes de produção. Sua utilização é quase sempre como matéria-prima para processamento de outros produtos, como néctares, sucos, geléias, sorvetes e doces (Brunini et al., 2002).

O processamento de frutas para a obtenção de polpas é uma atividade agroindustrial de fundamental importância para o processo de desenvolvimento econômico e social, pois desempenha o papel de alavancar vários outros segmentos da indústria de alimentos, além de ser uma maneira simples de aproveitar e estocar o excesso de frutas produzidas na safra (Araújo et al., 2000).

Polpa de fruta é o produto obtido por esmagamento das partes comestíveis de frutas carnosas por processos tecnológicos adequados. O produto

é designado por "polpa", seguido do nome da fruta, como, por exemplo, "polpa de goiaba" (Brasil, 1978).

O produto deve ser preparado com frutas sãs, limpas e isentas de parasitos e de detritos animais ou vegetais. Não deve conter fragmentos das partes não comestíveis da fruta nem substâncias estranhas à sua composição normal. É tolerada a adição de sacarose em proporção a ser declarada no rótulo. As características organolépticas devem ser: aspecto de pasta mole, cor, cheiro e sabor próprios (Brasil, 1978).

A procura pelas polpas de frutas teve um aumento significativo nos últimos anos, pelo fato de as polpas terem uma alta vida de prateleira, em torno de seis meses, além de disponibilizar às indústrias matéria-prima para o processamento de outros produtos durante todo o ano (Haminiuk, 2007).

2.2.1 Fluxograma do processamento de polpas de frutas

As principais etapas do processamento de polpas de frutas estão apresentadas no fluxograma da Figura 2. Os processos utilizados na conservação de polpa de frutas são: enchimento a quente ou processo *hot-filling*, conservação por meio de aditivos químicos, conservação por congelamento e processo asséptico (Peixoto et al., 2007).

O processo de enchimento a quente é indicado para o processamento de polpas de frutas tropicais, pois elas apresentam natureza ácida (pH<4,5) ou para polpas de frutas que podem ser acidificadas (banana e mamão). A pasteurização da polpa pode ser realizada em trocadores de calor, devendo permanecer, durante 60 segundos, a 92±2°C, e imediatamente enviada para o sistema de enchimento, embalada à temperatura de pasteurização ou próximo dela e posteriormente resfriada (Peixoto et al., 2007).

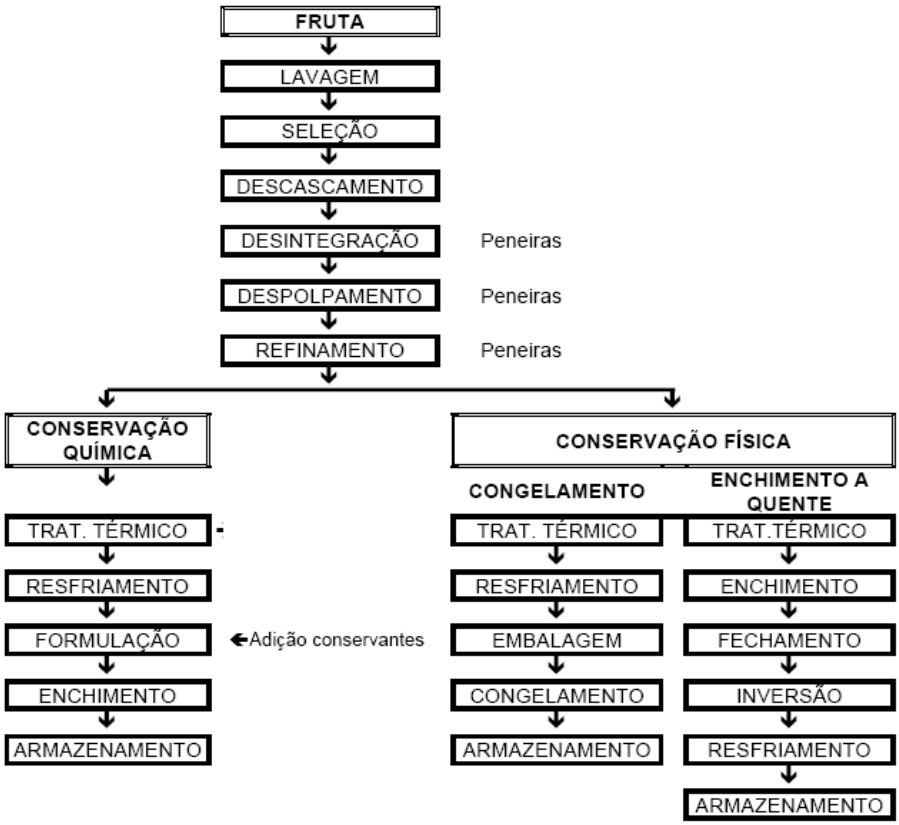


FIGURA 2 Fluxograma dos processamentos de polpa de frutas (Peixoto et al., 2007).

O processo de congelamento diminui as reações químicas e a atividade biológica da fruta pela imobilização da água. Portanto, o uso do congelamento rápido de polpas de frutas dá origem a produtos de excelentes características quanto à cor, ao aroma e ao sabor, próximas às das frutas *in natura*. O alto custo da cadeia de frio é compensado pela qualidade do produto e pela economia e pelas possibilidades de utilização de diferentes tipos de embalagem. Estes

fatores possibilitam a sua exportação e encontram mercado fácil e seguro, mesmo em âmbito de mercado interno, sendo utilizadas em pequenos estabelecimentos, restaurantes, indústrias de balas e chocolates, laticínios e artigos de confeitarias, entre outros.

No sistema de congelamento, após a pasteurização, a polpa é resfriada imediatamente, na faixa compreendida entre 0° e 2°C, em trocador de calor tubular ou de superfície raspada, onde o produto entra em contra corrente com o fluido refrigerante. Posteriormente, o material é acondicionado em embalagens de diferentes tamanhos e tipos (flexíveis ou sacos plásticos acondicionados em caixas ou tambores de até 200 kg). A seguir, o produto é levado a um túnel de congelamento (-40°C) para o congelamento rápido da polpa que, então, será transferida para câmaras de armazenamento (–18°C) (Peixoto et al., 2007).

2.3 Congelamento de polpa de frutas

O congelamento de polpa de frutas visa basicamente estender a vida útil do seu consumo, preservando a qualidade por inibição dos possíveis processos deteriorativos (Cabral & Furtado, 1997). O processo de congelamento diminui a atividade de água (a_w) do alimento, a qual se transforma em gelo. O baixo valor de temperatura (geralmente inferior a -5°C) e o abaixamento da aw inibem o crescimento microbiano e retardam a atividade enzimática, a oxidação de lipídios e a reação de Maillard (Araújo, 1999).

2.3.1 Etapas do processo de congelamento

Segundo Chevalier et al. (2000), o processo de congelamento pode ser dividido em três etapas principais: o pré-resfriamento, a mudança de fase e a têmpera (Figura 3).

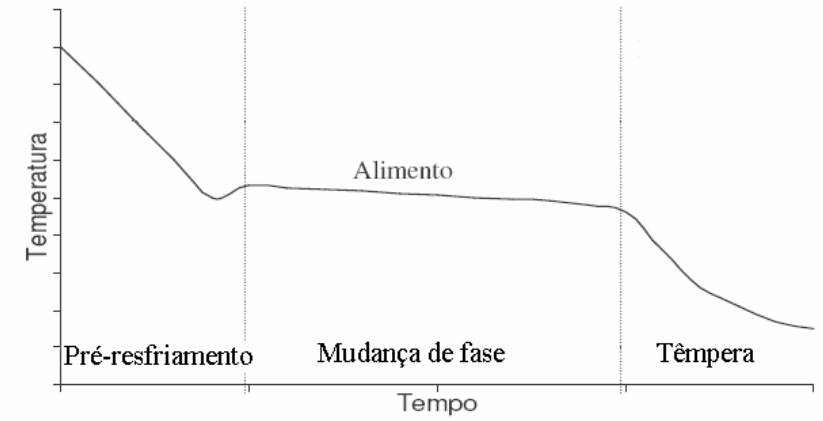


FIGURA 3 Curva característica do processo de congelamento (Ota, 2006).

2.3.1.1 Pré-resfriamento

Inicialmente, há o estágio de pré-resfriamento, compreendendo o período decorrido entre o início do processo, com o produto a uma temperatura relativamente alta, até que se atinja a temperatura na referida região onde começa a cristalização da água (ponto de congelamento). O calor transferido da amostra, sem afetar a mudança de fase, é chamado de calor sensível (Araújo et al., 2000; Barbosa-Cánovas et al., 2005; Chevalier et al., 2000).

2.3.1.2 Mudança de fase

O ponto de congelamento, início da mudança de fase, é definido como a temperatura na qual o primeiro cristal de gelo aparece e o líquido a esta temperatura está em equilíbrio com o sólido. O ponto de congelamento da água pura é correspondente à temperatura de 0°C (273K). A água sofre sub-resfriamento antes do início da formação de gelo, etapa que cria condições necessárias para a nucleação e a liberação rápida do calor latente de

congelamento com posterior crescimento do cristal de gelo (Barbosa-Cánovas et al., 2005; Cleland, 1992).

Jie et al. (2003) confirmaram que o ponto de congelamento de frutas (células inteiras) é diferente de sucos ou polpas processadas. Quando a fruta é congelada, cristais de gelo são formados primeiramente nos espaços intercelulares. Com o crescimento dos cristais de gelo, a água sai das células diminuindo o tamanho destas. A membrana celular é obstáculo para a transferência de água para o exterior da célula, dificultando o crescimento dos cristais de gelo. Entretanto, a respiração das frutas libera calor. Estes fatos levam ao abaixamento do ponto de congelamento das frutas (Figura 4). Nos sucos e polpas, o ponto de congelamento é somente afetado pela concentração.

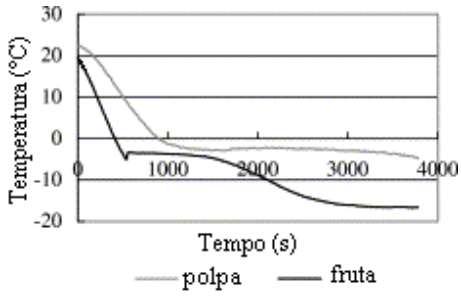


FIGURA 4 Curva de congelamento do *Manai grape* (adaptado de Jie et al., 2003).

Mudança de fase, ou congelamento, é o período no qual a temperatura sofre pequena variação, a maior parte da água muda de fase líquido-sólido e o calor removido é o latente (Chevalier et al., 2000). O processo de cristalização é a formação de uma fase sólida organizada em uma solução. Para a água pura,

esta fase acontece com temperatura constante, entretanto, existe um leve abaixamento da temperatura em alimentos, devido à concentração de solutos na porção de água não congelada (Barbosa-Cánovas et al., 2005).

2.3.1.3 Têmpera

No final do processo de congelamento tem-se o período de têmpera ou redução da temperatura, na qual a maior parte da água já foi convertida para o estado sólido, até atingir uma temperatura final considerada como a temperatura em qualquer parte do produto, inclusive seu centro térmico. Nesta fase, o calor latente é desprezível, se comparado com o calor sensível e a temperatura diminui (Araújo et al., 2000; Chevalier et al., 2000).

Com o passar do tempo, os cristais de gelo crescem em tamanho, se agregam, diminuem em número e assumem morfologias mais compactas e estruturas internas mais perfeitas, na tentativa de atingir um estado de equilíbrio caracterizado por energia livre mínima e potenciais químicos igualados em todas as fases. Este processo é referido como maturação ou recristalização e ocorre durante o armazenamento prolongado de alimentos congelados, sendo acelerado sob flutuações da temperatura de armazenamento (Fennema, 1991).

2.3.2 Cristalização da água

O processo de cristalização é constituído de duas etapas: a nucleação e o crescimento do cristal. Na primeira, ocorre uma condensação do material devido à colisão das partículas e, na segunda, verifica-se o aumento em tamanho do núcleo e formação do cristal.

A cristalização inicia quando são alcançadas condições favoráveis para a agregação em um arranjo ordenado de um grupo de moléculas formando partículas chamadas núcleos de cristalização. Estas condições são determinadas pela correlação entre temperatura, velocidade de resfriamento, concentração de solutos e magnitude das forças orientando as moléculas no líquido (Guegov, 1981).

2.3.2.1 Tipos de cristalização

Dois tipos de cristalização inicial são possíveis: homogênea e heterogênea (catalítica).

Os centros de cristalização homogênea são formados durante uma agregação aleatória de moléculas de água em estruturas de gelo acima de um tamanho crítico. A nucleação homogênea é aquele processo em que agregados de moléculas surgem espontaneamente por flutuações de densidades aleatórias. Em termos termodinâmicos, o ponto de equilíbrio do congelamento (T_E = 273,15 K) indica a temperatura na qual as energias livres de Gibbs (potenciais químicos) das fases líquida e gelo são as mesmas. A formação de um núcleo leva a um desequilíbrio, energia superficial positiva (σ^{iw}) e energia livre de volume negativa (A). A soma destes dois componentes e as contribuições relativas destes à energia livre global com o aumento do raio são a razão para a existência de um tamanho de núcleo crítico a uma dada temperatura. De acordo com a teoria clássica da nucleação, a energia livre de formação (ΔF) de um agregado de moléculas de água (considerada uma esfera de raio r) é dada pela equação (1).

$$\Delta F(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 A + 4\pi r^2 \sigma^{iw} \qquad (1)$$

em que: ΔF é a energia livre de formação de agregado de moléculas de água;

r é o raio do agregado de moléculas de água;

A é a energia livre de formação da unidade de gelo a partir da solução (negativa);

σ^{iw} é a energia superficial da interface gelo-solução (positiva);

Considerando a equação (2), agregados com o raio menor que o raio crítico ($r<r^*$) são instáveis, mas agregados que atinjam r^* (equação (3)) por uma flutuação oportuna atuarão como núcleo de crescimento para o gelo. O raio crítico (r^*) diminui com a redução da temperatura e a probabilidade de nucleação

se aproxima da unidade por volta de -41°C, que é a temperatura de nucleação homogênea. Para a nucleação homogênea, a taxa de formação de núcleos por unidade de volume é uma função da temperatura, como mostrado na equação (4).

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 0 \tag{2}$$

$$r^* = -\frac{2\sigma^{iw}}{A} \tag{3}$$

$$J \propto \exp\left(-\Delta T^{-2} T^{-3}\right) \tag{4}$$

em que: F é a energia livre de formação

r é o raio do agregado de moléculas de água;

r* é o raio crítico do agregado de moléculas de água;

A é a energia livre de formação da unidade de gelo a partir da solução (negativa);

σ^{iw} é a energia superficial da interface gelo-solução (positiva);

J é a taxa de formação de núcleos por unidade de volume para nucleação homogênea;

ΔT é o sub-resfriamento ($\Delta T = T_E - T$) ;

T é a temperatura absoluta;

T_E – ponto de equilíbrio do congelamento (T_E=273,15K)

Com velocidades de congelamento rápidas, a velocidade de propagação de gelo inicial é insuficiente para manter o equilíbrio com a taxa de retirada de calor e ocorre um aumento no sub-resfriamento (ΔT). Acompanhando este sub-resfriamento ocorre um aumento na freqüência de nucleação, formando núcleos mais ativos. Durante o congelamento lento, a propagação do gelo pode manter o equilíbrio com a retirada de calor e o resultado são poucos núcleos ativos e a

formação de pequena quantidade de grandes cristais de gelo (Guegov, 1981; Reid, 1983; Muhr et al., 1986; Blanshard & Franks, 1987).

A nucleação heterogênea ocorre quando partículas sólidas atuam como sítios para a formação do cristal. A presença de uma superfície ativa de uma partícula dentro do sistema introduz uma região de energia livre superficial que aumenta a probabilidade de formação de um agregado de dimensões críticas. Normalmente, estas partículas são substâncias que são insolúveis em água e seu tamanho, localização e características moleculares determinam o caráter de formação do gelo. Isso porque o número de moléculas de água que necessitam ordenação inicial é muito mais baixo e a temperatura de nucleação é mais alta que aquela da nucleação homogênea.

Em sistemas biológicos, a presença de membranas celulares interfere substancialmente no curso normal da cristalização inicial ao lado das células. Se, sob congelamento, a célula permanece intacta, a cristalização intracelular não pode ocorrer antes que uma determinada temperatura seja atingida, quando o raio crítico do cristal é menor que o raio dos poros na parede celular e a cristalização possa penetrar no interior do citoplasma (Guegov, 1981).

2.3.2.2 Crescimento dos cristais de gelo

O crescimento do cristal de gelo é possível quando ocorrer a nucleação. Enquanto a nucleação exige vários graus de sub-resfriamento, o crescimento do cristal ocorre com o mínimo de sub-resfriamento. A velocidade de resfriamento é o fator básico na obtenção de certo tipo de estrutura cristalina e é mais significativa para o crescimento do que a temperatura. O crescimento do gelo a partir da água pura é um processo complexo e a introdução de solutos aumenta ainda mais os níveis de complexidade. A viscosidade da solução desempenha uma importante função neste processo, mas outros fatores também estão envolvidos. Estes fatores incluem a rejeição do soluto a partir da interface

de crescimento do gelo e também, possivelmente, a adsorção seletiva dos solutos na interface de crescimento. As três taxas potenciais importantes nas etapas determinantes para o crescimento do cristal são a transferência de calor, a transferência de massa e a cinética das reações na interface (Reid, 1983; Muhr et al., 1986).

O grau de deslocamento da água para a formação de cristais de gelo depende da velocidade de congelamento. O congelamento rápido, devido à formação de grande número de cristais em pouco tempo, resulta em menos deslocamento que no congelamento lento (Fennema, 1991).

Além da velocidade de congelamento, as altas concentrações das soluções exercem influência sobre o processo de cristalização, bem como a dinâmica do processo de difusão. A redução da mobilidade desfavorece agregações de cristais próximos entre si, mantendo-os reduzidos em tamanho e quantidade. É sabido que, aumentando-se a velocidade de deslocamento de uma solução e ou reduzindo a viscosidade da solução pelo decréscimo da concentração de soluto, pode-se aumentar o coeficiente de transferência de massa para ajudar o soluto, na interface gelo-solução, a ser transportado no corpo fluido (Chen et al., 1998).

2.3.2.3 Morfologia dos cristais de gelo

A formação de cristais pode ocorrer de diferentes formas, dependendo do meio. Assim, por exemplo, cristais hexagonais regulares são formados por moléculas de água em períodos longos no congelamento da água pura. Na presença de solutos em solução, as moléculas de água cristalizam junto ao sólido, levando à formação de cristais irregulares, nos quais várias colunas são formadas a partir do centro de cristalização. Em altas taxas de congelamento, o número de lanças formadas a partir do centro é muito grande e não se observa a formação das colunas, sendo as unidades formadas esféricas. O tipo e o número

de unidades cristalinas formadas dependem da taxa de congelamento e da concentração de um soluto em solução (Colla & Prentice-Hernández, 2003).

Congelamentos rápidos e ultra-rápidos costumam produzir cristais de gelo esféricos. Dos respectivos núcleos partem agulhas de gelo muito finas que, na sua forma externa, constituem uma esfera. Aumentando-se a velocidade de congelamento, estas agulhas tornam-se cada vez mais delgadas e o cristal acaba por tornar-se transparente. No congelamento de tecido biológico prevalecem os dendritos irregulares (Woinet et al., 1998).

2.3.2.4 Controle da cristalização

Com base nos fatores responsáveis pela nucleação e pelo crescimento de cristais de gelo, uma série de estratégias foi proposta por Blanshard & Franks (1987), dependendo dos objetivos finais do produto congelado:

- inibição da nucleação: em que existe uma redução constante na temperatura de congelamento e os benefícios de uma minimização dos processos físicos e químicos sem os efeitos deletérios do congelamento e *freeze-concentration*. O ponto de congelamento do produto é abaixado pela introdução de quantidades massivas de materiais osmoticamente ativos como os açúcares;

- controle da nucleação: visto que a nucleação e o crescimento são taxas de processos dependentes da temperatura com pontos ótimos a diferentes temperaturas, então, as taxas relativas da nucleação e de crescimento dos cristais de gelo podem ser manipuladas, explorando apropriadamente as velocidades de transferência de calor e as condições dos parâmetros físico-químicos dos sistemas;

- controle do crescimento do cristal de gelo: a presença e o acúmulo de aditivos micro e macromoleculares podem modificar as propriedades de difusão/coligativas na interface gelo-água e, por meio desta, limitar o crescimento extensivo do cristal de gelo ou recristalização. Em alguns sistemas alimentares, as macromoléculas (proteínas, polissacarídeos) formam uma rede

de gel a baixas temperaturas que reduzem o crescimento e modificam os hábitos do cristal;

- utilização do estado vítreo: o estado vítreo é caracterizado pela mobilidade molecular extremamente reduzida. É um sistema desordenado com alta viscosidade que, presumivelmente, minimizaria qualquer processo quimicamente deteriorativo. No entanto, o estado vítreo é atingido com facilidade apenas por um número limitado de sistemas, principalmente aqueles em que o soluto não cristaliza facilmente das soluções, mas, ao contrário, forma soluções supersaturadas sob concentração.

2.3.3 Estado da água em alimentos congelados

A importância da água na determinação das propriedades de alimentos congelados é evidente por várias razões. Como a maioria dos alimentos a serem congelados tem mais de 50% de teor de umidade, a água é o componente predominante. O processo de congelamento causa uma mudança de fase na água e as propriedades do produto congelado são influenciadas significativamente pelas diferenças das propriedades da água nos estados não congelado e congelado (Heldman, 1982).

Uma das características do congelamento de alimentos é a mudança gradual na temperatura enquanto a mudança de fase ocorre. Isso implica que a fração de água congelada muda continuamente com a temperatura abaixo do ponto de início de congelamento. Como as propriedades do produto estão ligadas ao estado da água no produto, estas vão variar com a temperatura e, mais especificamente, com a duração que a mudança de fase da água tenha ocorrido. Outra característica do congelamento de alimentos é o abaixamento da temperatura de início de congelamento. A magnitude deste abaixamento varia com o produto e tem relação com a composição deste, mais especificamente com o conteúdo de água (Heldman, 1982).

A partir do ponto em que a água do alimento começa a mudar de fase (líquido-sólido), durante o processo de congelamento, começam a se formar os cristais de gelo. Durante esta fase, a fração mássica de gelo aumenta e a fração de água não congelada diminui. O comportamento das curvas das frações mássicas de gelo e de água não congelada em função do abaixamento de temperatura de gel composto de 40% de sacarose é mostrada na Figura 5.

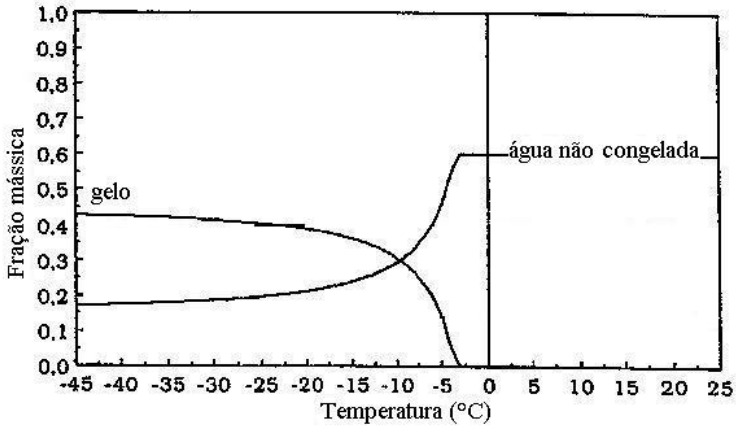


FIGURA 5 Curvas de fração mássica de gelo e água não congelada de (adaptado de Renaud et al., 1992).

A estimativa da fração mássica de gelo (X_{gelo}) de alimentos a temperaturas menores que a de início de congelamento foi baseada na equação (5) derivada da Lei de Raoult (Heldman, 1982) com auxílio das equações (6) e (7).

$$\ln X_A = \frac{\Delta H_f}{R_g}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right) \qquad (5)$$

$$X_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_s}{M_s}} \tag{6}$$

$$m_S = 1 - m_a \tag{7}$$

Em que: X_A é a fração molar de água não congelada;

ΔH_f é o calor latente de fusão da água (6003 J/mol);

R_g é a constante universal dos gases (8314 J/gmol.K);

T_A é o ponto de congelamento da água (273,15 K);

T é a temperatura de congelamento do produto (K);

m_A é a fração mássica de água;

M_A é o peso molecular da água;

m_S é a fração mássica de sólidos;

M_S é o peso molecular efetivo dos sólidos.

A equação (5) pode ser usada diretamente se a massa e o peso molecular efetivo dos componentes do produto que influenciam no congelamento da água são definidos.

Na maioria dos casos, estes componentes não são conhecidos e a equação (5) não pode ser usada diretamente. Esta pode ser usada, de qualquer modo, como uma relação para a estimativa da fração de água não congelada em função da temperatura.

Como temperaturas de início de congelamento de vários produtos têm sido mensuradas e publicadas, estes valores podem ser usados para estabelecer os pesos moleculares aparentes para a fração mássica de sólidos totais nos produtos (Heldman, 1982).

O processo de congelamento pode ser descrito pela Figura 6. A formação de gelo na temperatura de início de congelamento resulta em um sistema de três fases, com os sólidos do produto sendo concentrados com a fase de água não

congelada. Esta etapa resulta em um aumento da fração mássica de sólidos solúveis na fração não congelada do produto e uma correspondente depressão da temperatura de congelamento. Este processo continua até que a temperatura do alimento esteja no nível desejado. Esta descrição do processo de congelamento ilustra a necessidade da mudança de temperatura durante a remoção do calor latente e a oportunidade de usar a equação (5) para estimar a relação entre fração de água não congelada versus temperatura (Heldman, 1982).

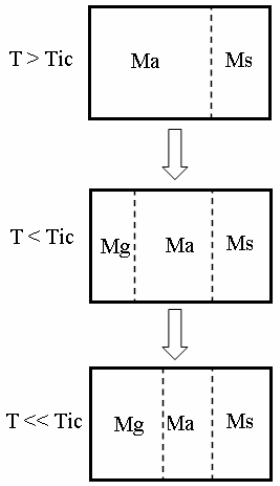


FIGURA 6 Ilustração esquemática do processo de congelamento de alimentos, em que Ma: fração mássica de água não congelada, Ms: fração mássica de sólidos, Mg: fração mássica de água congelada, T: temperatura da amostra, Tic: temperatura de início de congelamento do produto (Heldman, 1982).

O conhecimento do conteúdo da relação entre a água não congelada e a temperatura do produto é importante pela dependência das propriedades dos alimentos em relação ao seu teor de água. Propriedades de alimentos congelados podem ser estimadas pelo conhecimento de propriedades dos componentes do

produto e as frações da composição total representadas por estes componentes (Heldman, 1982).

2.3.4 Efeitos de aditivos em sistemas congelados

A qualidade de alimentos congelados é influenciada pelo tamanho e pelo número de cristais de gelo produzidos durante o congelamento. A formação de cristais de gelo grandes durante o congelamento afeta negativamente as propriedades sensoriais e a textura dos alimentos (Fernández et al., 2007).

Hidrocolóides são amplamente usados em indústrias de sorvetes e sobremesas congeladas para limitar o tamanho do cristal de gelo e proteger o alimento de choques térmicos e secagem. Porém, ainda existe discussão sobre os seus efeitos na forma dos cristais de gelo, quantidade (água congelável) e sobre o tamanho desses cristais. Os cristais de gelo podem ser menores ou não, de acordo com a capacidade do hidrocolóide de se ligar à água e aumentar a viscosidade da mistura (Fernández et al., 2007).

Buyong & Fenema (1988), citados por Fenández et al. (2007), relataram que, em concentrações menores que 2% (p/p), hidrocolóides como carboximetilcelulose, alginato de sódio, goma guar, goma locusta e carragena reduziram a quantidade de gelo a menos de 3%, enquanto a gelatina não produziu efeito. A goma guar e a goma locusta foram as que obtiveram menores efeitos, reduzindo a água congelável de 0,8%-1%. Aumentando a concentração dos hidrocolóides, a quantidade de água congelável diminui.

Estabilizantes retardam o crescimento do cristal de gelo depois da nucleação pelo mecanismo de difusão de massa. Hidrocolóides não formadores de gel inibem a formação de cristais de gelo alongados, prevenindo o crescimento no tamanho do cristal a baixas temperaturas em armazenamentos com flutuações de temperatura.

A água tem uma constante dielétrica (habilidade de neutralizar a atração entre cargas elétricas) que contribui para o seu comportamento como um quase solvente universal. A adição de um soluto reduz o ponto de congelamento porque diminui a disponibilidade de água e reduz a pressão de vapor, embora decresça a temperatura na qual as fases vapor, líquido e sólido estão em equilíbrio (Kramer & Boyer, 1995). A depressão do ponto de congelamento, uma propriedade coligativa, consiste na variação entre a temperatura de congelamento de uma mistura e a temperatura de congelamento do solvente puro (Levine, 1995).

Quando sistemas alimentícios são congelados, o processo de congelamento fica mais complexo pela existência de água livre e ligada. A água ligada não congela, mesmo a temperaturas muito baixas. A água não congelável contém sólidos solúveis, que causam diminuição no ponto de congelamento da água para menos que 0°C. Durante o processo de congelamento, a concentração de sólidos solúveis aumenta na água não congelada, resultando em uma variação na temperatura de congelamento (Barbosa-Cánovas et al., 2005).

Além da velocidade de congelamento, as altas concentrações das soluções exercem influência sobre o processo de cristalização, bem como a dinâmica do processo de difusão. A redução da mobilidade desfavorece agregações de cristais próximos entre si, mantendo-os reduzidos em tamanho e em quantidade. É sabido que, aumentando-se a velocidade de deslocamento de uma solução e ou reduzindo a viscosidade da solução pelo decréscimo da concentração de soluto, pode-se aumentar o coeficiente de transferência de massa para ajudar o soluto, na interface gelo-solução, a ser transportado no corpo fluido (Chen et al., 1998).

Cottrell et al. (1979), citados por Carneiro (2001), observaram que certos polissacarídeos usados como estabilizantes em sorvetes exerciam somente um controle mínimo sobre o crescimento do cristal de gelo em sorvetes

estocados, a -35°C, por 16 semanas. Todos os hidrocolóides foram retardantes ineficientes no crescimento do cristal, quando comparados com a sacarose. Aumentando-se a viscosidade da solução, ocorre um decréscimo na velocidade linear de cristalização. Contudo, as curvas diferem em forma, inclinação e posição, dependendo do hidrocolóide usado e com a presença ou a ausência de sacarose.

2.3.4.1 Ação da pectina e da sacarose

A pectina é um colóide hidrófilo natural, polissacarídeo, que consiste em cadeias lineares de ácido D-galacturônico unidas em α-1,4. Na cadeia existem moléculas de ramnose e, nesses pontos, há uma quebra na linearidade da estrutura molecular. A pectina é um ácido poligaracturônico com grau variável de grupos carboxílicos metilados e tem a propriedade de gelificação (Bobbio & Bobbio, 2001).

As pectinas são subdivididas em duas classes, uma com alto grau de metoxilação (>50%), HMP e a outra com baixo grau de metoxilação, LMP. Pectinas com alto grau de metoxilação gelificam em meio ácido e em presença de altas concentrações de um co-soluto, geralmente a sacarose (Brandão & Andrade, 1999).

No substrato ácido da fruta, a pectina é um colóide que contém cargas negativas. A adição de açúcar a esse substrato influencia o equilíbrio entre a pectina e a água, desestabilizando a pectina, formando uma malha semelhante a uma rede, capaz de reter líquido e aglutinar o açúcar sob a forma de um gel. A continuidade da malha formada pela pectina e a densidade das fibras dependem diretamente da concentração da pectina. Quanto maior a sua concentração, mais densas serão as fibras e, portanto, o gel será mais forte. A rigidez da malha é também influenciada pela concentração de açúcar e pela acidez do meio. Quanto maior a concentração de açúcar, menor quantidade de água livre será encontrada na estrutura, logo a estrutura será mais rígida (Silva, 2000).

A solução coloidal de pectina contém micelas altamente hidratadas com cargas negativas, devido aos grupos COO^-. Para a passagem de sol a gel, deve-se provocar a aproximação das micelas pela a eliminação das suas cargas, abaixando-se o pH até 2,8-3,5 e retirando-se, pelo menos parcialmente, a água de hidratação. Por resfriamento, forma-se o gel que é termo-reversível.

Considerando $R\text{-}COO^-nH_2O$ como uma representação da molécula de pectina hidratada, a gelificação se daria segundo o esquema:

$$R - COO^- nH_2O \xrightarrow{H^+} R - COOH \quad nH_2O$$

$$R - COOH \quad nH_2O \xrightarrow{açúcar} R - COOH \quad (n - m)H_2O + açúcar \quad mH_2O$$

O esquema simplificado mostra a formação do gel por efeito do ácido e do açúcar por protonação do grupo carboxílico ionizado e a desidratação da micela de pectina pelo açúcar (sacarose). O açúcar, neste esquema, tem a função de agente desidratante. Entretanto, a alta quantidade de açúcar e de água usada na gelificação permitirá a formação de soluções concentradas de sacarose e existe a possibilidade de se ter uma rede formada por moléculas de pectina, contendo solução supersaturada ou mesmo saturada de açúcar. O açúcar poderia estar unindo moléculas de pectina, dando rigidez ao gel (Bobbio & Bobbio, 2001).

2.4 Descongelamento de sistemas alimentícios

Durante o descongelamento, modificações indesejáveis podem ocorrer nos alimentos e na matéria viva, devido a reações químicas (insolubilização de proteínas, oxidação de lipídios) ou físicas (recristalização, mudanças de volume), além das alterações que podem ser ocasionadas pelo crescimento de microrganismos, principalmente se as práticas de descongelamento forem violadas. Se o tempo-temperatura de descongelamento fosse simplesmente o inverso do congelamento, cuidados tomados no congelamento poderiam também

ser tomados no descongelamento. Entretanto, o padrão de descongelamento não é simplesmente o inverso do congelamento e este processo assume fundamental importância (Fennema et al., 1973).

Tecidos, géis e outros materiais aquosos que transmitem calor fundamentalmente por condução apresentam tempos de descongelamento maiores do que os de congelamento, considerando-se diferenciais de temperatura iguais (Colla & Prentice-Hernandez, 2003).

Segundo Colla & Prentice-Hernandez (2003), as diferenças nas taxas de congelamento e descongelamento podem ser explicadas com base em várias propriedades da água e do gelo, as quais são:

– elevado calor latente de cristalização;

– condutividade térmica (o gelo transmite energia calorífica a uma taxa quatro vezes maior do que a água) e

– difusividade térmica (o gelo sofre mudança na temperatura a uma taxa, aproximadamente, nove vezes maior do que a água).

No congelamento ocorre a remoção de calor latente de cristalização através da camada de gelo que aumenta com o tempo e pela diminuição da temperatura do produto que está sendo congelado. Uma vez que o gelo tem condutividade e difusividade térmicas elevadas, o congelamento ocorre rapidamente. Por outro lado, o descongelamento envolve adição de calor latente de fusão através da camada de água congelada, que diminui com o tempo e com a diminuição da temperatura. A água apresenta baixa condutividade e difusividade térmicas, comparada ao gelo, por isso o descongelamento ocorre mais lentamente que o congelamento. Deve ser enfatizado que essas diferenças entre os tempos de congelamento e descongelamento ocorrem principalmente quando a energia térmica é transferida preferencialmente por condução (Colla & Prentice-Hernandez, 2003).

2.5 Qualidade de polpa de frutas

Uma variedade de indicadores físicos e químicos de qualidade tem sido desenvolvida para monitorar a qualidade de frutas e produtos,como peso do fruto, sólidos totais e solúveis, atividade de água, acidez total, cor externa ou interna e firmeza, entre outros (Varela et al., 2005).

2.5.1 Sólidos solúveis

Os principais açúcares solúveis presentes em frutos são a glicose, a frutose e a sacarose. A sacarose é o principal açúcar de translocação das folhas para os frutos. O grau de doçura do fruto é função da proporção nos teores dos açúcares solúveis (Chitarra & Chitarra, 2005).

Segundo Branco (1995), o estudo da influência da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico é de grande importância para o cálculo e a previsão das operações de evaporação e o desempenho de evaporadores.

Devido à presença de sólidos solúveis na fase aquosa, a temperatura de início de congelamento estará abaixo de 0°C. Quanto maior o teor de sólidos solúveis na fase aquosa, mais baixo é o ponto de congelamento inicial (Guegov, 1981). A concentração de sólidos solúveis na fase aquosa aumenta à medida que a água é removida como gelo, levando ao abaixamento do ponto de congelamento. Logo, o congelamento de um produto vegetal não ocorre a uma temperatura constante, mas em uma faixa de temperatura. A velocidade de formação do gelo é maior na temperatura de congelamento inicial do produto e torna-se menor com o abaixamento da temperatura.

Geralmente, os sistemas alimentares, principalmente vegetais, são constituídos por vários componentes apresentados como uma fase aquosa contendo sólidos solúveis, uma matriz de sólidos insolúveis, tais como carboidratos de cadeia longa e proteínas. Durante o processo de congelamento,

as alterações mais drásticas ocorrem na fase aquosa, com a conversão da água líquida em cristais de gelo, resultando na crescente concentração de sólidos solúveis no líquido remanescente (Reid, 1983).

2.5.2 Atividade de água

O teor de umidade representa a medida da quantidade de água no alimento. A atividade de água permite quantificar o grau de liberdade da água contida no alimento, bem como a sua disponibilidade para atuar como solvente ou participar em reações químicas e bioquímicas, sendo uma propriedade amplamente empregada para indicar a estabilidade do alimento (Fennema, 1996).

A água no alimento pode estar quimicamente ligada ao soluto (covalentemente, por ligação dipolo–dipolo, etc.), adsorvida superficialmente à matriz do alimento, retida intermolecularmente por efeito capilar ou relativamente livre. Na forma livre, a água favorece o crescimento microbiano e atua como meio de transporte em reações enzimáticas e químicas (Fennema, 1996).

Para o abaixamento da atividade de água de alimentos, podem ser empregados processos como o congelamento e a adição de solutos. O congelamento diminui a atividade de água por indisponibilizar a água que estará no estado sólido, pelo abaixamento da temperatura e os solutos, por se ligarem às moléculas de água.

O higrômetro de ponto de orvalho é um dos métodos para a determinação da atividade de água e baseia-se na medida de pressão de vapor que determina a temperatura exata em que ocorre a condensação do vapor da água. O ar é resfriado sem mudança no conteúdo de água até que a saturação seja alcançada, quando, então, é medida a temperatura, que pode ser relacionada

com a pressão de vapor, a umidade relativa e a atividade de água por cartas psicrométricas (Ditchfield, 2000).

2.5.3 Cor

A cor influencia significativamente a aceitabilidade do produto. Geralmente, afeta o julgamento, sendo utilizada como forte indicador de qualidade (Araújo, 1999). Os pigmentos vegetais, com destaque para as clorofilas, carotenóides e antocianinas, desempenham um papel fundamental na coloração dos vegetais. A coloração se associa diretamente com o frescor e o grau de maturação, no caso de frutas e hortaliças *in natura* (Vilas Boas, 2002).

A oxidação é a principal causa da deterioração de várias substâncias biologicamente importantes, alterando diversas propriedades, como qualidade sensorial, valor nutricional e funcionalidade. Embora a oxidação, em geral, tenha sua origem na fração lipídica, muitas vezes, outros componentes são afetados, como os pigmentos (Araújo, 1999).

Segundo Ramos (1987), a preservação dos carotenóides durante o processamento é um dos grandes desafios dos processadores de alimento, pois estes são compostos extremamente suscetíveis às reações oxidativas devido ao seu alto grau de insaturação. Sua estabilidade varia com a temperatura, o oxigênio, a luz, o teor de umidade, o pH e a estrutura. O congelamento em nitrogênio líquido é recomendado na conservação dos carotenóides para análises laboratoriais posteriores (Vilela, 1998) por resultar em menor porção de água que permanece no estado líquido, o que, segundo Cheftel et al. (1989), minimiza as reações oxidativas.

Pela facilidade da quantificação da cor, vários estudos tentam correlacionar essa propriedade aos mais diversos tratamentos que podem causar sua alteração nos alimentos, como congelamento, estocagem, tipo de embalagem, temperatura de cozimento relacionada à destruição de microrganismos e uso de aditivos, dentre outros (Sabadini et al., 2001).

2.6 Reologia

O comportamento reológico representa o comportamento mecânico dos materiais quando em processo de deformação devido a um campo de tensões. Importantes nos fenômenos relacionados à transferência de massa que tem lugar nos processos industriais, as características reológicas são também imprescindíveis na otimização, no controle e nos cálculos de processos. Esses conhecimentos servem, igualmente, para o desenvolvimento de produtos e correlação de parâmetros físicos e sensoriais (Ferreira et al., 2002).

Nos últimos tempos, a reologia tem ganhado importância crescente em conseqüência do aumento da concorrência e dos custos que fazem com que as indústrias busquem métodos de controle de qualidade no processamento e, se possível, estimem as propriedades de novos produtos, já durante seu desenvolvimento. Em virtude das certificações de qualidade, como ISO 9000, necessita-se, hoje mais do que nunca, não apenas do conhecimento do funcionário experiente (Costa, 2006).

A qualidade e a formulação de um produto devem estar documentadas de maneira objetiva e compreensível. A caracterização das propriedades de fluxo, obtidas por meio de modernos viscosímetros e reômetros, pode ser de grande ajuda, pois ela garante documentação objetiva e precisa (Costa, 2006).

Para a fabricação de certos produtos derivados de frutas utiliza-se a polpa concentrada, a qual será submetida aos processos de industrialização. Para que cada etapa do processo seja economicamente viável, é fundamental o conhecimento das propriedades físicas e químicas da polpa submetida a tais processos. Dentre essas propriedades, o comportamento reológico ocupa posição de grande destaque, sendo útil não só como medida de qualidade, mas também em projetos, avaliação e operação dos equipamentos processadores de alimentos, tais como bombas, sistemas de agitação e tubulações (Vidal et al., 2004).

A escassez de dados sobre as propriedades físicas de polpas de frutas tropicais e, em particular, sobre seu comportamento reológico, tem levado a indústria nacional a utilizar, no processo de fabricação de polpas, condições semelhantes às aplicadas na produção de sucos de laranja. Por terem propriedades diferentes, os resultados não atingem o mesmo nível de qualidade. (Vidal et al., 2000).

Todos os produtos líquidos derivados de frutas são sistemas bifásicos, compostos por partículas sólidas dispersas em um meio aquoso. Alguns apresentam escoamentos newtonianos, embora a maioria flua com características pseudoplásticas. A variabilidade do comportamento reológico está relacionada com a alteração estrutural provocada pelo cisalhamento (Costell & Duran, 1982, citado por Ferreira et al., 2002).

A sedimentação de partículas pode envolver baixas taxas de cisalhamento, a secagem por pulverização envolverá altas taxas de cisalhamento, enquanto o escoamento em tubulação de fluidos alimentícios irá ocorrer em uma moderada taxa de cisalhamento (Tabela 1).

Extrapolar os dados experimentais sob uma ampla faixa de taxa de cisalhamento não é recomendado, pois pode introduzir erro significativo quando se for avaliar o comportamento reológico (Steffe, 1996).

TABELA 1 Taxas de cisalhamento típicas aplicadas em vários processos.

Situação	Taxa de deformação (s^{-1})	Aplicação
Sedimentação de partículas em suspensão em um líquido	10^{-6}-0^{-3}	Pimenta em molhos para saladas
Drenagem sob gravidade	10^{-1}-10^{1}	Pequeno contêiner para alimentos
Extrusão	10^{1}-10^{2}	Cereais, macarrão, polímeros
Calandragem	10^{1}-10^{2}	Massa de pão (cilidragem)
Mastigar e engolir	10^{1}-10^{2}	Alimentos
Revestimento em profundidade	10^{1}-10^{2}	Confeitos
Mistura e agitação	10^{1}-10^{3}	Processamento de alimentos
Escoamento em tubulação	10^{0}-10^{3}	Processamento de alimentos

2.6.1 Classificação dos fluidos

Os fluidos podem ser classificados em newtonianos e não-newtonianos (Figura 7). Os primeiros são aqueles que se comportam como fluidos ideais, isto é, os seus componentes não teriam qualquer interação entre si, enquanto os não-newtonianos seriam os fluidos reais. Não existem, naturalmente, fluidos ideais, mas tão somente fluidos cujo comportamento se aproxima do ideal, como é o caso de líquidos puros, soluções verdadeiras diluídas e poucos sistemas coloidais (Bobbio & Bobbio, 2001).

Aqueles que obedecem à lei de Newton são chamados fluidos Newtonianos. Estes começam a fluir quando uma tensão é aplicada e a deformação cessa instantaneamente quando a tensão é removida. Em fluidos newtonianos, a viscosidade é constante em relação ao tempo de cisalhamento e esta não muda em uma situação de re-teste. A viscosidade só é dependente da temperatura (Patil & Magdum, 2006).

Fluidos não-newtonianos não obedecem à lei de Newton do escoamento de fluidos. A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é constante. Como objetos não simétricos passam uns pelos outros, o mesmo acontece durante o escoamento; seus tamanhos, formas e coesividades determinam quanta força é requerida para movê-los. Em outra taxa de escoamento, o alinhamento dos objetos pode ser diferente e mais ou menos força será requerida para manter o movimento (Patil & Magdum, 2006).

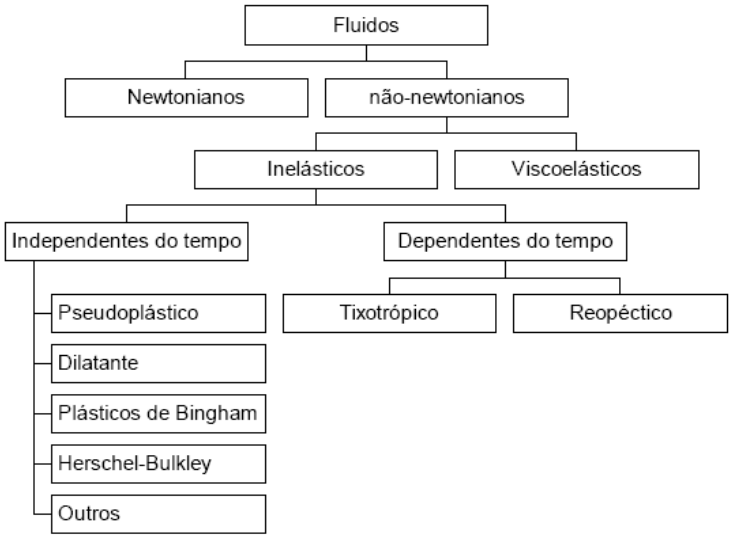


FIGURA 7 Classificação dos fluidos (Toneli et al., 2005).

Fluidos newtonianos e não-newtonianos estão representados graficamente na Figura 8 (Patil & Magdum, 2006).

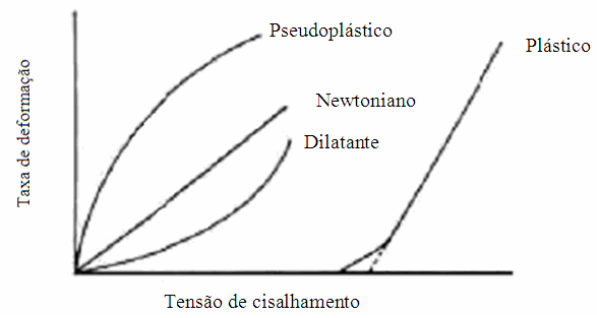


FIGURA 8 Reograma típico ilustrativo de fluidos newtonianos, pseudoplásticos, dilatantes e plásticos.

Existem vários tipos de comportamentos de fluidos não-newtonianos, caracterizados pelo modo com que a viscosidade do fluido muda em resposta a variações na taxa de deformação.

Fluidos não-newtonianos viscoelásticos podem ser descritos como aqueles que apresentam, simultaneamente, propriedades de fluidos (viscosas) e de sólidos (elásticas), podendo as propriedades viscosas ser não-newtonianas e dependentes do tempo. As propriedades elásticas, por sua vez, manifestam-se por meio da presença de tensões perpendiculares à direção de cisalhamento com magnitude diferente daquelas apresentadas pelas tensões paralelas à direção de cisalhamento (Torrest, 1982). Segundo Steffe (1996), manifestações dessa natureza podem ser muito fortes e criar problemas, durante o processamento de alimentos. Porém, em muitos alimentos fluidos, o comportamento elástico é pequeno ou pode ser desprezado, fazendo com que a função viscosidade se torne a principal área de interesse.

Segundo Patil & Magdum (2006) os tipos mais comuns de fluidos não-newtonianos são:

Pseudoplásticos

Este tipo de fluido apresenta viscosidade decrescente com o crescimento da taxa de deformação, independente do tempo de aplicação da força, e, ao cessar a causa deformante, o fluido volta a ter o valor de viscosidade aparente inicial. Por exemplo: emulsões, soluções diluídas de polímeros, xampu, sangue e suco de laranja;

Os fluidos pseudoplásticos representam a maior parte dos fluidos de comportamento não-newtoniano. De acordo com Vidal & Gasparetto (2000), esse comportamento pode ser explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade. Essas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo a resistência ao escoamento.

Os produtos que se comportam como fluidos pseudoplásticos tendem a apresentar um comportamento newtoniano, quando submetidos a grandes gradientes de velocidade, provocado pelo total alinhamento molecular. Por outro lado, sob baixas taxas de deformação, a distribuição completamente casual das partículas também induz a esse tipo de comportamento (Vidal & Gasparetto, 2000).

Os fluidos pseudoplásticos, durante o escoamento, podem apresentar três regiões distintas: região de baixas taxas de deformação, região de taxas de deformação médias e região de altas taxas de deformação, como mostrado na Figura 9.

Na região newtoniana de baixas taxas de deformação, a viscosidade aparente (ηo), chamada de viscosidade limitante à taxa de deformação zero, não varia com a taxa de deformação aplicada. Na região de taxas de deformação médias, a viscosidade aparente (η) diminui com o aumento da taxa de deformação (comportamento pseudoplástico) e, na região de altas taxas de

deformação, a viscosidade aparente (η_∞) volta a ficar constante e é chamada de viscosidade limitante a taxas de deformação infinitas.

Segundo Steffe (1996), a região de taxas de deformação médias é a mais importante para a consideração de dada performance de equipamentos para o processamento de alimentos. A região newtoniana de baixas taxas de deformação pode ser importante em problemas que envolvam baixas deformações, como é o caso de sedimentação de partículas em fluidos.

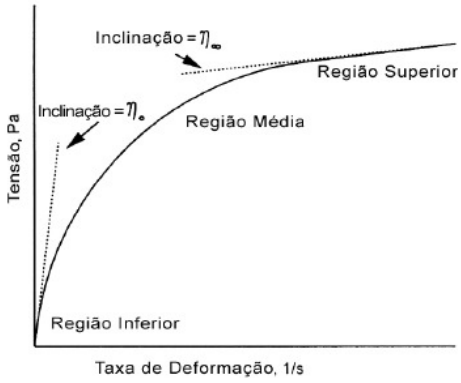


FIGURA 9: Reograma idealizado para um fluido pseudoplástico (Steffe, 1996)

Dilatante

Este tipo de fluido apresenta um aumento na viscosidade com o aumento na taxa de deformação, voltando à viscosidade aparente inicial ao cessar a força aplicada, independentemente do tempo de aplicação dessa força.

Plástico

Este tipo de fluido se comporta como sólido em condições estáticas. Certa força deve ser aplicada ao fluido antes que algum escoamento seja induzido. Esta força é chamada *yield value*, abaixo da qual o material se

comporta essencialmente como um sólido elástico. Uma vez que este valor é excedido e o escoamento inicia, fluidos plásticos podem ter características newtonianas, pseudoplásticas ou dilatantes. Um exemplo é a suspensão de argila.

Tixotrópico e reopético

Alguns fluidos mudam a viscosidade com o tempo em condições de taxa de deformação constante. Tixotrópico é o fluido que passa por um decréscimo na viscosidade com o tempo, enquanto é submetido a constante tensão. Fluido reopético tem, essencialmente, comportamento oposto do tixotrópico; nele, a viscosidade aumenta com o tempo em uma taxa constante.

2.6.2 Modelo reológico Lei da Potência

Os modelos reológicos podem relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas como concentração, temperatura, pH, índice de maturação. Esse conhecimento é indispensável no controle de qualidade, no controle intermediário em linhas de produção e no projeto e dimensionamento dos equipamentos e dos processos. Podem ser isotéricos ou não isotéricos. No primeiro caso descrevem o comportamento do fluido a uma temperatura fixa. No segundo, incluem reações específicas, como funções de temperatura. Dependendo do comportamento, o modelo utilizado possui ou não a tensão inicial. Para os fluidos não-newtonianos, os modelos são todos empíricos e representam o ajuste mais conveniente ao reograma (Branco, 1995).

Segundo Steffe (1996), vários fatores influenciam na seleção do modelo reológico a ser usado para descrever o comportamento de um fluido particular. Muitos modelos, em acréscimo aos modelos da Lei da Potência, plástico Bingham e Herschel-Bulkley, têm sido usados para representar o comportamento do fluxo de fluidos não-newtonianos. Algumas das equações, como a de Casson modificada e a Herschel-Bulkley generalizada, têm sido

usadas em modelos matemáticos para resolver problemas de engenharia de processos alimentícios envolvendo amplas faixas de taxas de deformação.

O modelo da Lei da Potência é um dos mais extensivamente empregados para descrever o comportamento reológico dos sucos de frutas naturais e das polpas de frutas, os quais, normalmente, apresentam substâncias pécticas e polpa. Esse modelo é, geralmente, suficiente para propostas industriais e proporciona uma representação razoável de muitos fluidos pseudoplásticos (n<1) e dilatantes (n>1), sendo usualmente preferido por apresentar apenas dois parâmetros, o índice de consistência (K em $Pa.s^n$) e o índice de comportamento (n, adimensional). Além disso, é um modelo realmente conveniente, pois, além de ser simples, ele tem sido amplamente empregado em estudos de mecânica dos fluidos e de transferência de calor. Assim, o número de informações disponíveis na literatura relacionada a este modelo é consideravelmente vasto. No entanto, apesar de todas estas vantagens, ao usar o modelo da Lei da Potência, deve-se considerar que, para n<1, quando a taxa de deformação se anula, a viscosidade aparente tende ao infinito, o que denota dificuldades conceituais graves (Gratão, 2006).

Mitschka (1982) desenvolveu um procedimento que determina os parâmetros reológicos da Lei da Potência dos fluidos usando o viscosímetro Brookfield modelo RV com *spindles* de disco (*Brookfield Engineering Laboratory, Stoughton, MA*). A técnica "método de Mitschka" é simples de entender e de executar. Além disso, requer somente o viscosímetro modelo Brookfield que é um instrumento de baixo custo e comum na indústria de alimentos.

O modelo de Ostwald-de Waelle (Lei da Potência) é descrito segundo a equação (8).

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n \tag{8}$$

em que: σ é a tensão de cisalhamento (Pa);

K é o índice de consistência ($Pa.s^n$);

γ é a taxa de deformação (s^{-1});

n é o índice de comportamento do fluxo (adimensional).

Briggs & Steffe (1997) estudaram o uso do método de Mitschka no modelo de Lei da Potência para purê de banana, molho para salada *Catalina*, molho *enchilada* e xarope para panquecas, usando o viscosímetro Brookfield. Os autores chegaram a resultados comparáveis aos calculados com dados de viscosímetro padrão de cone e prato. Isso revelou que o método de Mitschka pode ser base de um teste de controle de qualidade aceitável e de baixo custo para vários produtos alimentícios líquidos.

Aplicando esse método, o índice de comportamento do fluxo (n) é calculado pela equação (9), a tensão de cisalhamento pela equação (10) e a taxa de deformação pela equação (11).

$$n = \frac{d(\log_{10} \sigma)}{d(\log_{10} N)} \tag{9}$$

$$\sigma = k_{\alpha\sigma}(C * leitura_do_indicador) \tag{10}$$

$$\gamma = k_{N\gamma}(N) \tag{11}$$

em que: n é 0 índice de comportamento do fluxo (adimensional);

σ é a tensão de cisalhamento (Pa);

N é a velocidade rotacional (rpm);

$k_{\alpha\sigma}$ é o fator de conversão da taxa de deformação (min/s);

C é a constante *spring*;

γ é a taxa de deformação (s^{-1});

$k_{N\gamma}$ é o fator de conversão da taxa de deformação (min/s);

N é a velocidade rotacional (rpm).

A introdução do "C" na equação (10) representa uma extensão do método Mitschka, que foi desenvolvido, originalmente, para viscosímetro modelo RV (Briggs & Steffe, 1997). Na Tabela 1A (Anexo) são apresentados os

valores de "C" em relação ao modelo de viscosímetro Brookfield usado. Os valores de $k_{N\gamma}$ (fator de conversão da taxa de deformação) são função do número do *spindle* e do índice de comportamento do fluxo (n) com os valores apresentados na Tabela 2A (Anexo).

A viscosidade aparente é a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, como mostrado na equação (12).

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \tag{12}$$

em que: σ é a tensão de cisalhamento (Pa) e γ é a taxa de deformação (s^{-1}).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparo das amostras

O morango (*Fragaria ananassa* L., cv. Oso Grande) e o abacaxi (*Ananas comosus* (L.) *Merril*, cv. Pérola) utilizados neste trabalho foram adquiridos no mercado local da cidade de Lavras (MG), originados das Centrais de Abastecimento de Minas Gerais, Ceasa .

Para a obtenção das polpas, as frutas foram higienizadas, processadas com a utilização de microprocessador (Braun AG 4243) e refinadas em peneira (Granutest com abertura de 0,6mm) para o morango e em organza para o abacaxi.

As polpas foram adicionadas de sacarose (0% a 20%) e pectina cítrica (0% a 1%) e homogeneizadas com o auxílio do misturador Turratec TE-102.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização físico-química

As análises foram realizadas com as polpas de morango e de abacaxi sem aditivos e nos 11 tratamentos de cada polpa com adição de sacarose e pectina, antes do congelamento e depois do descongelamento. O descongelamento foi feito à temperatura ambiente (19°C), conforme método 974.12 (a) (Association of Official Analytical Chemists, AOAC, 1990).

3.2.1.1 Determinação de sólidos solúveis

A determinação de sólidos solúveis foi feita por refratometria segundo o método 932.12 da AOAC (1990) com o uso do refratômetro digital da marca ATAGO PR-100. Os resultados foram expressos em °Brix.

A porcentagem de ganho/perda de sólidos solúveis da amostra tratada em relação à amostra in natura foi calculada pela equação (13)

$$\%SS = \frac{SS_{trat} - SS_{in}}{SS_{in}} \cdot 100 \qquad (13)$$

em que: %SS é a porcentagem de sólidos solúveis;

S_{trat} são os sólidos solúveis da amostra tratada;

S_{in} são os sólidos solúveis da amostra *in natura.*

3.2.1.2 Determinação da atividade de água

A atividade de água (Aw) das amostras foi obtida por leitura direta no termo-higrômetro AQUA-LAB digital, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., EUA), com temperatura controlada de 25,0 ± 0,5°C.

3.2.1.3 Determinação de cor

A coloração da polpa foi mensurada com colorímetro eletrônico Minolta Chroma Meter CR 2000 (Minolta Câmera Co. Ltd, Osaka, Japan), a 25°C. Neste sistema de representação de cor, os valores L*, a* e b* descrevem a uniformidade da cor no espaço tridimensional, em que o valor L* corresponde a quão claro e quão escuro é o produto analisado (0 = preto; 100 = branco). Os valores de (a*) correspondem à escala do verde ao vermelho (a* negativo, verde; a* positivo, vermelho) e os valores de (b*) correspondem à escala do azul ao amarelo (b* negativo, azul; b* positivo, amarelo).

A tonalidade (a*/b*) e a saturação ($a^{*2}+b^{*2}$) foram calculadas. O cálculo do índice colorimétrico diferença de cor (ΔE*) foi obtido pela equação (14) (MINOLTA, 1994).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5} \qquad (14)$$

em que: ΔE* é o valor para diferença de cor;

ΔL* é a diferença entre a leitura L* da amostra antes de congelar e a leitura L* da amostra descongelada;

Δa* é a diferença entre a leitura a* da amostra antes de congelar e a leitura a* da amostra descongelada;

Δb* é a diferença entre a leitura b* da amostra antes de congelar e a leitura b* da amostra descongelada.

3.2.1.4 Determinação de pH

O pH foi determinado por potenciometria com eletrodo indicador de vidro, utilizando o pHmetro Schott Handylab.

3.2.1.5 Determinação de acidez

A acidez titulável foi analisada pelo método de volumetria 942.15 da AOAC (1990). O extrato (1mL de polpa/50mL de água destilada) foi titulado com hidróxido de sódio (NaOH 0,1N), tendo como indicador a fenolftaleína. Os resultados foram expressos em porcentagem de gramas de ácido cítrico por 100g de amostra.

A fenolfetaleína tem seu ponto de viragem em pH 8,3, passando de incolor para a cor rósea. Durante a titulação com a solução de hidróxido de sódio, os ácidos orgânicos vão sendo neutralizados até que todo o seu conteúdo seja neutralizado. A gota posterior da solução de hidróxido de sódio eleva o pH, atingindo o ponto de viragem e a mudança de cor do indicador. A acidez titulável é calculada pela equação (15).

$$\%AT = \frac{\dfrac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times Fc \times PM}{n°H} \times 100}{te} \qquad (15)$$

em que: %AT é a porcentagem de acidez titulável (g ácido cítrico/100g amostra);

N_{NaOH} é a normalidade do NaOH;

V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto na titulação;

Fc é o fator de correção;

PM é o peso molecular do ácido predominante;

n° H é o número de hidrogênios ionizáveis do ácido predominante;

te é a tomada de ensaio (mg ou μL).

3.2.1.6 Determinação do teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi feita por método gravimétrico (secagem em estufa, a 105°C, até peso constante) segundo AOAC (1990). O cálculo do teor de umidade (base úmida) foi realizado pela equação (16).

$$Xw = \frac{Mi - Mf}{Mi} \times 100 \qquad (16)$$

em que: Xw é o teor de umidade em grama/100g de amostra;

Mi é a massa inicial em gramas (antes da desidratação);

Mf é a massa final em gramas (depois da desidratação).

3.2.2 Congelamento

As polpas foram submetidas ao congelamento por imersão de um recipiente cilíndrico em banho ultratermostático (Nova Ética, modelo 521/3DE) com temperatura controlada de -20°C e uso de solução 50% de álcool como líquido refrigerante (Chevalier et al., 2000).

O recipiente cilíndrico contendo a polpa foi confeccionado em aço inox (material das laterais) e fundo isolado termicamente com uma peça constituída de poliuretano revestido de náilon (Figura 10), para garantir somente fluxo de

calor radial. A polpa foi adicionada ao recipiente até o nível de 60mm (aproximadamente 500g de amostra).

Para a obtenção dos históricos de temperatura das amostras foram instalados dois termopares tipo T (cobre-constantan, 36 AWG), um no centro geométrico (raio = 0mm e altura 30mm) e o outro na mesma altura, mas na posição de raio igual a 45mm do centro (mais próximo da parede). O diâmetro do termopar utilizado e a transferência de calor do ar entre a amostra e o suporte de poliestireno expandido foram considerados desprezíveis, não influenciando os resultados registrados. Os registros das temperaturas foram feitos por meio de um sistema de aquisição de dados (National Instruments, modelo SCI - USA) em intervalos de coleta de 2 minutos, por 3 horas (Figura 10).

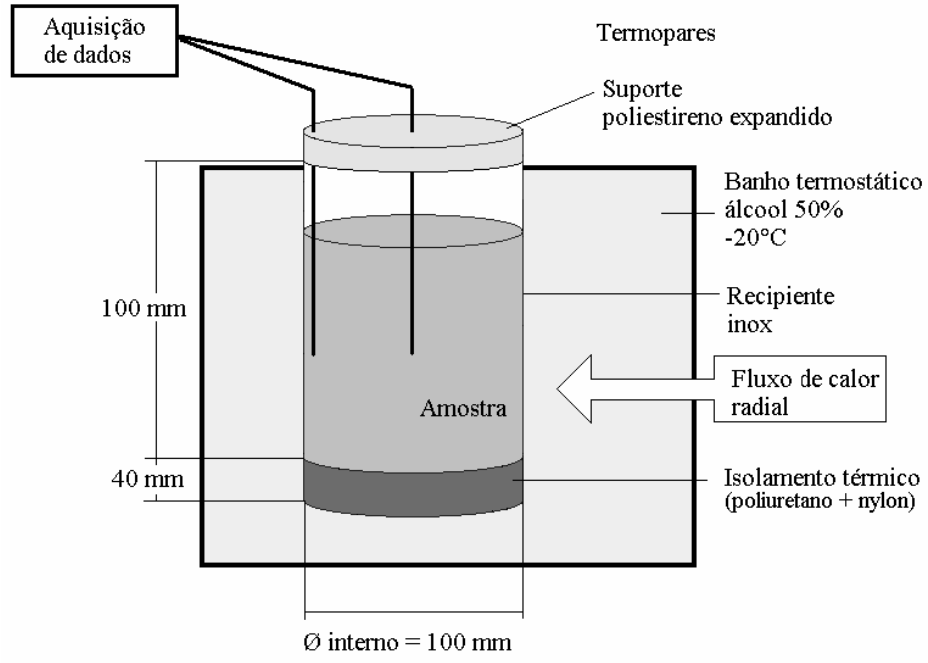


FIGURA 10 Recipiente utilizado para o congelamento da polpa.

3.2.2.1 Dinâmica de congelamento

A partir dos históricos de congelamento (tempo *versus* temperatura) foram obtidos os parâmetros de tempo e temperatura de início de congelamento, mudança de fase e pré-resfriamento.

Estes parâmetros foram usados em modelos matemáticos (teóricos) pela equação (5) para estimativas das frações de gelo e água não congelada, em função das temperaturas dos sistemas.

3.2.2.2 Caracterização de concentrações polarizadas

No congelamento com fluxo de calor radial uniforme através da superfície cilíndrica metálica, a frente de congelamento se move da parede em direção ao centro, formando mais gelo próximo à parede e a fase não congelada fica cada vez mais restrita à região central.

Para a caracterização deste perfil em função das concentrações de aditivos nos sistemas, foram retiradas amostras de 5g em dois pontos da amostra, nos tempos 60, 120 e 180 minutos de congelamento (Figura 11).

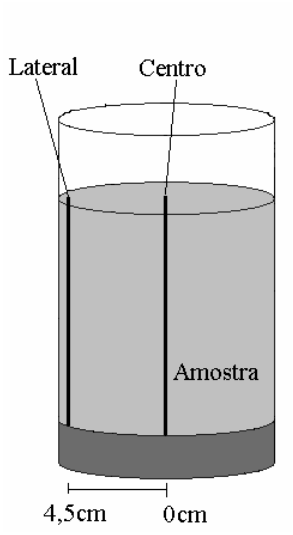


FIGURA 11 Posições de amostragem da polpa para a avaliação de retenção de água.

A centrifugação desta amostragem foi feita na centrífuga Fanen, a 8000 rpm, por 40 minutos e os resultados foram expressos em porcentagem de sobrenadante, calculado pela equação (15).

$$\%Sb = \frac{P_S}{P_T} \cdot 100 \qquad (15)$$

em que: %Sb é a porcentagem de sobrenadante;

P_S é o peso, em gramas, do sobrenadante resultante da centrifugação;

P_T é o peso, em gramas, da amostra total centrifugada;

Também foram feitas medidas da atividade de água no precipitado e sobrenadante dos sistemas retirados nos dois pontos da amostra e nos tempos 60, 120 e 180 minutos.

3.2.3 Descongelamento

Amostras de polpa congelada de abacaxi e de morango (25±1g), nos 11 tratamentos determinados no delineamento experimental, foram descongeladas em ambiente com temperatura controlada de 19±1°C. Foram registradas as fotografias logo que a amostra foi tirada do freezer até o descongelamento completo com câmera digital Sony (modelo DSC-W5), com intervalos de 2 minutos entre cada fotografia.

As fotografias foram tiradas com marcação delimitando 400cm^2 (quadrado de 20x20cm) e foram avaliadas usando o programa analisador de imagens Quant v.1.0.2. Os aumentos das áreas ocupadas pelas polpas de fruta com diferentes aditivos durante o descongelamento foram quantificados em função do tempo (Figura 12).

Os valores das áreas obtidas no Quant foram transformados segundo a equação (16).

$$\%A = \frac{A_F - A_I}{A_I} \cdot 100 \qquad (16)$$

em que: %A é a porcentagem da área;

A_F é a área da amostra no tempo t;

A_I é a área da amostra no tempo inicial.

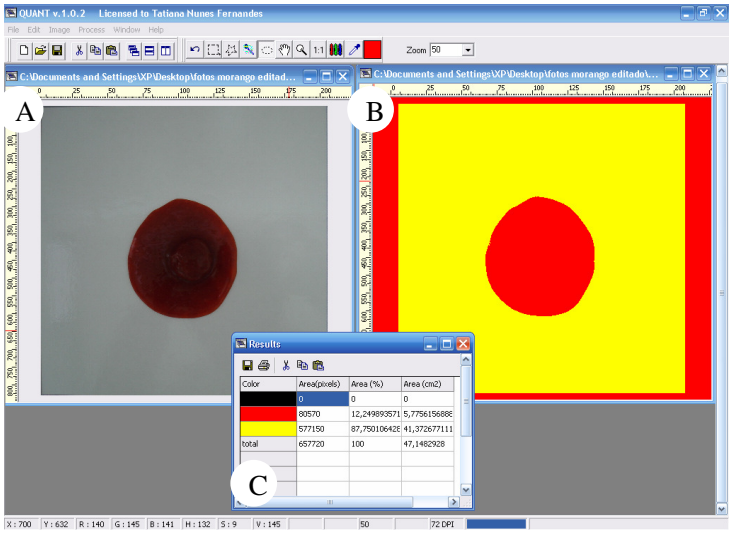


FIGURA 12 Obtenção da área de descongelamento – A: foto da polpa em processo de descongelamento, B: foto editada para mensurar área, C: tabela gerada pelo programa Quant, com a porcentagem da área calculada.

3.2.4 Comportamento reológico

A caracterização do comportamento reológico dos sistemas constituídos de polpas de abacaxi e de morango adicionadas de sacarose e de pectina antes e após congelamento/descongelamento foi feita por meio de leituras em unidades de torque utilizando o viscosímetro da marca Brookfield, modelo RVT, com precisão de leituras de ±1,0% e faixa de medição de 100 mPa·s a 8.000 Pa.s, a 25°C.

Foram utilizadas as velocidades de 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 20; 50 e 100 rpm, a partir de um volume de 500 mL de amostra em béquer de 600 mL. Para a polpa de abacaxi foi usado o *spindle* 1 e, para o morango, os *spindles* 2, 3 e 4, de acordo com o limite de leitura na velocidade máxima.

Foi utilizada a metodologia de Mitschka (Briggs & Steffe, 1997) para a transformação das leituras em medidas reológicas (tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade aparente).

3.2.5 Análises microestruturais

Os estudos da microestrutura de cristais de gelo nas polpas foram feitos por meio da visualização das amostras durante o congelamento por microscopia fotônica em um microscópio (MEIJI, ML 5000) dotado de sistema de *Cold Stage* de *Peltier* com temperatura controlada, com filtro de luz polarizada e acoplado a um sistema de vídeo captura. Fotomicrografias foram obtidas em intervalos de 1 segundo após o início do movimento da frente de congelamento, com aumento de 10 vezes.

3.3 Delineamento experimental

Para estudo dos efeitos da adição de sacarose e pectina nas polpas sobre as variáveis resposta, utilizou-se o delineamento rotacional composto associado ao método de superfície de resposta (MSR), conforme descrevem Rodrigues & Iemma (2005).

Foram utilizados onze tratamentos, sendo quatro pontos fatoriais, três repetições no ponto central e quatro pontos axiais (2^k) (Tabela 2). Foram estudados os efeitos de duas variáveis independentes: adição de sacarose em porcentagem (X_1) e adição de pectina em porcentagem (X_2).

Os valores reais das variáveis independentes foram codificados em cinco níveis: -α; -1; 0; +1; +α (Tabela 2). Os valores de α foram calculados pela equação (17) ("k" é o número de variáveis independentes). Como foram estudados dois fatores, o valor de +α foi +1,41 e -α -1,41.

$$\alpha = \left(2^k\right)^{\frac{1}{4}} \qquad (17)$$

TABELA 2 Estrutura dos tratamentos segundo o delineamento rotacional composto para duas variáveis e três níveis.

Ensaios	Codificado		Real (%)	
	Adição de sacarose	Adição de pectina	Adição de sacarose	Adição de pectina
1	-1	-1	2,91	0,15
2	+1	-1	17,09	0,15
3	-1	+1	2,91	0,85
4	+1	+1	17,09	0,85
5	0	0	10,00	0,50
6	0	0	10,00	0,50
7	0	0	10,00	0,50
8	- 1,41	0	0,00	0,50
9	+ 1,41	0	20,00	0,50
10	0	- 1,41	10,00	0,00
11	0	+ 1,41	10,00	1,00

As respostas foram obtidas a partir de dois tipos de parcelas experimentais, da mesma amostra: parcela de aproximadamente 500g de polpa para as análises de caracterização, congelamento e comportamento reológico (itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.4) e de 25g para a avaliação do descongelamento (item 3.2.3).

Os dados foram analisados pela metodologia de superfícies de resposta utilizando os softwares Statistica versão 6.0 (Statsoft®) e Minitab 14.

A regressão não-linear foi adotada para ajustar os dados da análise do comportamento reológico dos tratamentos pelo modelo de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência), avaliados quanto ao parâmetro estatístico coeficiente de determinação (R^2). Foram utilizados os softwares R® versão 2.4.1 (R, 2006) e Statistica versão 6.0 (Statsoft®).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados divididos em duas partes: morango e abacaxi. Foram avaliadas as propriedades físico-químicas, a dinâmica do congelamento, a análise do tempo de derretimento, a reologia e a microestrutura das polpas.

4.1 Morango

4.1.1 Propriedades físico-químicas

Na Tabela 3 estão apresentadas as médias e os desvios padrões dos resultados de sólidos solúveis, atividade de água, parâmetros de cor, pH, acidez titulável e teor de umidade da polpa de morango sem adição de sacarose e pectina, antes do congelamento e depois do descongelamento.

TABELA 3 Médias e desvios padrões das respostas obtidas da polpa de morango *in natura* antes do congelamento e depois do descongelamento (sólidos solúveis (SS), atividade de água (a_w), parâmetros de cor, pH, acidez titulável (AT em g ácido cítrico/100g amostra)) e teor de umidade (X_w) antes do congelamento.

	Antes do congelamento	Depois de descongelado	Moura et al. (2001)	Calegaro et al. (2002)	Vieites et al. (2006)
SS (°Brix)	6,3±0,4	6,0±0,3	4,0	-	7,60
a_w	0,995±0,002	0,995±0,002	0,993	-	-
L*	28,57±2,16	29,89±2,83	-	-	-
a*	26,21±3,55	26,18±1,96	-	-	-
b*	11,06±3,63	10,52±0,69	-	-	-
ΔE	7,09±0,77	-	-	-	-
Tonalidade	2,49±0,54	2,49±0,09	-	-	-
Saturação	826,79±249,77	798,84±117,05	-	-	-
pH	3,66±0,16	3,47±0,09	3,71	-	-
AT	0,75±0,07	1,01±0,38	0,67	0,92	0,81
X_w	94,35±0,12	-	-	-	-

Os dados da Tabela 3 evidenciam a similaridade dos parâmetros antes do congelamento e depois do descongelamento, comprovando que este processo não influenciou nos parâmetros físico-químicos das amostras *in natura*. Os parâmetros físico-químicos do morango da variedade Oso Grande foram estudados por Moura et al. (2001) quanto à cinética de degradação de polpas de morango, Calegaro et al. (2002) e Vieites et al. (2006) estudaram a conservação do morango em atmosfera modificada.

Pela análise de regressão das respostas estudadas para a caracterização físico-química das polpas de morango adicionadas de sacarose e pectina, pode-se verificar que as respostas atividade de água, pH, acidez titulável e diferença de cor não tiveram diferença significativa em relação à variação dos fatores. Na Tabela 4 encontram-se as médias destas respostas e, nas Tabelas 5, 6 e 7, os resumos das análises de regressão.

TABELA 4 Médias de atividade de água, pH e acidez titulável (g ácido cítrico/100g amostra) dos ensaios antes do congelamento (AC) depois do descongelamento (DD) da polpa de morango adicionada de sacarose e pectina e da diferença de cor entre os dados AC e DD.

Ensaio	Sacarose	Pectina	a_w		pH		AT		ΔE
	(%)	(%)	AC	DD	AC	DD	AC	DD	
1	2,91	0,15	0,993	0,993	3,26	3,32	0,92	0,85	1,24
2	17,9	0,15	0,984	0,983	3,35	3,31	0,80	0,78	3,23
3	2,91	0,85	0,994	0,992	3,41	3,23	1,03	1,36	3,26
4	17,9	0,85	0,985	0,983	3,45	3,29	0,84	1,06	4,68
5	10,0	0,50	0,989	0,990	3,56	3,57	0,60	0,71	2,56
6	10,0	0,50	0,972	0,972	3,59	3,64	0,74	0,78	6,16
7	10,0	0,50	0,975	0,979	3,78	3,84	0,80	0,87	1,21
8	0	0,50	0,995	0,996	3,58	3,59	0,77	0,73	2,50
9	20,0	0,50	0,981	0,984	3,62	3,50	0,63	0,57	4,79
10	10,0	0	0,993	0,990	3,67	3,60	0,82	0,81	1,43
11	10,0	1,0	0,985	0,984	4,08	3,57	0,73	0,69	1,40

TABELA 5 Resumo da análise de regressão para a diferença de cor (ΔE) e diferença de sólidos solúveis da polpa de morango adicionada de sacarose e pectina, depois do congelamento e antes do descongelamento.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
ΔE	Intercepto	0,22941	2,67917	0,935
	Sacarose	0,02383	0,35321	0,949
	Pectina	8,29181	7,09134	0,295
	Sacarose^2	0,00612	0,01469	0,694
	Pectina^2	-6,50552	5,90437	0,321
	Sacarose*pectina	-0,05756	0,35136	0,876
Diferença SS	Intercepto	5,2222	6,8270	0,479
	Sacarose	0,4289	0,9000	0,654
	Pectina	-16,3934	18,0700	0,406
	Sacarose^2	-0,0376	0,0374	0,362
	Pectina^2	3,9864	15,0454	0,802
	Sacarose*pectina	0,8225	0,8953	0,400

* significativo pelo teste t, a 5% de probabilidade

No espaço de cores L* a* b*, a diferença de cor pode ser expressa com um único valor, ΔE* (Minolta, 1994). Pelos dados encontrados a partir da análise de variância dos parâmetros de cor, observou-se que o ΔE* não teve diferença significativa (a 5% de probabilidade) em relação à adição de sacarose e pectina. Os valores de tonalidade e saturação também não diferiram significativamente entre os tratamentos (Tabela 5).

A diferença dos teores de sólidos solúveis das polpas de morango antes do congelamento e depois do descongelamento não apresentou diferença significativa, comprovando que o processo de congelamento/descongelamento preservou esta característica (Tabela 5). Esta é uma propriedade importante porque as polpas de frutas são classificadas pelo °Brix para a escolha do processamento que irá sofrer, no caso de ser matéria-prima, ou uso adequado deste para diluição, no caso de sucos.

As concentrações de adição de sacarose e pectina não influenciaram na atividade de água das amostras e os valores antes do congelamento e depois do descongelamento foram muito próximos (Tabela 6). O processo de congelamento simplesmente passa a água do alimento do estado líquido para o sólido, não interferindo na quantidade desta depois do descongelamento.

TABELA 6 Resumo da análise de regressão da atividade de água (a_w), pH, acidez titulável (AT em g ácido cítrico/100g amostra), tonalidade e saturação da polpa de morango, antes do congelamento.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
a_w	Intercepto	1,00723	0,009401	0,000
	Sacarose	-0,00259	0,001239	0,091
	Pectina	-0,04577	0,024884	0,125
	Sacarose^2	0,00010	0,000052	0,121
	Pectina^2	0,04244	0,020719	0,096
	Sacarose*pectina	-0,00000	0,001233	1,000
pH	Intercepto	3,25985	0,38452	0,000
	Sacarose	0,05145	0,05069	0,357
	Pectina	0,13776	1,01778	0,898
	Sacarose^2	-0,00228	0,00211	0,382
	Pectina^2	0,20800	0,84742	0,816
	Sacarose*pectina	-0,00503	0,05043	0,924
AT	Intercepto	0,972338	0,199042	0,005
	Sacarose	-0,018944	0,026241	0,503
	Pectina	-0,482866	0,526834	0,401
	Sacarose^2	0,000675	0,001091	0,563
	Pectina^2	0,560864	0,438651	0,257
	Sacarose*pectina	-0,007042	0,026103	0,798
Tonalidade	Intercepto	1,87357	0,122850	0,005
	Sacarose	0,04545	0,016196	0,332
	Pectina	0,78015	0,325163	0,438
	Sacarose^2	-0,00203	0,000674	0,571
	Pectina^2	-0,65080	0,270737	0,532
	Sacarose*pectina	0,00080	0,016111	0,482
Saturação	Intercepto	1027,51	181,922	0,002
	Sacarose	-18,94	23,984	0,466
	Pectina	-370,03	481,520	0,477
	Sacarose^2	0,22	0,997	0,838
	Pectina^2	283,77	400,921	0,511
	Sacarose*pectina	9,80	23,858	0,698

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

TABELA 7 Resumo da análise de regressão da atividade de água (a_w), pH, acidez titulável (AT em g ácido cítrico/100g amostra), tonalidade e saturação da polpa de morango depois do descongelamento.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
Aw	Intercepto	1,00449	0,009028	0,000
	Sacarose	-0,00255	0,001190	0,085
	Pectina	-0,2964	0,023895	0,270
	Sacarose^2	0,00009	0,000049	0,119
	Pectina^2	0,02525	0,019895	0,260
	Sacarose*pectina	0,00010	0,001184	0,936
pH	Intercepto	3,24569	0,306200	0,000
	Sacarose	0,05075	0,040368	0,264
	Pectina	0,81234	0,810462	0,362
	Sacarose^2	-0,00278	0,001679	0,158
	Pectina^2	-0,93681	0,674805	0,224
	Sacarose*pectina	0,00704	0,04156	0,868
AT	Intercepto	0,804952	0,39294	0,096
	Sacarose	-0,003083	0,05180	0,955
	Pectina	-0,014740	1,04005	0,989
	Sacarose^2	0,000206	0,00215	0,927
	Pectina^2	0,464815	0,86596	0,614
	Sacarose*pectina	-0,023139	0,05153	0,672
Tonalidade	Intercepto	2,19455	0,46699	0,005
	Sacarose	-0,02203	0,06157	0,735
	Pectina	0,81775	1,23605	0,538
	Sacarose^2	0,00114	0,00256	0,675
	Pectina^2	-0,73825	1,02916	0,505
	Sacarose*pectina	0,03564	0,06124	0,586
Saturação	Intercepto	940,093	239,781	0,011
	Sacarose	7,816	31,612	0,815
	Pectina	-407,660	634,662	0,549
	Sacarose^2	-0,683	1,315	0,626
	Pectina^2	307,678	528,431	0,586
	Sacarose*pectina	-8,196	31,446	0,805

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

Com o resfriamento, uma concentração ocorre quando a maior parte da água original é seqüestrada localmente como cristais de alta pureza, forçando

assim todos os constituintes não aquosos no interior de uma pequena quantidade de água que permanece não congelada. Esta concentração altera dramaticamente a fase não congelada com relação a propriedades, tais como o pH, viscosidade, força iônica, ponto de congelamento, pressão osmótica e potencial de oxirredução.

O processo de congelamento/descongelamento das polpas de morango analisadas não influenciou no pH e na acidez titulável (Tabela 6) das amostras, pois a amostra descongelada que anteriormente tinha sofrido concentração pelo congelamento já não estava mais com as fases gelo e solução concentrada.

O comportamento da concentração de sólidos solúveis (°Brix) da polpa de morango, antes do congelamento e depois do descongelamento, está descrito na Tabela 8 e na Figura 13.

TABELA 8 Resumo da análise de regressão do teor de sólidos solúveis (SS) em relação à adição de sacarose e pectina em polpas de morango, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD).

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
	Intercepto	4,09799	0,52917	0,001
	Sacarose	1,08811	0,06976	0,000*
SS	Pectina	3,59964	1,40062	0,050*
AC	Sacarose^2	-0,01493	0,00290	0,004*
(R^2=99,7%)	Pectina^2	-1,90511	1,16618	0,163
	Sacarose*pectina	-0,06036	0,06940	0,424
	Intercepto	4,38844	1,23829	0,016
	Sacarose	1,17800	0,16325	0,001*
SS	Pectina	2,37851	3,27755	0,501
DD	Sacarose^2	-0,01962	0,00679	0,034
(R^2=98,7%)	Pectina^2	-1,39488	2,72894	0,631
	Sacarose*pectina	-0,03018	0,16239	0,860

* significativo pelo teste t, a 5% de probabilidade

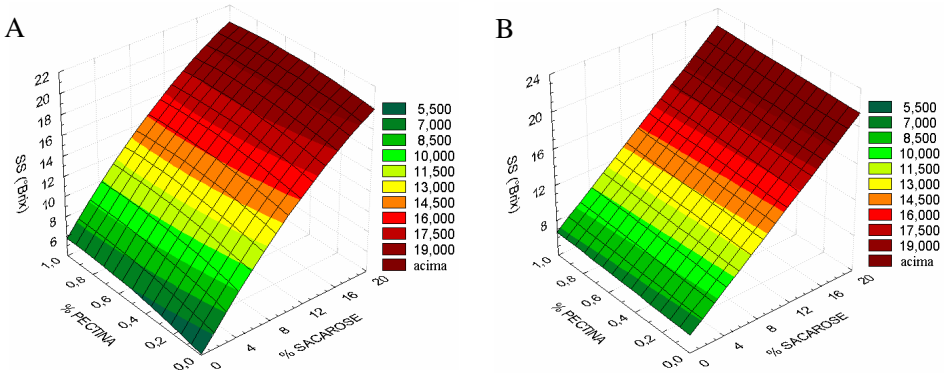


FIGURA 13 Superfícies de resposta de sólidos solúveis - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de morango, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B).

Em relação à polpa de morango sem aditivos, o teor de sólidos solúveis foi influenciado significativamente pela adição de sacarose e de pectina, aumentando o seu valor na amostra antes do congelamento e a sacarose influenciou na amostra depois do descongelamento (Figura 14). Os dados da Tabela 9 mostram a análise de regressão destas respostas. O teor de sólidos solúveis totais (SS) é utilizado como uma medida indireta do teor de açúcares, uma vez que aumenta de valor à medida que esses teores vão se acumulando na fruta. A sua medição não representa o teor exato dos açúcares, pois outras substâncias também se encontram dissolvidas na seiva vacuolar (vitaminas, fenólicos, pectinas, ácidos orgânicos, etc.); no entanto, entre essas, os açúcares são as mais representativas, chegando a constituir até 85%-90% dos SS (Chitarra & Chitarra, 2005).

O processo de congelamento/descongelamento não influenciou no comportamento dos sólidos solúveis em relação à adição de sacarose e pectina, como mostrado na Tabela 5, que apresenta análise de regressão da diferença

entre os valores de sólidos solúveis (°Brix) das amostras, depois e antes do processo de congelamento/descongelamento.

TABELA 9 Resumo das análises de regressão das porcentagens de ganho/perda de sólidos solúveis (°Brix) das polpas de morango adicionadas de sacarose e pectina em relação à polpa *in natura*, antes do congelamento e depois do descongelamento.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
	Intercepto	-34,8929	8,4269	0,009
	Sacarose	17,3111	1,1110	0,000*
%SS	Pectina	57,2916	22,3047	0,050*
AC	Sacarose^2	-0,2376	0,0462	0,004*
(R^2=99,75%)	Pectina^2	-30,3468	18,5713	0,163
	Sacarose*pectina	-0,9598	1,1051	0,425
	Intercepto	-27,2758	20,2310	0,235
	Sacarose	19,5380	2,6672	0,001*
%SS	Pectina	39,1343	53,5484	0,498
DD	Sacarose^2	-0,3267	0,1109	0,032*
(R^2=98,74%)	Pectina^2	-23,9032	44,5853	0,615
	Sacarose*pectina	-0,3341	2,6532	0,905

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

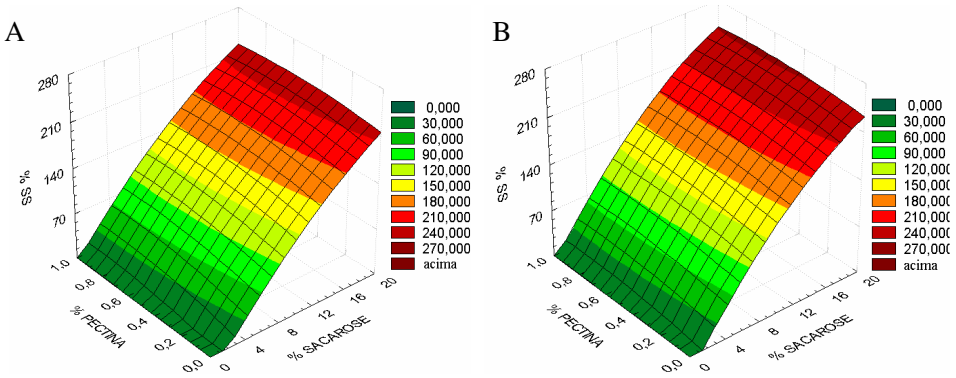


FIGURA 14 Superfícies de resposta das porcentagens de sólidos solúveis (°Brix) das polpas de morango adicionadas de sacarose e pectina em relação à polpa *in natura*, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B).

Os dados da Tabela 10 apresentam os resultados das análises de regressão para o teor de umidade (base úmida) das polpas de morango adicionadas de sacarose e pectina. A partir desta pode-se observar que o fator sacarose influenciou significativamente na resposta teor de umidade (p<5%). A quantidade de sacarose adicionada aumentou o teor de sólidos na amostra e, conseqüentemente, houve o decréscimo do teor de umidade.

TABELA 10 Resumo da análise de regressão para o teor de umidade da polpa de morango tratada com sacarose e pectina.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
	Intercepto	93,6313	1,08643	0,000
	Sacarose	-0,8554	0,14323	0,002*
Teor de Umidade	Pectina	-2,3158	2,87560	0,457
(R^2=98,9%)	Sacarose^2	0,0085	0,00596	0,213
	Pectina^2	4,1811	2,39427	0,141
	Sacarose*pectina	-0,1090	0,14248	0,479

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

Na Figura 15 mostram-se as superfícies de resposta obtidas para os teores de umidade das polpas de morango em função das concentrações de sacarose e pectina. Nesta Figura, está claro o efeito da adição de sacarose pela maior inclinação da superfície em relação ao eixo x. Quanto maior a concentração de sacarose adicionada, menor é o teor de umidade final da polpa.

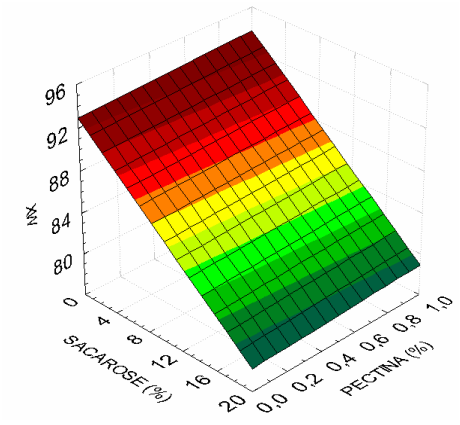


FIGURA 15 Superfície de resposta do teor de umidade - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de morango.

4.1.2 Avaliação da dinâmica de congelamento das polpas em função da concentração de aditivos

4.1.2.1 Históricos de temperatura

Segundo Heldman (1992), uma característica que se observa quando se compara o congelamento de sistemas alimentares com o congelamento da água pura, é que a temperatura do produto com a qual os cristais de gelo são formados é diminuída a níveis mais baixos que os observados na cristalização inicial do gelo na água pura, e a magnitude da queda da temperatura de congelamento é uma função da composição do produto.

Tal comportamento pode ser visualizado claramente nos históricos de temperatura obtidos pela monitoração do centro geométrico dos recipientes cilíndricos apresentados nas Figuras 16 e 17, observando que a forma da curva temperatura-tempo varia com a composição das polpas modificadas, após adição de sacarose e pectina.

A Figura 16 ilustra o efeito da concentração de sacarose adicionada na redução da temperatura de congelamento em polpas de morangos adicionadas de pectina em concentração de 0,5%. A adição de sacarose diminui a velocidade de congelamento da amostra porque a sua adição diminui o seu ponto de congelamento. Isto acontece pelo fato de a sacarose se ligar à água e torná-la indisponível, aumentando a fração de água não congelável da amostra.

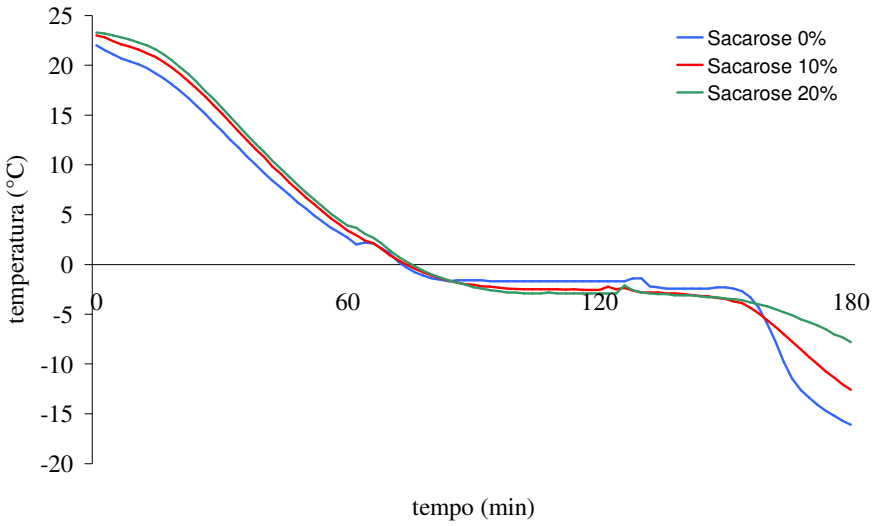


FIGURA 16 Históricos de temperatura para o congelamento de polpas de morango adicionadas de pectina 0,5% e diferentes concentrações de sacarose

O efeito da concentração de pectina adicionada na redução da temperatura de congelamento, em polpas de morangos adicionadas de sacarose em concentração de 10%, está ilustrado na Figura 17.

Na Figura 1B (Anexo) estão representadas as curvas de congelamento de todas as amostras estudadas. Todas tiveram comportamento típico de congelamento de polpa de frutas, como estudado por Jie et al. (2003) (Figura 4).

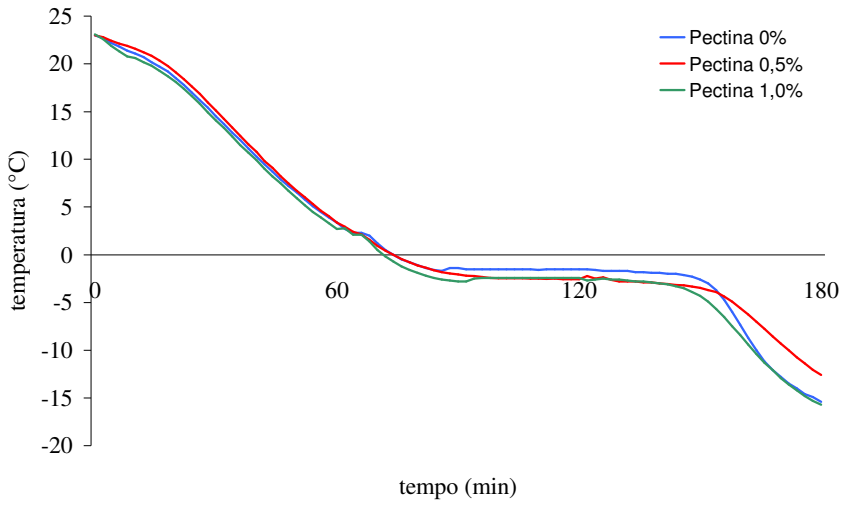


FIGURA 17 Históricos de temperatura para o congelamento de polpas de morango adicionadas de sacarose 10% e diferentes concentrações de pectina

Na Figura 18 são mostrados os históricos de temperatura obtidos pela leitura de termopares localizados no centro geométrico (raio = 0 cm) e a uma distância radial de 4,5 cm e altura de 3 cm no cilindro (lateral) usado nos procedimentos de congelamento, para os sistemas constituídos de polpas de morango adicionados de sacarose 20%-pectina 0,5% e sacarose 0%-pectina 0%.

O fluxo de calor da frente de congelamento diminui conforme a frente penetra no produto. Este fato se deve ao aumento da resistência térmica da parte congelada localizada entre a superfície refrigerada e a frente de congelamento.

No caso de geometrias cilíndricas, a resistência térmica aumenta enquanto as camadas de gelo são formadas. O volume a ser congelado é cada vez menor, conforme a frente de congelamento aumenta quando se afasta da superfície (Chevalier et al., 2000).

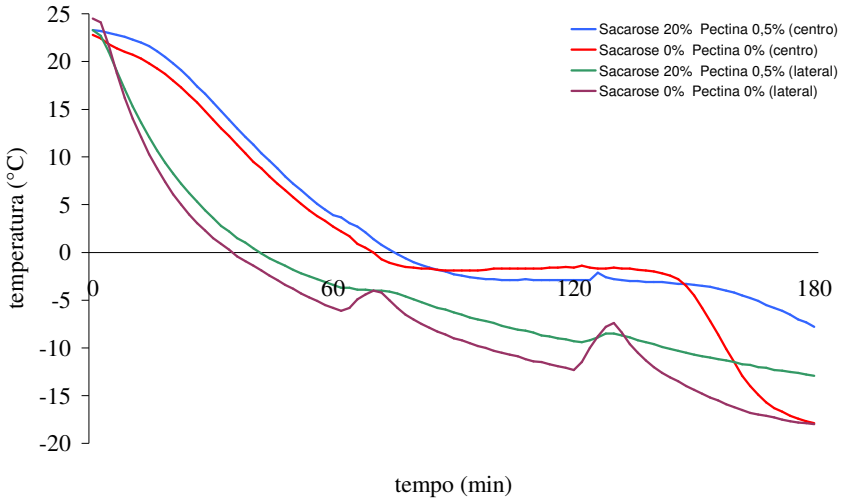


FIGURA 18 Curva de congelamento de polpa de morango no centro geométrico da amostra sem adição de sacarose e pectina.

Ota (2006) estudou o congelamento de pão francês e observou que em algumas curvas de congelamento não foi possível observar a etapa de congelamento como, por exemplo, através do histórico da temperatura em r = 27 mm (superfície do produto). Isto se deve ao fato do sensor de temperatura estar localizado próximo à periferia da amostra, pois o congelamento ocorre da parede para o centro e, no início do congelamento, o fluxo de calor é maior. Isto ocorreu onde as curvas da lateral do cilindro (r=4,5cm) não apresentaram curvas características de congelamento.

O efeito da pectina e sacarose sobre as propriedades físico-químicas dos sistemas durante o congelamento pode ser visualizado analisando-se os diferentes comportamentos das curvas de congelamento características de cada tratamento, o que é atribuído às profundas mudanças na composição dos sistemas influenciando as propriedades que determinam a cristalização e o crescimento de cristais de gelo.

4.1.2.2 Efeito dos aditivos sobre a temperatura de congelamento inicial dos sistemas

A queda da temperatura de congelamento é uma das propriedades físico-químicas que envolvem a relação entre a composição do produto e a temperatura, isto é, a magnitude da queda de temperatura é função da composição do produto influenciando o grau de sub-resfriamento e a taxa de nucleação dos cristais de gelo.

As temperaturas de congelamento de soluções ideais de mono- e bicomponentes podem ser descritas pela lei de Raoult e a complexidade da composição bioquímica e textura de polpas de frutas exige uma investigação específica da temperatura de início de congelamento de cada produto.

A temperatura de início de congelamento de polpas de frutas depende dos mesmos fatores descritos para soluções ideais, sendo o teor de sólidos de importância básica. Quanto mais alto o teor de sólidos, mais baixo será o ponto de congelamento incipiente (Ferreira et al., 2007).

Pode-se observar, pelos gráficos das Figuras 18, 19 e 20, que a presença de géis de pectina de alto peso molecular praticamente não exerce efeito notável sobre a queda da temperatura de congelamento, mas influencia ligeiramente o tempo de congelamento do fruto, no centro térmico. Ao contrário, a presença de substâncias, tais como sacarose, que têm suas moléculas dispersas em solução aquosa, diminui notavelmente a temperatura de congelamento inicial do sistema.

Resultados similares foram observados por Hoo & McLellan (1987), estudando a adição de pectina ao suco de maçã de diferentes concentrações e por Budiaman & Fennema (1987), medindo a temperatura crioscópica de hidrocolóides, dentre eles, CMC em presença de sacarose 4%.

Os valores médios do teor de sólidos solúveis das polpas de morango, após serem adicionadas de pectina e sacarose, antes de serem congeladas e os respectivos valores da temperatura de início de congelamento, teor de umidade e peso molecular efetivo de sólidos encontram-se na Tabela 11.

TABELA 11 Parâmetros da composição das polpas de morangos adicionadas de sacarose e pectina, antes de serem submetidos ao congelamento (teor de umidade, temperatura de início de congelamento (**T_{ic}**) e peso molecular efetivo dos sólidos (**M_s**)).

Tratamentos	% sacarose	% pectina	Teor de umidade (%peso/peso)	T_{ic}	M_s
1	2,91	0,15	91,38	-0,9	193,67
2	17,09	0,15	80,58	-2,2	200,13
3	2,91	0,85	91,89	-0,7	233,24
4	17,09	0,85	80,01	-1,5	306,11
5	10,0	0,50	85,32	-1,9	165,85
6	10,0	0,50	85,26	-1,8	176,17
7	10,0	0,50	85,23	-2,1	150,86
8	0	0,50	93,17	-0,8	169,41
9	20	0,50	79,56	-2,3	203,97
10	10,0	0	85,77	-1,4	218,12
11	10,0	1,0	87,33	-2,2	120,39
Referência	0	0	94,35	-0,7	158,35

Jie et al. (2003) verificaram que a temperatura de início de congelamento do morango está entre -0,8°C e -0,77°C. Segundo os dados da Tabela 11, a T_{ic} da polpa sem aditivos foi de -0,7, comprovando a conclusão do trabalho daqueles autores, no qual foram verificados os diferentes comportamentos durante o congelamento de polpa e fruta inteira.

O efeito da presença de aditivos sobre a redução da temperatura de início de congelamento também pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 11. Quanto maior a concentração de sacarose, menor é a temperatura de início de congelamento.

4.1.2.3 Efeito dos aditivos sobre a fração de gelo em função do tempo em polpas de morango congeladas

A fração de gelo é um outro parâmetro que aumenta gradualmente com a queda de temperatura durante o congelamento, à medida que o calor latente é removido da água no interior do produto. É uma função da temperatura inicial de congelamento e da composição do fruto e permite avaliar o estado de equilíbrio da água nos sistemas a uma dada temperatura. A relação pode ser estimada utilizando-se as equações (5) e (6), apresentadas no item 2.3.3.

O procedimento para o cálculo da fração de gelo utilizando estas equações tem como parâmetros de entrada as temperaturas de congelamento iniciais apresentadas na Tabela 11, as quais permitem a determinação do peso molecular efetivo dos sólidos (M_s) substituindo o valor de X_A. Os valores de M_S encontrados para os diferentes sistemas, em função dos teores de umidade obtidos experimentalmente, também estão apresentados na Tabela 11.

Conhecendo M_S, os valores da fração de água não congelada e da fração de gelo em função da temperatura, para os diferentes sistemas, são obtidos reutilizando as equações (5), (6) e (7), sendo a temperatura dos sistemas agora o único parâmetro de entrada. Valores estimados da fração de gelo em função da temperatura dos sistemas enfatizando o efeito das concentrações de sacarose e de pectina adicionadas em polpas de morangos estão apresentados nos gráficos das Figuras 19 e 20, respectivamente. As estimativas consideram que cristais de gelo puro são formados durante o congelamento e que todo o soluto está concentrado na água não congelada.

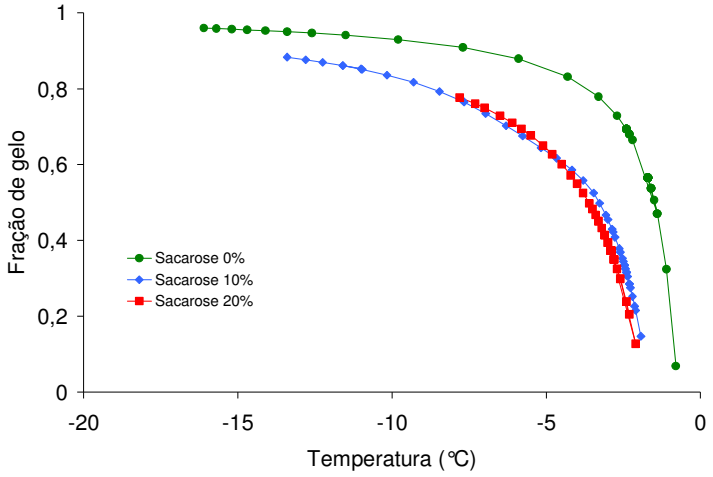


FIGURA 19 Fração de gelo estimada em função da temperatura, durante o congelamento de polpas de morango adicionadas de pectina 0,5%, a diferentes concentrações de sacarose

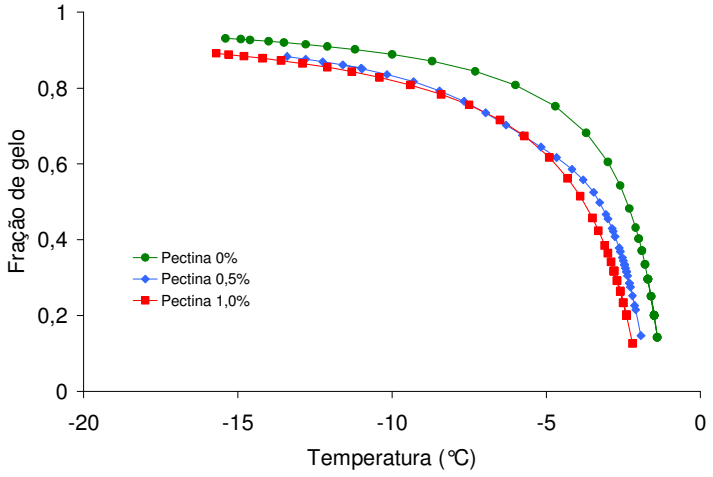


FIGURA 20 Fração de gelo estimada em função da temperatura durante o congelamento de polpas de morango adicionadas de sacarose 10% a diferentes concentrações de pectina

Na faixa de temperatura compreendida entre 0º e -20ºC, podem ser observados, a partir dos gráficos das Figuras 19 e 20, os diferentes comportamentos das curvas que descrevem os valores da fração de gelo para os diferentes sistemas. Verifica-se, pelos gráficos, que, em sistemas que envolvem a adição de sacarose, nesta faixa de temperatura, os valores estimados da fração de gelo são notavelmente inferiores àqueles obtidos com os demais tratamentos. Este comportamento está associado à diferença na composição do fruto, principalmente em relação ao teor de água. Quanto mais baixo for o teor de água do fruto após o pré-tratamento, mais baixa será a fração de gelo a uma dada temperatura. A adição de pectina também teve influência na fração de gelo das polpas. A adição de pectina nos sistemas diminuiu a fração de gelo das amostras, por sua capacidade de passar de sol a gel na presença de sacarose em meio ácido, diminuindo a mobilidade molecular da água.

Na Figura 2B (Anexo) são apresentadas as curvas de fração de gelo e fração de água não congelada, em função da temperatura durante o congelamento dos 11 tratamentos.

O movimento da frente de congelamento nos recipientes cilíndricos metálicos imersos no banho ultratermostático ocorre simetricamente na direção da parede para o centro. Considerando que a temperatura do banho é constante e o fluxo de calor é unidimensional na direção radial, uma vez que o fundo do recipiente está isolado, e considerando um cilindro infinito, o movimento da frente de congelamento, durante o processo, pode ser entendido pelo modelo esquematizado na Figura 21.

As estimativas da fração de gelo estimadas em função da temperatura e do histórico de temperatura, para as polpas de morango constituídas de pectina 0,5% e diferentes concentrações de sacarose nos pontos de coordenadas r=0 (central) e raio =4,5cm (próximo à parede), nos tempos de 60, 120 e 180 minutos de congelamento, encontram-se na Figura 22.

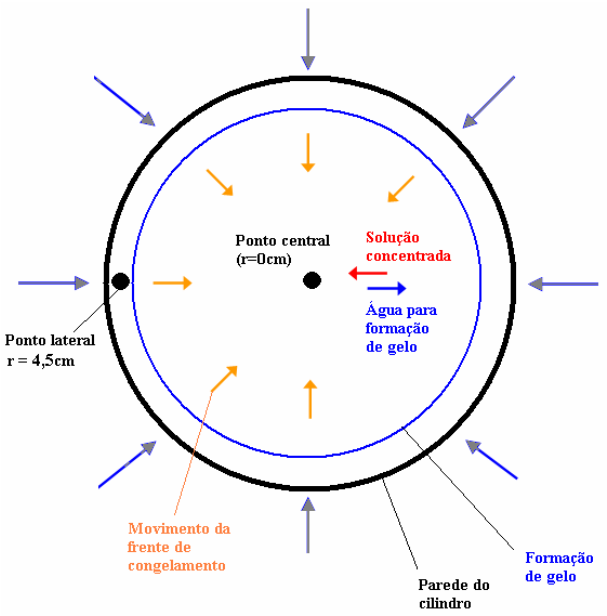


FIGURA 21 Modelo proposto para avanço da frente de congelamento

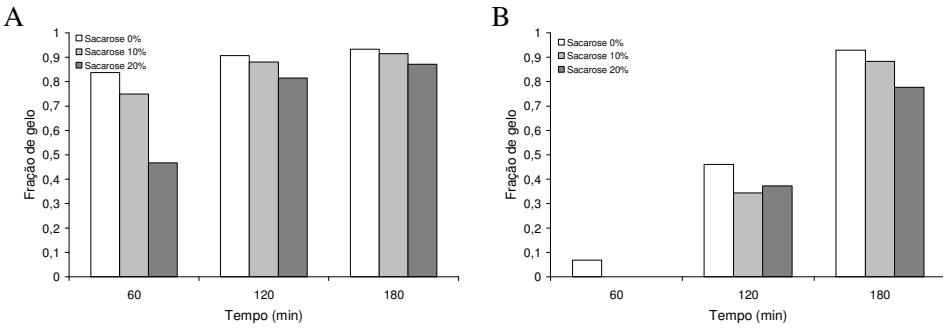


FIGURA 22 Histogramas das frações mássicas de gelo, em função do tempo de congelamento na parede (A) e no centro do cilindro (B), para as polpas de morango tratadas com 0,5% de pectina e diferentes concentrações de sacarose.

Observa-se, pela Figura 22, que a adição de sacarose à polpa diminui a fração de gelo em função do tempo. O efeito da concentração de sacarose sobre a formação de gelo próximo à parede do recipiente metálico está evidente na Figura 22 (A), onde é mostrada uma tendência que se apresenta com menos intensidade, até o congelamento completo, aos 180 minutos. As polpas adicionadas de altas concentrações de sacarose apresentam menores frações de gelo e, conseqüentemente, maiores frações de água não congelada, quando comparadas com tratamentos ausentes de sacarose. A formação de cristais de gelo no centro da amostra (Figura 22 (B)) é mais lenta porque o congelamento começa pela parede e existe a concentração por polarização onde acontece a migração de água em direção à parede para formação dos cristais de gelo e concentração dos solutos no centro, último lugar a ser congelado (Figura 21).

Estas estimativas para os sistemas constituídos de polpas de morango adicionadas de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina são mostradas na Figura 23.

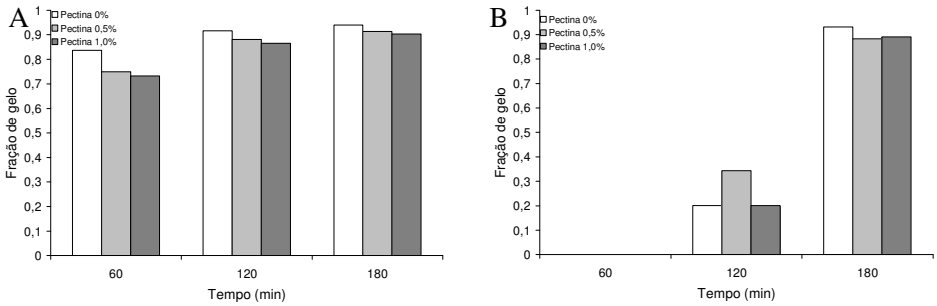


FIGURA 23 Histogramas das frações mássicas de gelo, em função do tempo de congelamento na parede (A) e no centro do cilindro (B) para as polpas de morango tratadas com 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina.

Verifica-se, nas Figuras 23(A) e 23(B), que a concentração de pectina adicionada à polpa de morango afeta a formação de gelo nos sistemas, mas não permite afirmar sobre uma tendência de aumento ou redução dos fenômenos observados.

Quando se analisa a taxa de formação de gelo na região central dos cilindros para sistemas constituídos de polpas de frutas adicionados de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina, verifica-se que, para a concentração de 0,5% de pectina (Figura 23), no tempo de 120 minutos, existe uma grande fração de gelo no sistema, quando comparado com os demais tratamentos. Atenção é voltada para este sistema, uma vez que a fração de gelo, embora seja uma estimativa, foi calculada com base no teor de umidade inicial das amostras obtidas experimentalmente.

4.1.2.4 Efeito dos aditivos sobre a concentração polarizada

Superfícies de resposta, mostrando a relação percentual entre as massas de sobrenadante e a massa total de amostras coletadas nos pontos de coordenadas r=0 (centro) e r=4,5cm, nos tempos de 60, 120 e 180 minutos, podem ser observadas na Figura 24.

Observa-se que, para os sistemas constituídos de polpas de morango adicionadas de diferentes concentrações de sacarose e pectina, o fenômeno de concentração polarizada, decorrente da separação da fase gelo e da fase não congelada, não mostrou diferença significativa com todas as superfícies localizadas no mesmo plano e as colunas dos histogramas praticamente no mesmo nível.

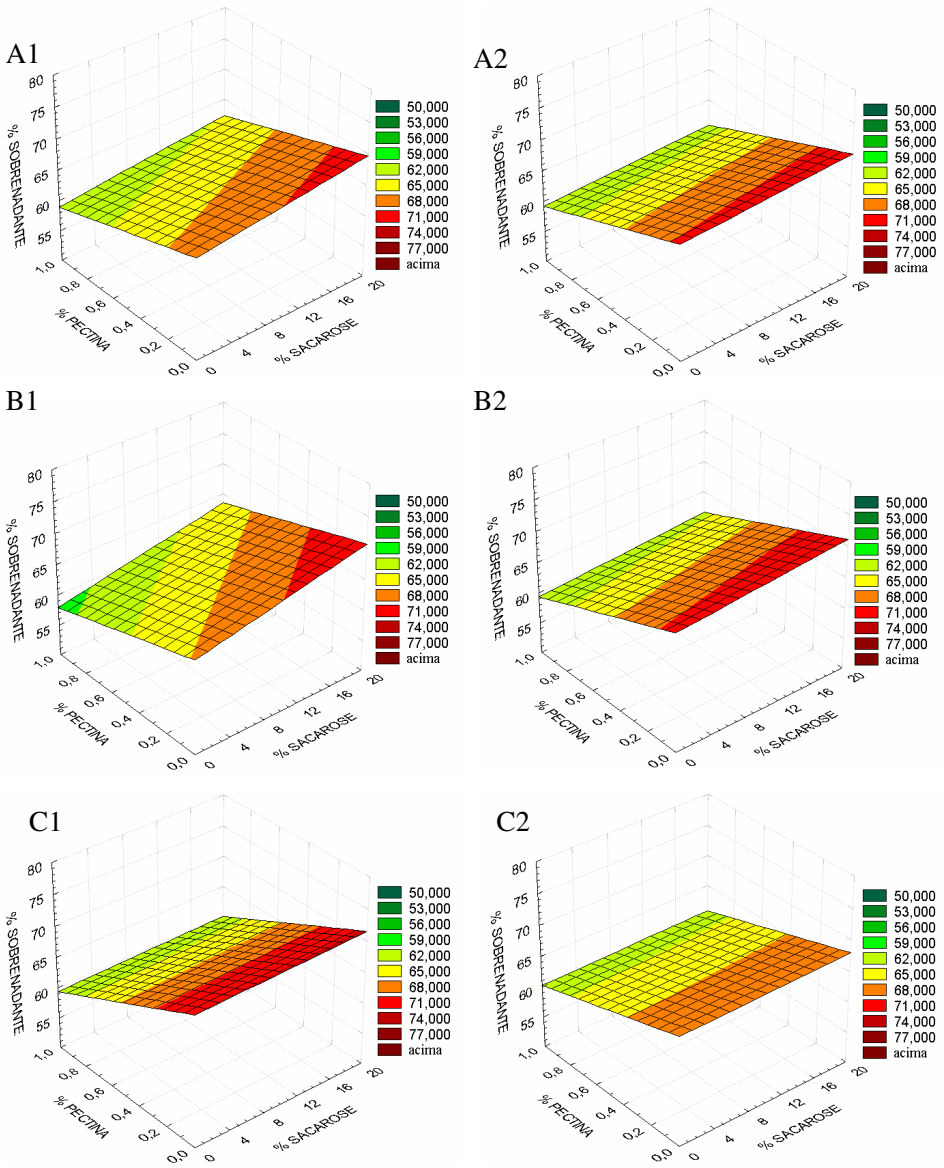


FIGURA 24 Representações dos comportamentos da porcentagem de sobrenadante, resultantes da centrifugação das amostras de polpa de morango, nos tempos 60 (A), 120 (B) e 180 (C) minutos de congelamento, nas posições centro (1) e lateral (2).

4.1.3 Análise do tempo de derretimento

A velocidade com que sistemas alimentícios congelados escoam após o descongelamento torna-se um parâmetro importante quando determina o tempo ou a rapidez que produtos, como sorvetes e picolés, devem ser consumidos sem que haja perdas decorrentes da alta temperatura ambiente. Em produtos elaborados com polpas de frutas, a adição de sacarose e pectina influencia suas propriedades reológicas e, conseqüentemente, seus perfis de descongelamento.

Nas Figuras 25, 26 e 27 observam-se fotografias obtidas durante o descongelamento de sistemas constituídos de polpa de morango adicionadas de 0,5% de pectina e 0% de sacarose (Figura 25), 10% de sacarose (Figura 26) e 20% de sacarose (Figura 27).

As Figuras 25 a 27 mostram que, entre os tratamentos de polpa de morango constituída de 0,5% de pectina adicionada de sacarose, em diferentes concentrações, o sistema com concentração de 20% de sacarose (Figura 27) foi o que apresentou descongelamento mais rápido, nas mesmas condições ambientais.

Como mostrado na Tabela 11, esse tratamento (Figura 27) é o que apresenta a menor temperatura de início de congelamento (T_{ic} = -2,3°C).

Analisando em termos de absorção de calor do ambiente e considerando que as amostras estavam, inicialmente, na mesma temperatura (T=-20°C), uma justificativa é que este sistema atinge, primeiro, a temperatura de fusão, quando comparado aos demais que apresentam temperaturas de início de congelamento superiores.

O descongelamento envolve adição de calor latente de fusão por meio da camada de água congelada, que diminui com o tempo e com a diminuição da temperatura, enquanto que no congelamento ocorre a remoção do calor latente de cristalização através da camada de gelo que aumenta com o tempo. A água tem baixa condutividade e difusividade térmicas, comparada com o gelo. Por

isso, o descongelamento ocorre mais lentamente que o congelamento. considerando-se diferenciais de temperatura iguais (Colla & Prentice-Hernandez, 2003).

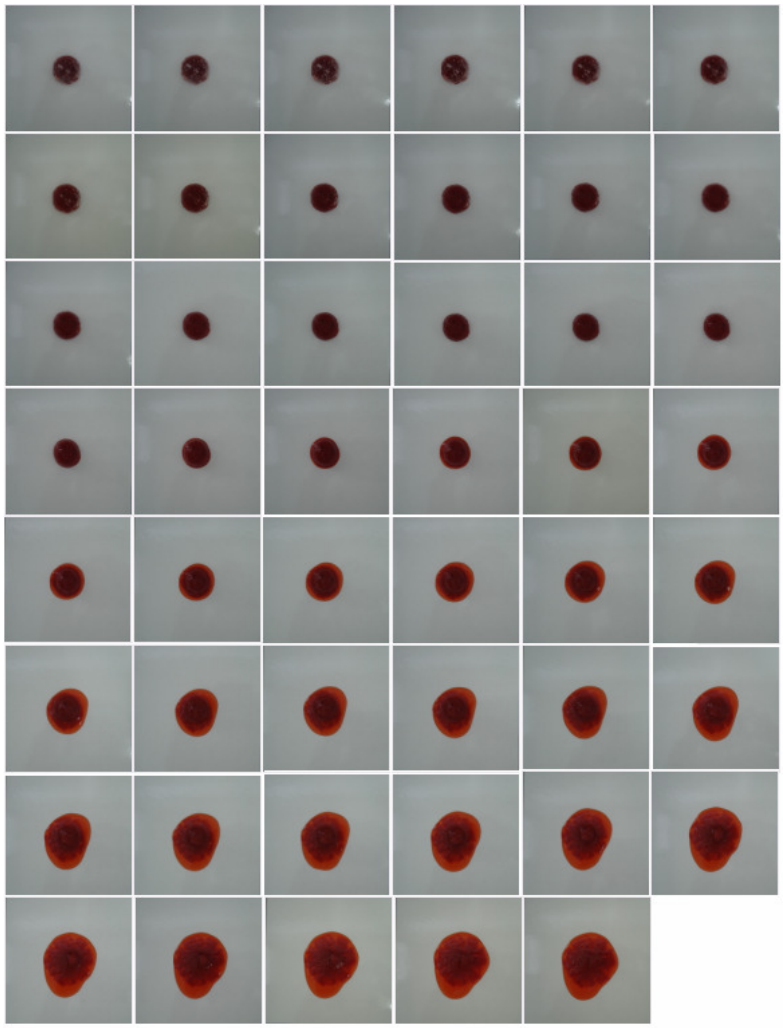


FIGURA 25 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de morango adicionadA de 0,5% de pectina e 0% de sacarose .

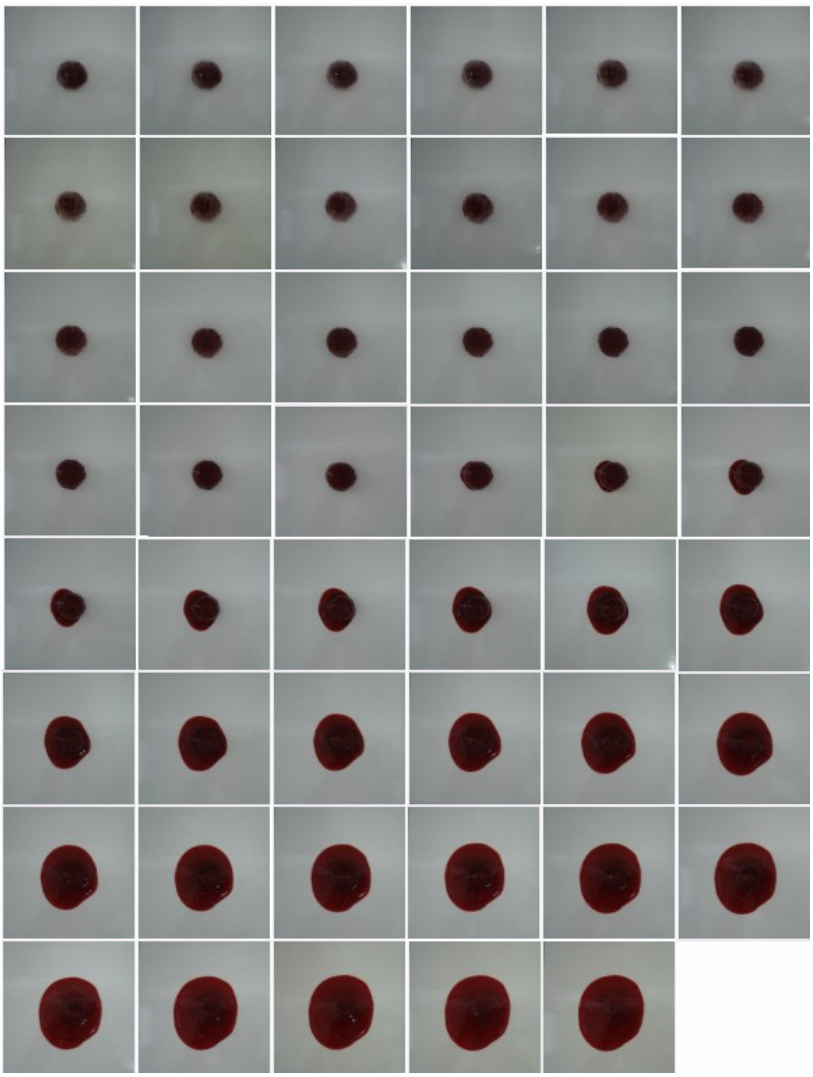


FIGURA 26 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de morango adicionada de 0,5% de pectina e 10% de sacarose .

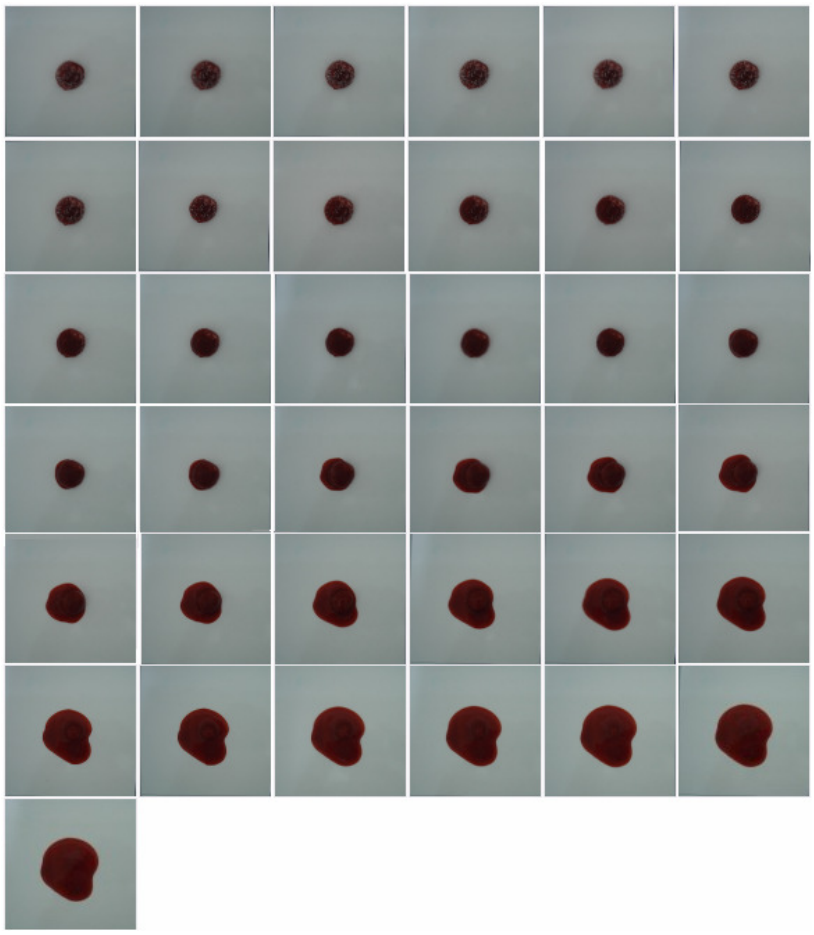


FIGURA 27 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de morango adicionada de 0,5% de pectina e 20% de sacarose .

Observam-se fotografias obtidas durante o descongelamento de sistemas constituídos de polpa de morango adicionada de 10% de sacarose e 0% de pectina, na Figura 28; 0,5% de pectina, na Figura 26 e 1% de pectina, na Figura 29.

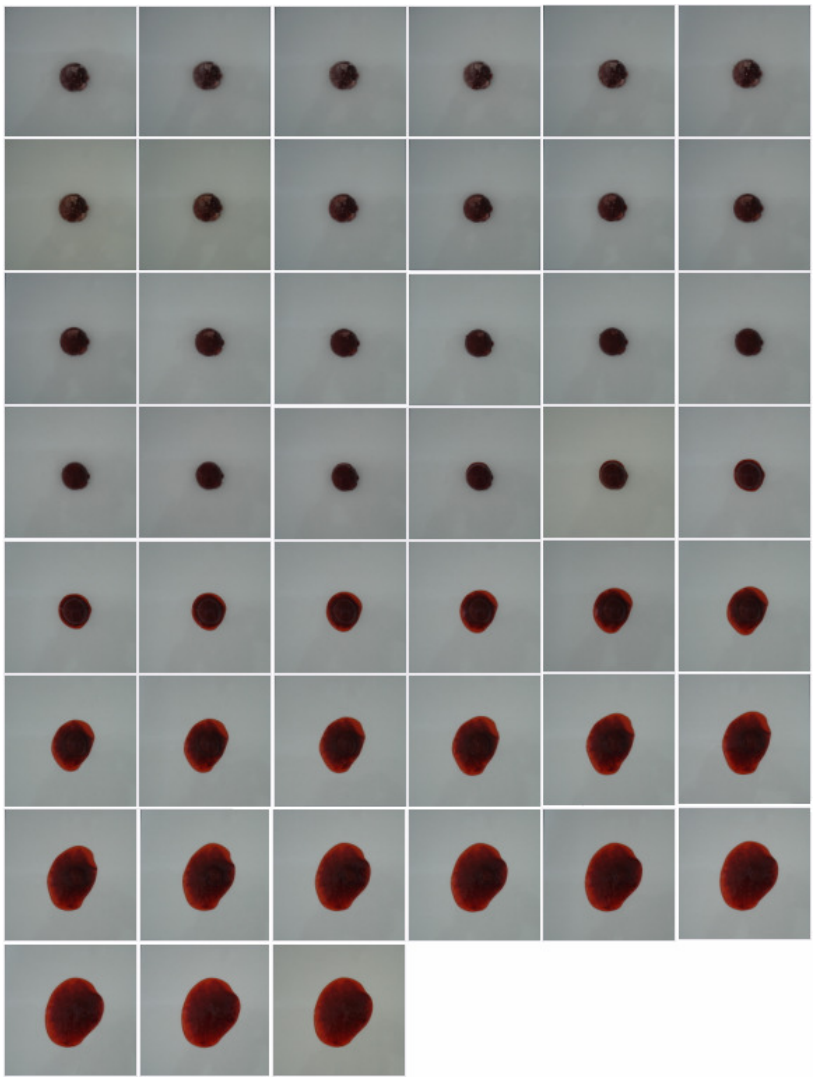


FIGURA 28 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de morango adicionada de 10% de sacarose e 0% de pectina.

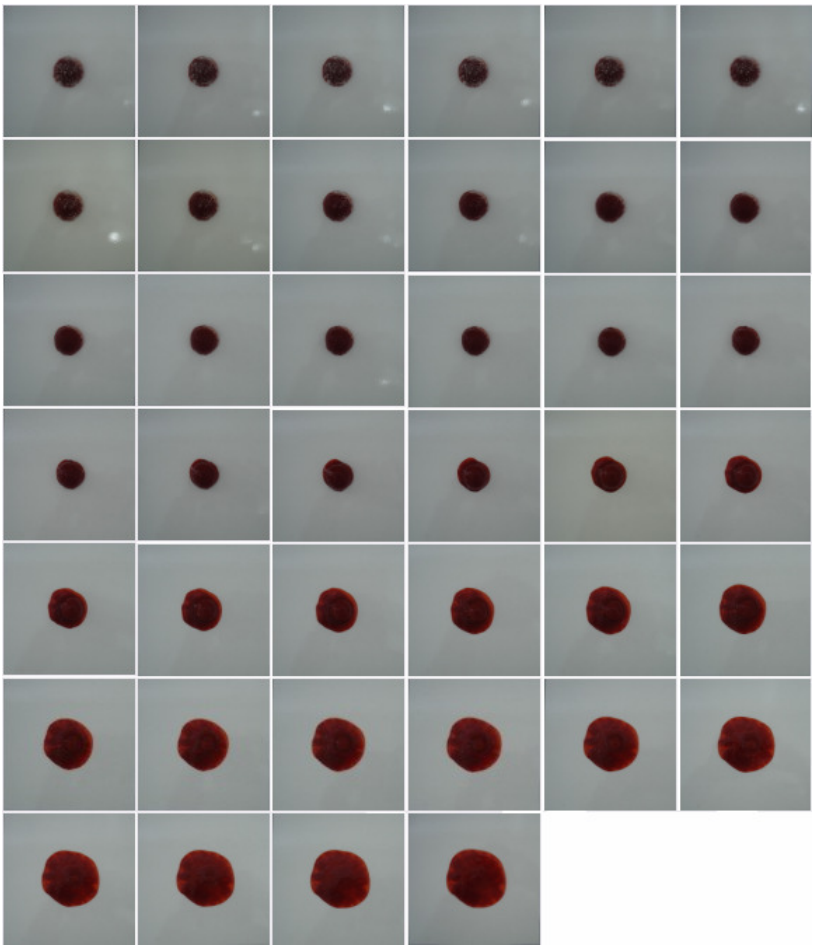


FIGURA 29 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de morango adicionada de 10% de sacarose e 1,0% de pectina .

As fotografias mostram que a concentração de pectina também influencia os tempos de descongelamento. O sistema que apresenta a menor temperatura de início de congelamento, de acordo com os dados da Tabela 11 (T_{ic}=-2,2°C), é aquele que apresenta um processo de descongelamento mais rápido (10% sacarose e 1% de pectina).

Dentre os tratamentos de polpas de morango adicionadas de sacarose e pectina, o tempo de descongelamento mais lento foi obtido para aquele constituído de sacarose 10% e pectina 0,5%, cujo tempo de descongelamento foi de 94 minutos.

A superfície de resposta do aumento percentual da área durante o descongelamento da polpa de morango adicionada de sacarose e pectina, em função do tempo, compreendendo todos os sistemas estudados pode ser observada na Figura 30. Esta Figura confirma que quanto maior a concentração de sacarose, maior é o aumento percentual de área e mais rápido é o processo de derretimento.

As curvas de descongelamento dos 11 ensaios podem ser observadas na Figura 3B (Anexo).

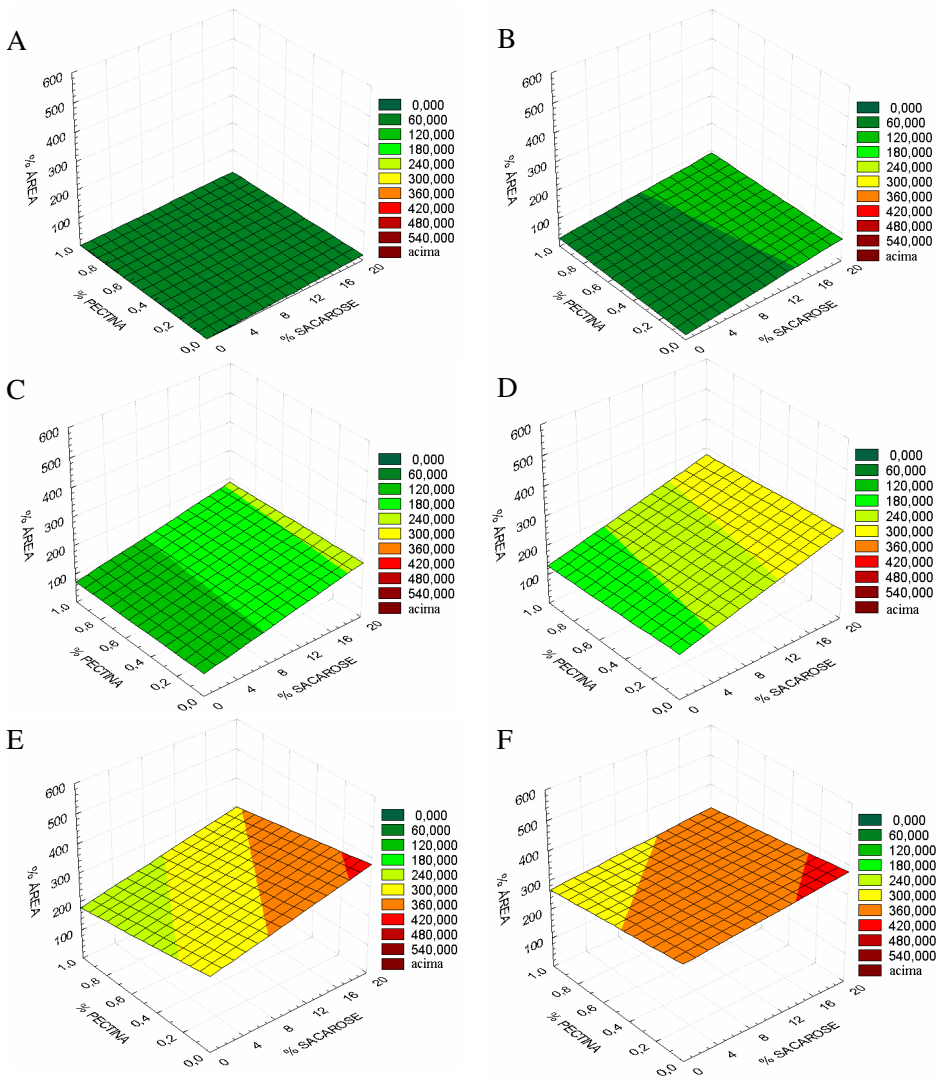


FIGURA 30 Superfícies de resposta da porcentagem de área da polpa de morango descongelanda, em função da adição de sacarose e pectina, nos tempos 40, 50, 60, 70, 80 e 90 minutos (A, B, C, D, E e F, respectivamente).

4.1.4 Reologia

Os reogramas das polpas de morango foram construídos a partir dos dados experimentais e foram feitos os ajustes não-lineares pela equação da Lei da Potência. Os valores de "n", "K" e os coeficientes de correlação (R^2) foram obtidos por este ajuste e estão apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13.

Cabral et al. (2002) estudou a reologia da polpa de cupuaçu, Gomes et al. (1999) estudaram reologia do suco de acerola (pseudoplástico) e Queiroz et al. (2007) estudaram reologia de mel com viscosímetro Brookfield. RVT e aplicou a Lei da Potência e Freitas & Jackix (2004) estudaram suco de cenoura e laranja com adição de pectina.

TABELA 11 Estimativas dos parâmetros do modelo Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) para polpa de morango referência, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD).

	Sacarose (%)	Pectina (%)	n	K	Erro padrão	R^2 (%)
AC	0	0	0,273	3,710	0,148	99,36
DD	0	0	0,273	3,701	0,148	99,81

TABELA 12 Estimativas dos parâmetros do modelo Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) para polpa de morango, antes do congelamento.

Ensaio	Sacarose (%)	Pectina (%)	n	K	Erro padrão	R^2 (%)
1	2,91	0,15	0,301	2,982	0,143	99,80
2	17,09	0,15	0,352	2,307	0,117	99,86
3	2,91	0,85	0,396	4,282	0,170	99,94
4	0,85	0,85	0,429	3,313	0,120	99,96
5	10,00	0,50	0,397	2,279	0,154	99,83
6	10,00	0,50	0,375	4,062	0,247	99,83
7	10,00	0,50	0,381	3,771	0,203	99,88
8	20,00	0,50	0,330	3,903	0,264	99,69
9	0,00	0,50	0,393	3,108	0,126	99,94
10	10,00	1,00	0,299	3,597	0,218	99,68
11	10,00	0,00	0,442	2,851	0,121	99,95
Referência	0	0	0,273	3,710	0,148	99,36

TABELA 13 Estimativas dos parâmetros do modelo Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) para polpa de morango, depois do descongelamento.

Ensaio	Sacarose (%)	Pectina (%)	n	K	Erro padrão	R^2 (%)
1	2,91	0,15	0,306	3,395	0,326	99,22
2	17,09	0,15	0,335	1,728	0,239	98,79
3	2,91	0,85	0,354	4,827	0,431	99,57
4	0,85	0,85	0,395	3,168	0,322	99,61
5	10,00	0,50	0,356	1,711	0,261	98,79
6	10,00	0,50	0,326	3,956	0,514	98,85
7	10,00	0,50	0,346	3,215	0,437	98,95
8	20,00	0,50	0,306	4,356	0,299	99,61
9	0,00	0,50	0,372	2,364	0,253	99,47
10	10,00	1,00	0,258	2,604	0,123	99,69
11	10,00	0,00	0,414	1,851	0,264	99,34
Referência	0	0	0,273	3,710	0,148	99,81

O comportamento pseudoplástico da polpa de morango é comprovado pelo fato de o valor de n (índice de comportamento do fluxo) ser menor que a unidade (Tabelas 12 e 13). As inclinações das curvas de escoamento diminuem com o aumento da taxa de deformação, evidenciando, assim, decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Este comportamento é típico de polpas de frutas, como observado por Gasparetto & Guimarães (2000), e foi encontrado também por Ferreira et al. (2002), em polpa de goiaba e por Cabral et al. (2002), em polpa de cupuaçu.

Pelegrine et al. (2000) estudaram o comportamento reológico da polpa de manga e de maracujá com o reômetro de placas paralelas PQ45 (Haake Rotovisco, RV-20) e não observaram efeitos de histerese, portanto os materiais ensaiados não apresentaram comportamento dependente do tempo, que poderia indicar tixotropia. Foi usado o modelo de Mizrahi-Berk para ajuste dos reogramas. O reograma da polpa integral de abacaxi na faixa de taxa de deformação de 0 a 200 s^{-1} teve uma amplitude de tensão de cisalhamento de

aproximadamente 6 a 12 Pa. A viscosidade aparente, na mesma faixa de taxa de deformação, teve valores entre 0,0625 e 0,2125 Pa.s.

Na Figura 31 está representado o reograma da polpa de morango sem os tratamentos.

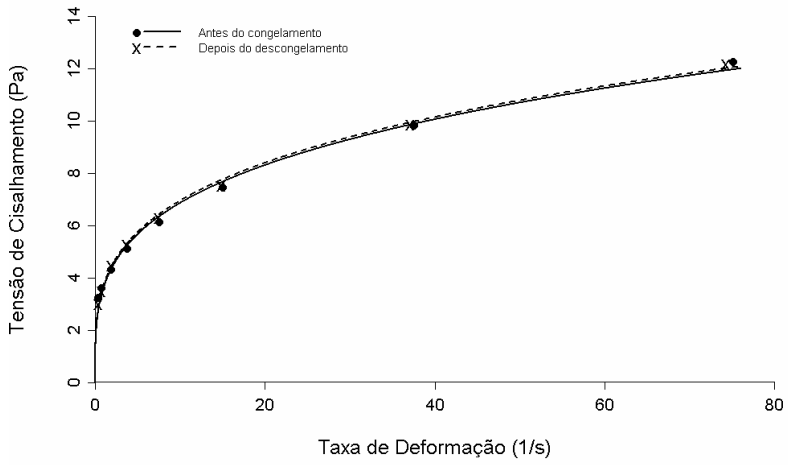


FIGURA 31 Reograma da polpa de morango referência, antes do congelamento e depois do descongelamento – relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

Na Figura 31 pode-se observar a curva característica de fluido pseudoplástico, mas o comportamento da polpa sem aditivos, antes do congelamento e depois do descongelamento, não apresentou diferença em suas propriedades.

As Figuras 32 e 33 mostram as propriedades reológicas das polpas de morango adicionadas de pectina 0,5% e diferentes concentrações de sacarose, antes e depois do congelamento.

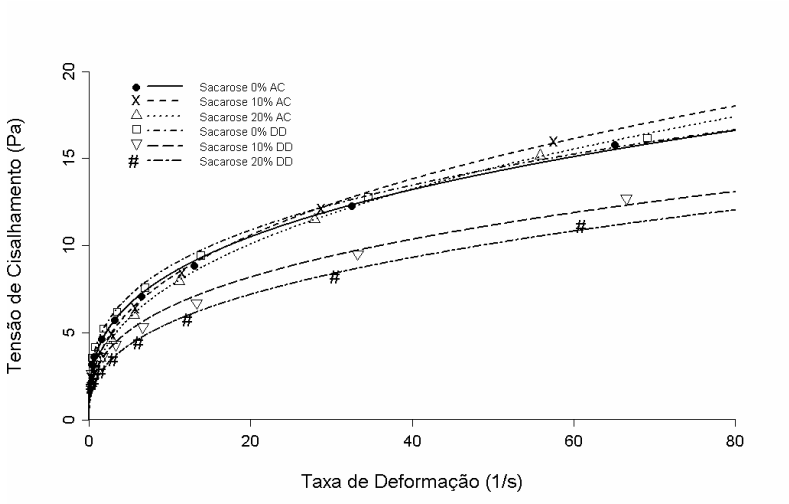


FIGURA 32 Reograma da polpa de morango adicionada de 0,5% de pectina e várias concentrações de sacarose, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD) – relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

Os reogramas foram construídos por regressão dos dados experimentais usando o modelo da Lei da Potência. Segundo Gravina et al. (2007), a equação deste modelo é uma função potência $y=ax^b$ (equação (8)), então, para "γ" (taxa de deformação) positiva, quanto maior o valor de "n" (índice de comportamento do fluxo), mais rápido cresce a função.

Gratão (2006) estudou o comportamento reológico de sucos de frutas em temperaturas de 0,4 a 68,8 °C e concentrações entre 9,0 a 50,0 ºBrix. Nas faixas

testadas as amostras de suco de graviola comportaram-se como fluidos pseudoplásticos e o modelo da Lei da Potência foi satisfatoriamente ajustado aos dados experimentais, com $0,991 \leq R^2 \leq 0,999$.

Observa-se, pelos dados das Tabelas 12 e 13 e Figuras 32 e 33, que o índice de comportamento de fluxo (n) foi inferior a 1, em todos os tratamentos, caracterizando, dessa forma, um comportamento não-newtoniano. O índice de consistência (K) foi maior para as amostras com maiores concentrações de sacarose, em sistemas constituídos de 0,5% de pectina, antes e após congelamento.

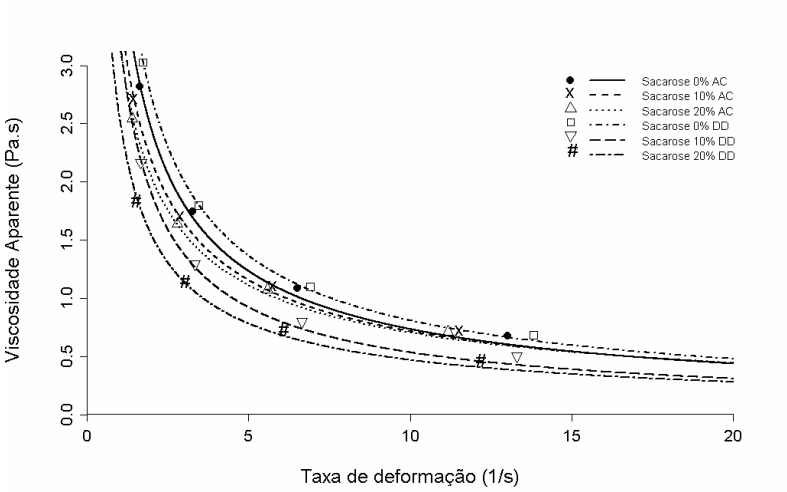


FIGURA 33 Reograma da polpa de morango adicionada de 0,5% de pectina e várias concentrações de sacarose, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD) – relação entre viscosidade aparente e taxa de deformação.

O índice de comportamento do fluxo (n) foi maior para o tratamento constituído de polpa de morango adicionada de 0,5% de pectina, mas sem a adição de sacarose, significando que as amostras adicionadas de sacarose

apresentaram maior pseudoplasticidade, tanto antes quanto depois do descongelamento, devido ao menor valor de (n). Isto resulta no progressivo alinhamento das moléculas rígidas com a força de cisalhamento (Ferreira et al., 2007).

Observa-se,por meio da Figura 33, que a viscosidade aparente (η) decresce com a taxa de deformação para todas as amostras, o que comprova a característica pseudoplástica (Ferreira et al., 2007). Não se observa diferença na redução da viscosidade aparente entre os tratamentos com diferentes concentrações de sacarose.

As propriedades reológicas das polpas de morango adicionadas de sacarose 10% e diferentes concentrações de pectina antes e depois do congelamento são mostradas nas Figuras 34 e 35.

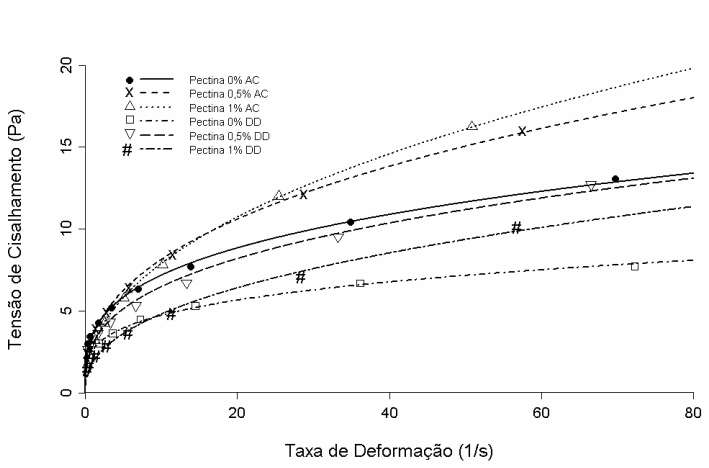


FIGURA 34 Reograma da polpa de morango adicionada de 10% de sacarose e várias concentrações de pectina, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD) – relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

Quando se analisa o efeito da concentração de pectina, observa-se com base nos dados das Tabelas 12 e 13 e da Figura 34, que o maior índice de consistência (K) foi para sistemas constituídos de polpa de morango adicionados de sacarose 10% e pectina 0,5%. O sistema que apresentou maior pseudoplasticidade foi aquele constituído de polpa de morango adicionada de sacarose (10%) e pectina 1%, que apresentou o menor valor de (n). Esta tendência pode ser observada nas curvas da Figura 34, principalmente antes do congelamento; quanto maior a concentração de pectina maior é a pseudoplasticidade da amostra.

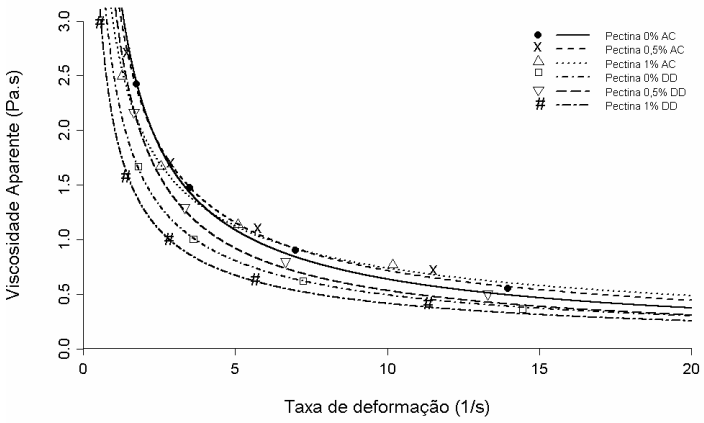


FIGURA 35 Reograma da polpa de morango adicionada de 10% de sacarose e várias concentrações de pectina, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD) – relação entre viscosidade aparente e taxa de deformação.

Observa-se, pela Figura 35, que a viscosidade aparente (η) é maior para tratamentos com altas concentrações de pectina, o que está relacionado com o grau de integração sinérgica entre a pectina e a polpa de fruta, sendo o efeito mais pronunciado para altas concentrações de pectina.

As curvas dos reogramas de todos os tratamentos estudados encontram-se nas Figuras 4B e 5B (Anexo).

Para a polpa de morango, houve significância na interação dos fatores (sacarose e pectina) nas amostras, antes do congelamento e depois do descongelamento (Figura 36), em relação a "n". O resumo da análise de variância para a resposta "n" está descrito na Tabela 15.

Pela Figura 36, pode-se observar comportamento e magnitude semelhantes da polpa antes do congelamento e depois do descongelamento, confirmando que o processo de congelamento não afetou o comportamento de "n".

TABELA 15 Resumo da análise de regressão do índice de comportamento do fluxo das polpas de morango adicionadas e sacarose e pectina, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD).

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
	Intercepto	0,243117	0,043742	0,003
"n"	Sacarose	0,013816	0,005921	0,067
AC	Pectina	0,395199	0,115472	0,019*
	Sacarose^2	-0,000324	0,00023	0,207
	Pectina^2	-0,217894	0,091657	0,063
	Sacarose*pectina	-0,21861	0,006049	0,015*
	Intercepto	0,279866	0,041566	0,001
"n"	Sacarose	0,007556	0,005626	0,237
DD	Pectina	0,248039	0,109727	0,073
	Sacarose^2	-0,000111	0,000212	0,323
	Pectina^2	-0,142369	0,087097	0,163
	Sacarose*pectina	-0,018397	0,005748	0,024*

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

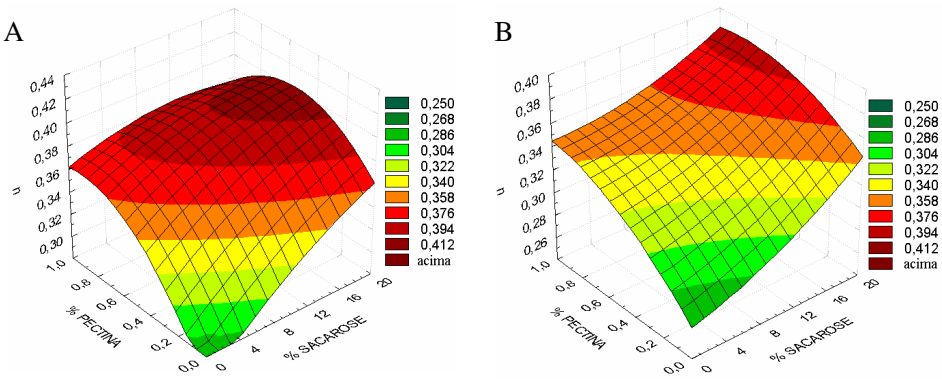


FIGURA 36 Superfícies de resposta do índice de comportamento do fluxo "n" - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de morango, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B).

O comportamento da viscosidade aparente da polpa de morango com adição de sacarose e pectina está representado nas Figuras 33 e 35 e o comportamento das curvas foi de fluido pseudoplástico. Para estes fluidos 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 molecular 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).

Segundo o estudo de Branco & Gasparetto (2005), com misturas de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura, o aumento da taxa de deformação acarretou, para todas as formulações do delineamento, a redução da viscosidade aparente, o que também foi verificado com os ensaios da polpa de morango deste trabalho (Figura 5B - Anexo).

Os valores de viscosidade aparente das 11 amostras, antes do congelamento e depois de descongeladas, foram calculados e analisados estatisticamente. Não houve diferença significativa entre os tratamentos em relação a esta resposta (Tabela 4A – Anexo). Pereira et al. (2003) estudaram o comportamento reológico de polpas de açaí (9,7%, 12,5% e 15,2% de sólidos totais) utilizando o viscosímetro Brookfield RVT e o modelo da Lei da Potência. Foi verificado que as polpas tiveram comportamento pseudoplástico com "n" entre 0,315 e 0,371.

4.1.5 Microestrutura, reologia e dinâmica do congelamento dos sistemas

Em uma tentativa de correlacionar e verificar os efeitos do comportamento reológico dos sistemas de polpas de morango adicionadas de sacarose e pectina com a dinâmica e a microestruturação dos cristais de gelo durante o congelamento, foram obtidas fotomicrografias em microcongelador. O desenvolvimento da frente de congelamento e morfologia dos cristais foi analisado nestes sistemas. Fotomicrografias selecionadas em intervalos de tempo de 0, 2, 10 e 14 segundos após o início do congelamento de sistemas constituídos de polpas de morango com adição de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina, são mostradas na Figura 37.

As fotomicrografias mostram que a estrutura e a morfologia dos cristais de gelo apresentam-se semelhantes nos sistemas, indicando que a concentração de pectina não teve influência neste aspecto qualitativo em polpas de morango. Também se pode observar que, no instante de 10 segundos após o início do congelamento, os sistemas constituídos de sacarose 10% - pectina 0,5% e sacarose 10% - pectina 1% se encontram praticamente congelados, enquanto, nos sistemas sem adição de pectina, este processo está apenas se iniciando.

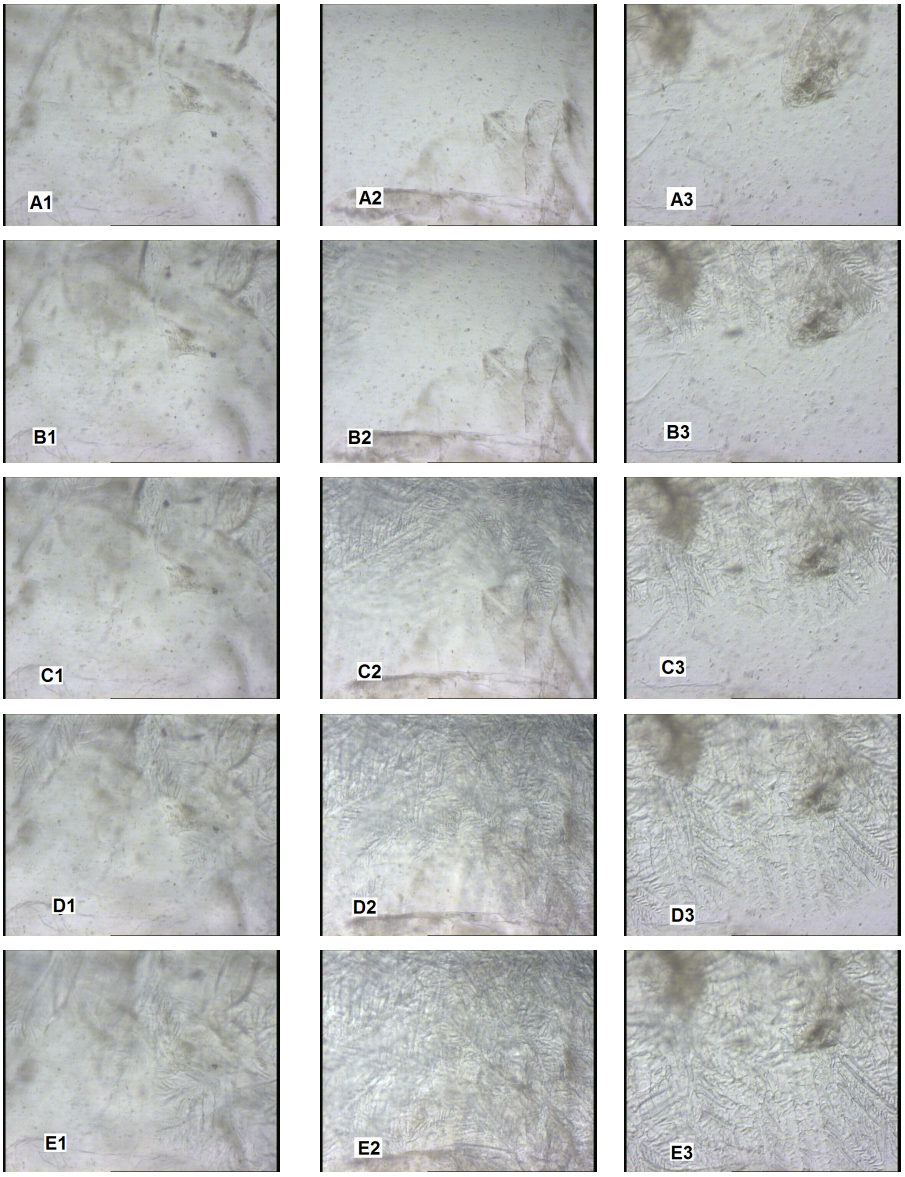


FIGURA 37 Fotomicrografias das polpas de morango com adição de 10% de sacarose e 0% (1), 0,5% (2) e 1,0%(3) de pectina, nos tempos 0 (A), 2 (B), 6 (C), 10 (D) e 14 (E) segundos, durante a cristalização.

4.2 Abacaxi

4.2.1 Propriedades físico-químicas

As médias e os desvios padrões dos resultados das análises físico-químicas feitas para a caracterização da polpa de abacaxi sem adição de sacarose e pectina, antes e após os processos de congelamento e descongelamento, encontram-se na Tabela 16.

TABELA 16 Médias e desvios padrões das respostas obtidas da polpa de abacaxi *in natura*, antes do congelamento e depois do descongelamento (sólidos solúveis (SS), atividade de água (a_w), parâmetros de cor, pH, acidez titulável (AT em g ácido cítrico/100g amostra)) e teor de umidade (X_w), antes do congelamento.

	Antes do congelamento	Depois de descongelado	Souto et al. (2004)	Manica (1997)	Reinhardt et al. (2004)
SS (°Brix)	11,8±0,9	11,8±1,0	14,25	13,1	11,4
a_w	0,991±0,003	0,992±0,004	-	-	-
L*	29,9±3,40	24,90±0,72	-	-	-
a*	1,18±0,70	2,56±0,57	-	-	-
b*	-1,73±1,27	-2,35±1,02	-	-	-
ΔE	5,25±2,78		-	-	-
Tonalidade	-0,90±0,44	-1,22±0,47	-	-	-
Saturação	8,55±1,59	16,32±2,03	-	-	-
pH	3,60±0,09	3,60±0,13	3,97	3,5	-
AT	0,71±0,15	0,69±0,08	-	-	0,58
X_w	88,77±0,15	-	-	-	-

Souto et al. (2004) estudaram o armazenamento do abacaxi Pérola, Manica (1997) estudou a colheita, armazenagem e amadurecimento e Reinhardt et al. (2004) avaliaram o abacaxi Pérola em função do tamanho e estádio de maturação. Os resultados destes estudos foram semelhantes aos deste trabalho para a polpa *in natura* (Tabela 16).

Na Tabela 17 são mostradas as médias das respostas atividade de água, pH, acidez titulável e diferença de cor das polpas de abacaxi adicionadas de sacarose e pectina. Estas respostas não apresentaram diferença significativa em relação aos tratamentos e os resumos das análises de regressão encontram-se nas Tabelas 18, 19 e 20, comprovando que o p valor das análises está acima de 5%.

Pela Tabela 17, também se pode observar que o processo de congelamento/descongelamento não alterou estes parâmetros de qualidade das polpas tratadas, pela proximidade dos valores obtidos nos pontos do processamento.

TABELA 17 Médias de atividade de água, pH e acidez titulável dos ensaios antes do congelamento (AC), depois do descongelamento (DD) da polpa de abacaxi e da diferença de cor entre os dados AC e DD.

Ensaio	Sac.	Pect.	a_w		pH		AT		ΔE
	(%)	(%)	AC	DD	AC	DD	AC	DD	
1	2,91	0,15	0,989	0,986	3,51	3,30	0,66	0,66	11,28
2	17,9	0,15	0,978	0,984	3,56	3,57	0,54	0,62	3,70
3	2,91	0,85	0,990	0,993	3,31	3,31	0,58	0,73	10,58
4	17,9	0,85	0,987	0,981	3,63	3,55	0,58	0,66	1,49
5	10,0	0,50	0,986	0,984	3,65	3,29	0,53	0,56	19,27
6	10,0	0,50	0,981	0,989	3,47	3,45	0,66	0,58	9,63
7	10,0	0,50	0,984	0,991	3,31	3,51	0,53	0,64	5,70
8	0	0,50	0,990	0,990	3,77	3,44	0,60	0,58	14,28
9	20,0	0,50	0,972	0,986	3,40	3,40	0,48	0,55	15,65
10	10,0	0	0,982	0,984	3,55	3,58	0,60	0,61	11,37
11	10,0	1,0	0,984	0,985	3,53	3,53	0,63	0,63	5,96

TABELA 18 Resumo da análise de regressão para o teor de umidade e para a diferença de cor (ΔE) da polpa de abacaxi adicionada de sacarose e pectina.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
	Intercepto	10,7457	9,5953	0,314
	Sacarose	-0,3577	1,2650	0,789
ΔE	Pectina	19,1944	25,3973	0,484
	Sacarose^2	0,0087	0,0526	0,876
	Pectina^2	-21,4328	21,1462	0,357
	Sacarose*pectina	-0,1518	1,2584	0,909

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

TABELA 19 Resumo da análise de regressão das respostas obtidas na polpa de abacaxi adicionada de sacarose e pectina antes do congelamento.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
	Intercepto	0,993029	0,005662	0,000
	Sacarose	-0,000968	0,000746	0,252
Aw	Pectina	-0,008667	0,014987	0,588
	Sacarose^2	-0,000007	0,000031	0,842
	Pectina^2	0,005164	0,012478	0,696
	Sacarose*pectina	0,000805	0,000743	0,328
	Intercepto	3,77933	0,279707	0,000
	Sacarose	-0,03190	0,036875	0,427
pH	Pectina	-0,46406	0,740341	0,558
	Sacarose^2	0,00078	0,001533	0,632
	Pectina^2	0,13637	0,616421	0,834
	Sacarose*pectina	0,02716	0,036682	0,492
	Intercepto	0,700279	0,079805	0,000
	Sacarose	-0,005107	0,010521	0,648
AT	Pectina	-0,303543	0,211231	0,210
	Sacarose^2	-0,000268	0,000438	0,567
	Pectina^2	0,190144	0,175874	0,329
	Sacarose*pectina	0,011278	0,010466	0,330
	Intercepto	-1,4780	4,2666	0,743
	Sacarose	0,1755	0,5625	0,768
Tonalidade	Pectina	7,7295	11,2929	0,524
	Sacarose^2	-0,0139	0,0234	0,579
	Pectina^2	-11,2972	9,4027	0,283
	Sacarose*pectina	0,1583	0,5595	0,789
	Intercepto	7,1552	8,3059	0,428
	Sacarose	-0,1270	1,0950	0,912
Saturação	Pectina	-22,5266	21,9844	0,353
	Sacarose^2	0,0217	0,0455	0,653
	Pectina^2	14,8504	18,3046	0,454
	Sacarose*pectina	0,5013	1,0893	0,664

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

TABELA 20 Resumo da análise de regressão das respostas obtidas na polpa de abacaxi adicionada de sacarose e pectina, depois do descongelamento.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
Aw	Intercepto	0,981697	0,004096	0,000
	Sacarose	0,000185	0,000540	0,746
	Pectina	0,026537	0,010841	0,058
	Sacarose^2	-0,000001	0,000022	0,952
	Pectina^2	-0,014557	0,009026	0,168
	Sacarose*pectina	-0,001006	0,000537	0,120
pH	Intercepto	3,42403	0,184238	0,000
	Sacarose	0,01426	0,024289	0,583
	Pectina	-0,44706	0,487648	0,401
	Sacarose^2	-0,00024	0,001010	0,824
	Pectina^2	0,44846	0,406024	0,320
	Sacarose*pectina	-0,00302	0,024162	0,905
AT	Intercepto	0,648698	0,085773	0,001
	Sacarose	-0,002318	0,011308	0,846
	Pectina	-0,161194	0,227027	0,509
	Sacarose^2	0,000054	0,000470	0,913
	Pectina^2	0,239393	0,189027	0,261
	Sacarose*pectina	-0,002904	0,011249	0,807
Tonalidade	Intercepto	1,94686	2,31709	0,439
	Sacarose	-0,60791	0,30547	0,103
	Pectina	2,25898	6,13296	0,728
	Sacarose^2	0,02240	0,01270	0,138
	Pectina^2	-2,52004	5,10641	0,643
	Sacarose*pectina	0,01179	0,30387	0,971
Saturação	Intercepto	8,7097	6,5502	0,241
	Sacarose	1,5465	0,8636	0,133
	Pectina	-16,4247	17,3375	0,387
	Sacarose^2	-0,0215	0,0359	0,575
	Pectina^2	14,7083	14,4355	0,355
	Sacarose*pectina	-0,3573	0,8590	0,695

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

Na Tabela 21 são apresentados os resultados das análises de regressão para o teor de umidade final (base úmida) e do teor de sólidos solúveis das polpas de abacaxi adicionadas de sacarose e pectina.

TABELA 21 Resumo das análises de regressão para o teor de umidade (X_w - base úmida) e sólidos solúveis (antes do congelamento e depois do descongelamento) da polpa de abacaxi tratada com sacarose e pectina.

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
	Intercepto	12,0556	0,57963	0,000
	Sacarose	0,8172	0,07642	0,000*
SS AC	Pectina	-0,0024	1,53419	0,213
R^2=99,7%	Sacarose^2	-0,7279	0,00318	0,486
	Pectina^2	-0,7279	1,27739	0,593
	Sacarose*pectina	-0,1006	0,07602	0,243
	Intercepto	12,7767	0,43100	0,000
	Sacarose	0,6584	0,05682	0,000*
SS DD	Pectina	0,8176	1,14078	0,506
R^2=99,8%	Sacarose^2	0,0010	0,00236	0,680
	Pectina^2	-0,1687	0,94983	0,866
	Sacarose*pectina	0,0604	0,05652	0,334
	Intercepto	89,1329	2,75441	0,000
	Sacarose	-0,7568	0,36313	0,092
X_w	Pectina	-9,7322	7,29048	0,239
R^2=96,6%	Sacarose^2	0,0007	0,01510	0,963
	Pectina^2	20,1342	6,07018	0,021*
	Sacarose*pectina	-0,4532	0,36123	0,265

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

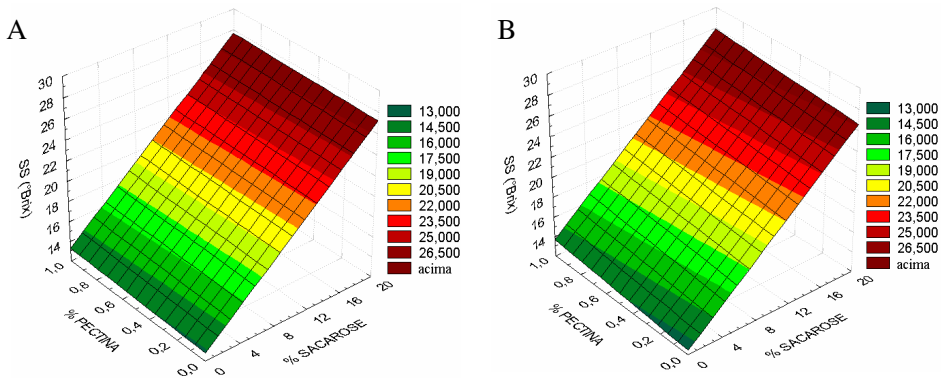


FIGURA 38 Superfícies de resposta de sólidos solúveis - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de abacaxi, antes do congelamento e depois do descongelamento.

O fator que teve influência significativa na diferença dos sólidos solúveis foi a adição de sacarose às polpas. O aumento da sacarose elevou linearmente o teor de sólidos solúveis das polpas de abacaxi (Figura 38). Branco (1995) verificou que a concentração de sólidos solúveis tem uma grande influência sobre os parâmetros reológicos do suco de laranja concentrado e que, de modo geral, à medida que se reduz a concentração de sólidos solúveis os parâmetros reológicos tendem a diminuir.

O teor de umidade já teve um comportamento diferente. A adição de pectina foi o fator que influenciou no comportamento dessa resposta obtida por ajuste do modelo quadrático, como mostrado na Figura 39.

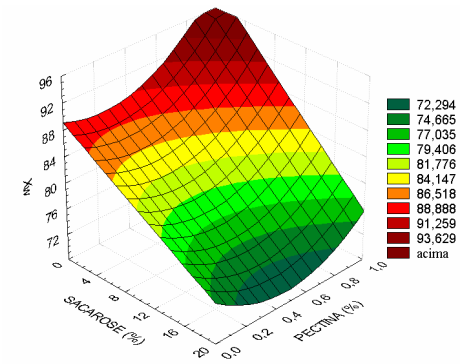


FIGURA 39 Superfície de resposta do teor de umidade - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de abacaxi.

4.2.2 Avaliação da dinâmica de congelamento das polpas em função da concentração de aditivos

4.2.2.1 Históricos de temperatura

O efeito da concentração de sacarose adicionada na redução da temperatura de congelamento em polpas de abacaxi adicionadas de 0,5% de pectina é mostrado na Figura 40.

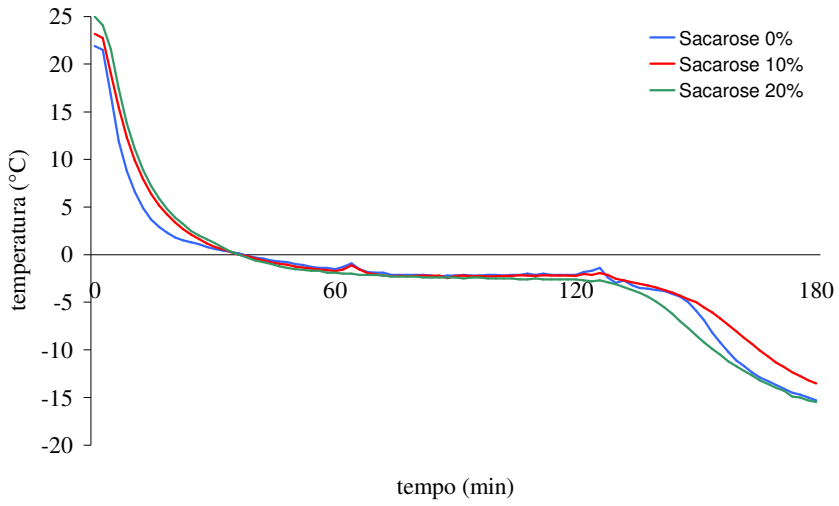


FIGURA 40 Históricos de temperatura para o congelamento de polpas de abacaxi adicionadas de pectina 0,5% e diferentes concentrações de sacarose

O efeito da concentração de pectina adicionada na redução da temperatura de congelamento em polpas de abacaxi com adição de 10% de sacarose pode ser visto na Figura 41.

Comparando-se as Figuras 40 e 41, pode-se afirmar que o efeito da pectina adicionada ao sistema constituído de sacarose 10% reduz ainda mais a temperatura de início de congelamento. Segundo Bobbio & Bobbio (2001), em meio ácido, a pectina está carregada negativamente e a presença de açúcar afeta o equilíbrio pectina/água, formando uma rede de fibras capaz de reter líquidos. Esta propriedade diminui a disponibilidade e a mobilidade da água, pelo aumento da viscosidade da solução, diminuindo seu ponto de congelamento pela dificuldade de formarem-se núcleos para crescimento dos cristais de gelo.

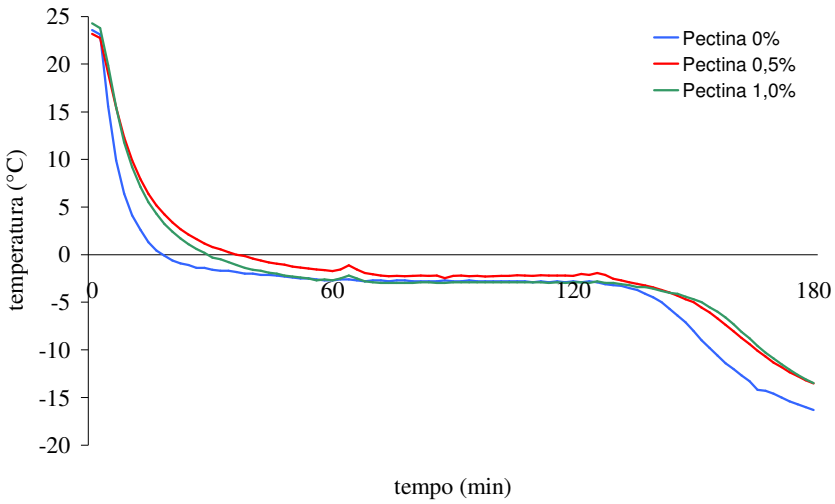


FIGURA 41 Históricos de temperatura para o congelamento de polpas de abacaxi adicionadas de sacarose 10% e diferentes concentrações de pectina

Os históricos de temperatura obtidos pela leitura de termopares localizados no centro geométrico (raio = 0 cm) e a uma distância radial de 4,5 cm e altura de 3 cm (lateral), no cilindro usado nos procedimentos de congelamento para os sistemas constituídos de polpas de abacaxi adicionados de sacarose 20% e pectina 0,5% e sacarose 0% e pectina 0%, são mostrados na Figura 42.

Os picos de temperatura nas curvas da posição lateral, na Figura 42, são devido às retiradas de amostras para as análises de concentração por polarização.

Pode-se observar, na Figura 42, que, nas duas coordenadas com temperaturas monitoradas no cilindro contendo a amostra, existe o abaixamento do ponto de congelamento com a adição de solutos. Na posição "lateral", a transferência de calor é mais intensa e, no centro, observa-se a curva

característica de congelamento, evidenciando-se as fases de pré-resfriamento, mudança de fase e têmpera.

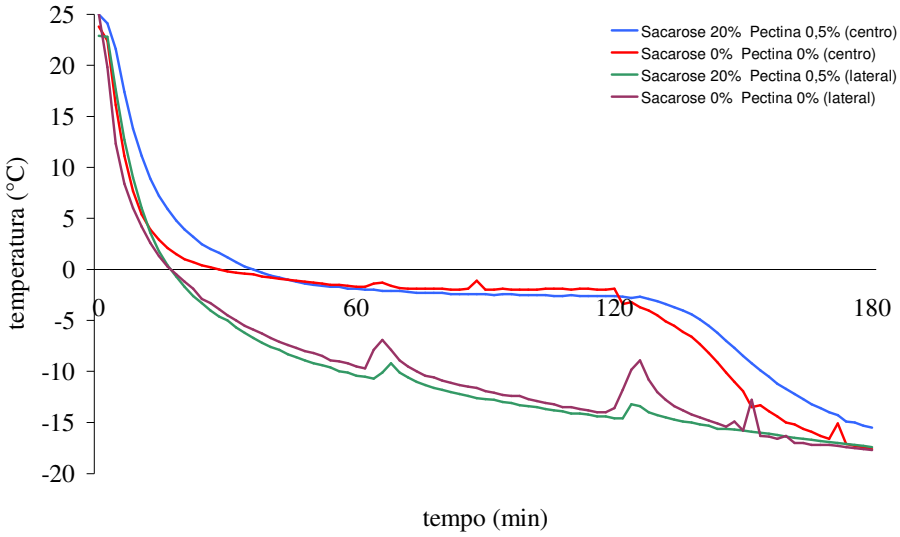


FIGURA 42 Curvas de congelamento de polpa de abacaxi sem adição de sacarose e pectina e com 20% de sacarose e 0,5% de pectina no centro geométrico da amostra e na parede do cilindro.

Pode-se constatar, também na Figura 42, que, nos tratamentos com altas concentrações de sacarose, há um aumento no tempo para se atingir a temperatura de congelamento final desejada.

Na Figura 6B (Anexo) observam-se as curvas de congelamento dos 11 tratamentos estudados.

4.2.2.2 Efeito dos aditivos sobre a temperatura de congelamento inicial dos sistemas

Os valores médios dos teores de sólidos solúveis das polpas de abacaxi, após serem adicionadas de pectina e sacarose, antes de serem congeladas e os

respectivos valores da temperatura de início de congelamento, teor de umidade e peso molecular efetivo de sólidos são apresentados na Tabela 22.

TABELA 22 Parâmetros da composição das polpas de abacaxi adicionadas de sacarose e pectina, antes de serem submetidos ao congelamento

Tratamentos	% sacarose	% pectina	Teor de umidade (%peso/peso)	T_{ic}	M_s
1	2,91	0,15	88,02	-2,0	124,52
2	17,09	0,15	74,24	-2,6	242,91
3	2,91	0,85	93,23	-2,0	66,37
4	17,09	0,85	74,95	-3,3	183,23
5	10,0	0,50	79,67	-2,3	202,48
6	10,0	0,50	78,96	-1,7	287,59
7	10,0	0,50	79,96	-1,7	270,50
8	0	0,50	87,11	-1,8	150,76
9	20	0,50	70,96	-2,5	298,43
10	10,0	0	80,27	-1,6	282,15
11	10,0	1,0	87,75	-1,8	142,28
Referência	0	0	88,77	-1,6	145,29

O efeito da adição de solutos sobre a redução da temperatura crioscópica também está evidente nos resultados mostrados na Tabela 22, para polpas de abacaxi. Quanto maior a concentração de solutos (sacarose e pectina), menor a temperatura de início de congelamento.

4.2.2.3 Efeito dos aditivos sobre a fração de gelo em função do tempo em polpas de abacaxi congeladas

Valores estimados da fração de gelo em função da temperatura dos sistemas, enfatizando o efeito da concentração de sacarose e pectina adicionadas a polpas de abacaxi, estão apresentados nas Figuras 43 e 44, respectivamente. As

estimativas consideram que cristais de gelo puro são formados durante o congelamento e que todo o soluto está concentrado na água não congelada.

Na Figura 7B (Anexo) são apresentadas as curvas de fração de gelo e fração de água não congelada, em função da temperatura, durante o congelamento dos 11 tratamentos.

Na Figura 44 o que se observa é que tratamentos de polpas de abacaxi constituídos de sacarose 10% e adicionados de pectina são os que produzem maior fração de gelo, em função da temperatura de resfriamento

Estes comportamentos podem ser justificados em termos da interação dos componentes das polpas com aditivos. A pectina gelatiniza em um meio ácido, como a polpa de abacaxi, e a presença de sacarose que age como desidratante. A formação de gel com a adição de 0,5% de pectina e 10% de sacarose foi mais eficiente que nas outras concentrações de pectina pela menor fração de gelo formada (Figura 44). Quanto menos água disponível, menos formação de gelo na amostra.

Na Figura 44 destaca-se o tratamento de polpas de abacaxi, constituído de sacarose 10% adicionado de 0,5% de pectina como a amostra que obteve maior fração de gelo formado durante o congelamento. A variação da concentração de sacarose, como mostrado na Figura 43, não influenciou neste parâmetro.

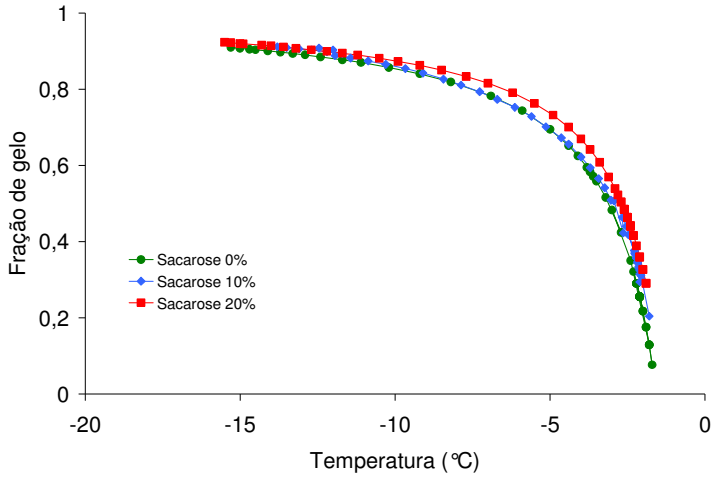


FIGURA 43 Fração de gelo estimada em função da temperatura durante o congelamento de polpas de abacaxi adicionadas de pectina 0,5% e diferentes concentrações de sacarose

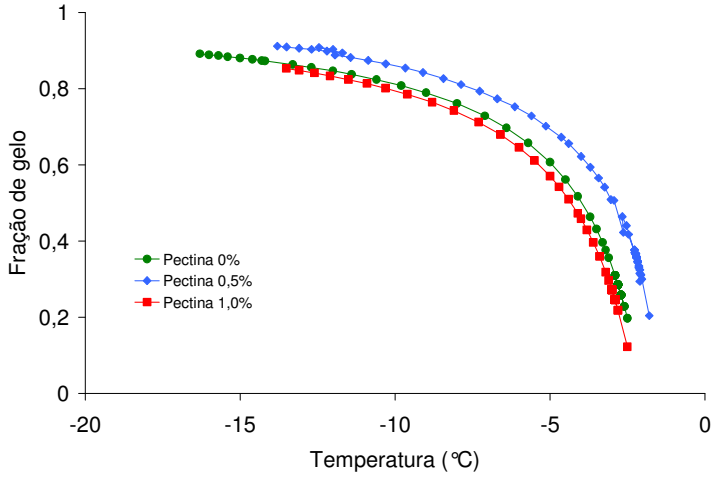


FIGURA 44 Fração de gelo estimada em função da temperatura durante o congelamento de polpas de abacaxi adicionadas de sacarose 10% e diferentes concentrações de pectina.

A fração de gelo estimada em função da temperatura e do histórico de temperatura para as polpas de abacaxi constituídas de pectina 0,5% e diferentes concentrações de sacarose nos pontos de coordenadas r=0 (central) e raio = 4,5cm (próximo à parede), nos tempos 60, 120 e 180 minutos de congelamento, encontra-se na Figura 45.

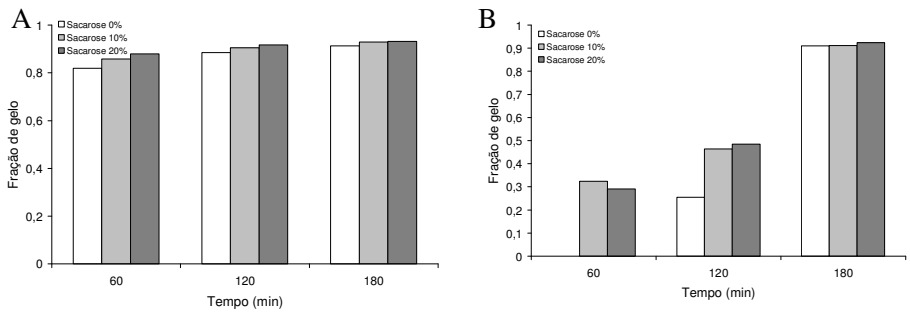


FIGURA 45 Histogramas das frações mássicas de gelo, em função do tempo de congelamento na parede (r=4,5cm)(A) e no centro do cilindro (r=0cm)(B), para as polpas de abacaxi tratadas com 0,5% de pectina e diferentes concentrações de sacarose.

Por meio dessa mesma Figura pode-se observar a diferença de comportamento da fração de gelo nas amostras em relação à posição. Na parede, quando o tempo de congelamento é de 60 minutos, a cristalização está quase completa, enquanto que, no centro, este estágio só é atingido depois de 180 minutos.

A transferência de calor é maior na parede que na lateral, pela proximidade com o líquido refrigerante do banho termostático e devido ao fato de a solução central estar em processo de concentração por polarização. No

tempo de 180 minutos, em ambas as posições, a fração de gelo é praticamente a mesma.

Estas estimativas para os sistemas constituídos de polpas de abacaxi adicionadas de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina encontram-se na Figura 46. A adição da concentração máxima de pectina teve efeito na fração final de gelo, diminuindo este valor. A pectina, nesta concentração, passou do estado sol a gel, pela presença de sacarose e pH favorável do meio, próximo a 3,4 (Jackix, 1982).

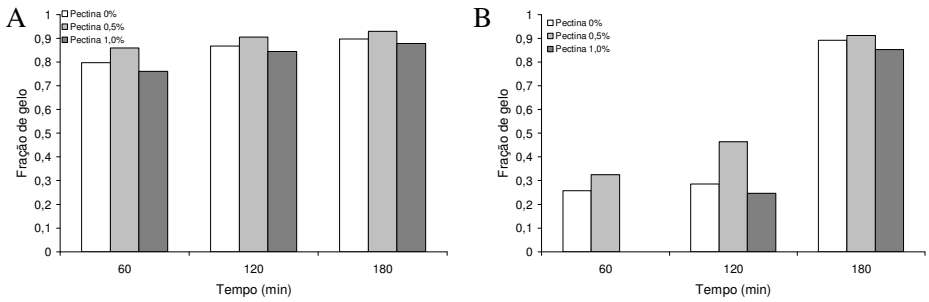


FIGURA 46 Histogramas das frações mássicas de gelo em função do tempo de congelamento na parede (r=4,5cm)(A) e no centro do cilindro (r=0cm)(B), para as polpas de abacaxi tratadas com 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina.

4.2.2.4 Efeito dos aditivos sobre a concentração polarizada

Superfícies de resposta mostrando a relação percentual entre as massas de sobrenadante e a massa total de amostras coletadas nos pontos de coordenadas r=0 (centro) e r=4,5cm, nos tempos de 60, 120 e 180 minutos encontram-se na Figura 47.

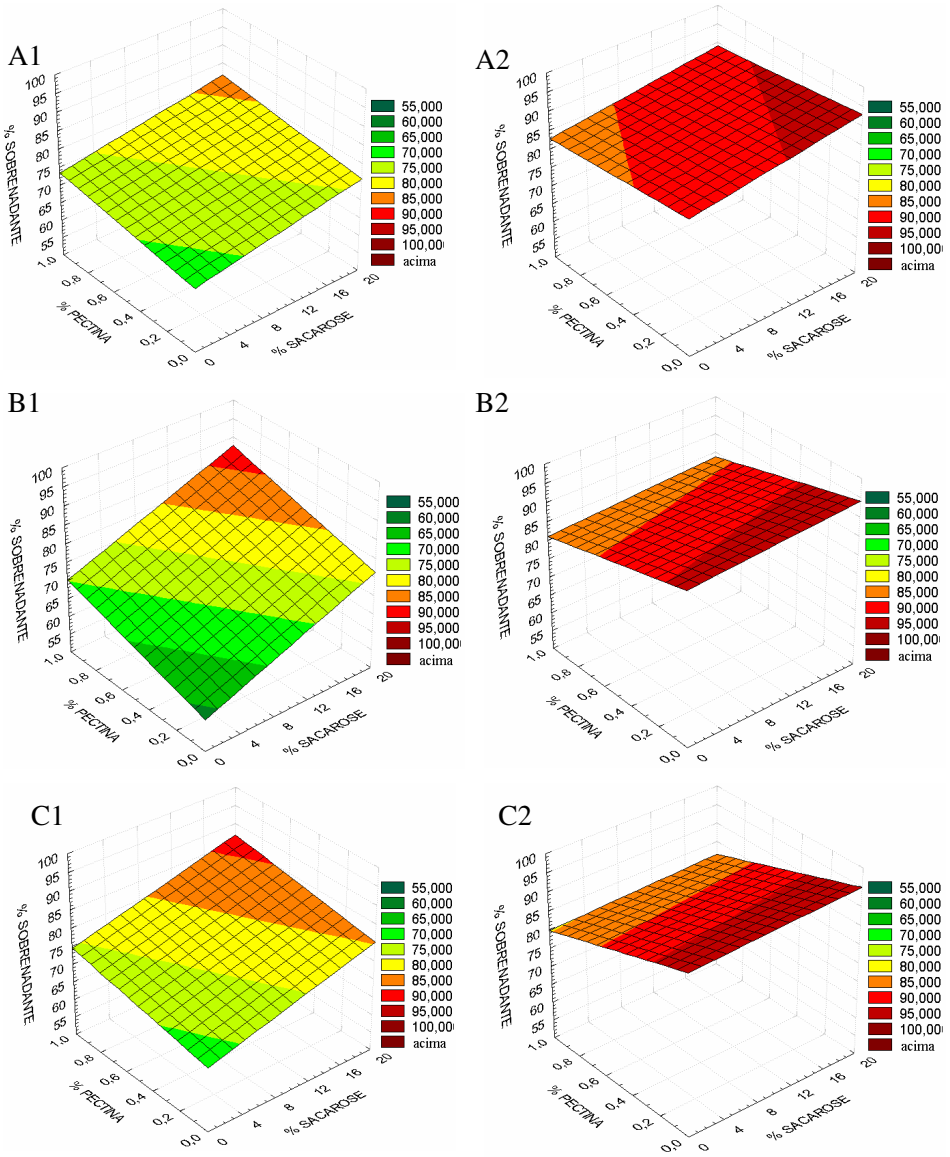


FIGURA 47 Representações dos comportamentos da porcentagem de sobrenadante resultante da centrifugação das amostras de polpa de abacaxi, nos tempos 60 (A), 120 (B) e 180 (C) minutos de congelamento, nas posições centro (1) e lateral (2).

A ocorrência da concentração por polarização das polpas de abacaxi adicionadas de sacarose e pectina é comprovada pelas representações da Figura 47. As superfícies que representam a porcentagem de sobrenadante no centro da amostra estão com valores na ordem de 80%, enquanto as amostras da lateral estão com valores acima de 90%, ou seja, na periferia da amostra, onde começa a formação de cristais de gelo, existe um maior teor de água em relação ao centro que foi concentrado.

Na Figura 21 apresenta-se um esquema dos fluxos de calor, de solutos e de água durante o congelamento. O aumento da concentração de aditivos aumenta a concentração da solução, refletindo no incremento da fração de sobrenadante depois da centrifugação.

4.2.3 Análise do tempo de derretimento

Fotomicrografias foram obtidas durante o descongelamento de sistemas constituídos de polpa de abacaxi adicionada de 0,5% de pectina e 0% de sacarose (Figura 48), 10% de sacarose (Figura 49) e 20% de sacarose (Figura 50).

Nas Figuras 51, 49 e 52 encontram-se as fotografias obtidas durante o descongelamento de sistemas constituídos de polpa de abacaxi adicionada de 10% de sacarose e 0% de pectina, 0,5% de pectina e 1% de pectina, respectivamente.

Na Figura 8B (Anexo) estão representados os comportamentos do aumento da área das polpas em relação ao tempo de descongelamento.

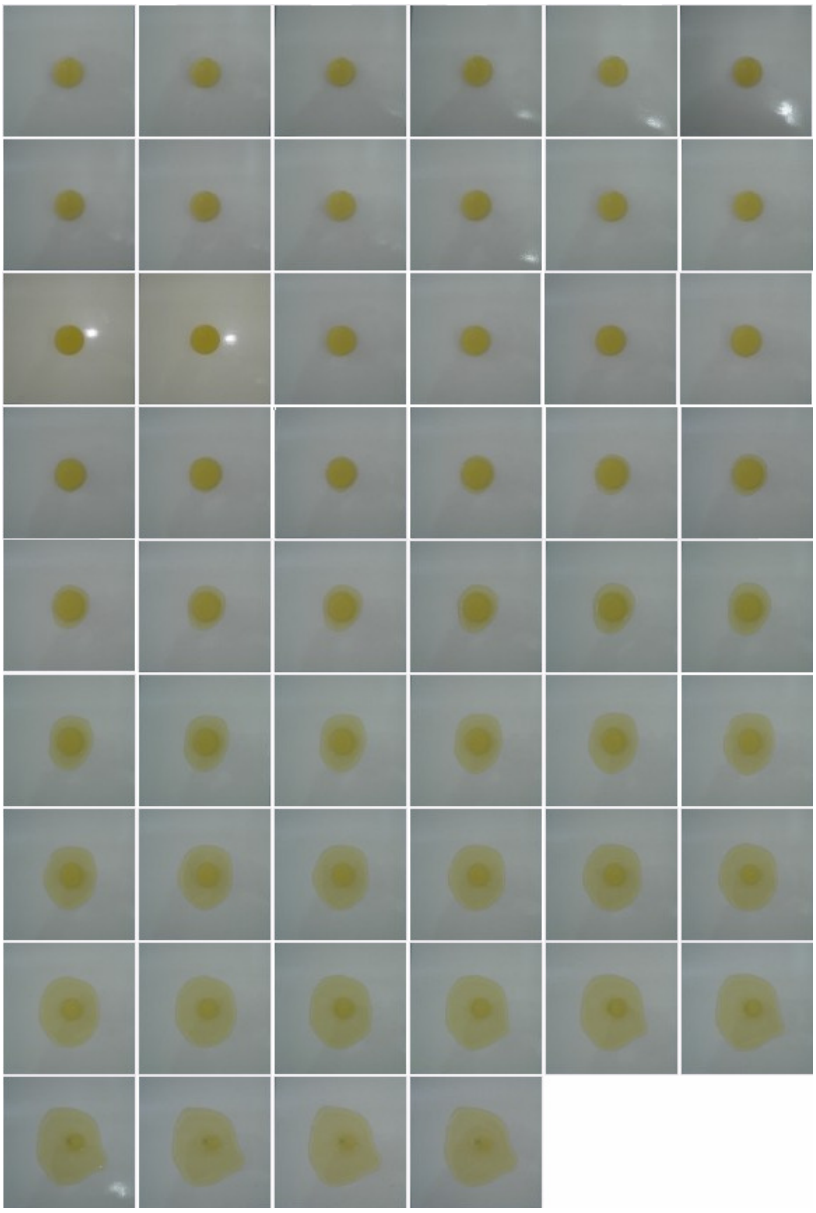


FIGURA 48 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de abacaxi adicionada de 0,5% de pectina e 0% de sacarose.

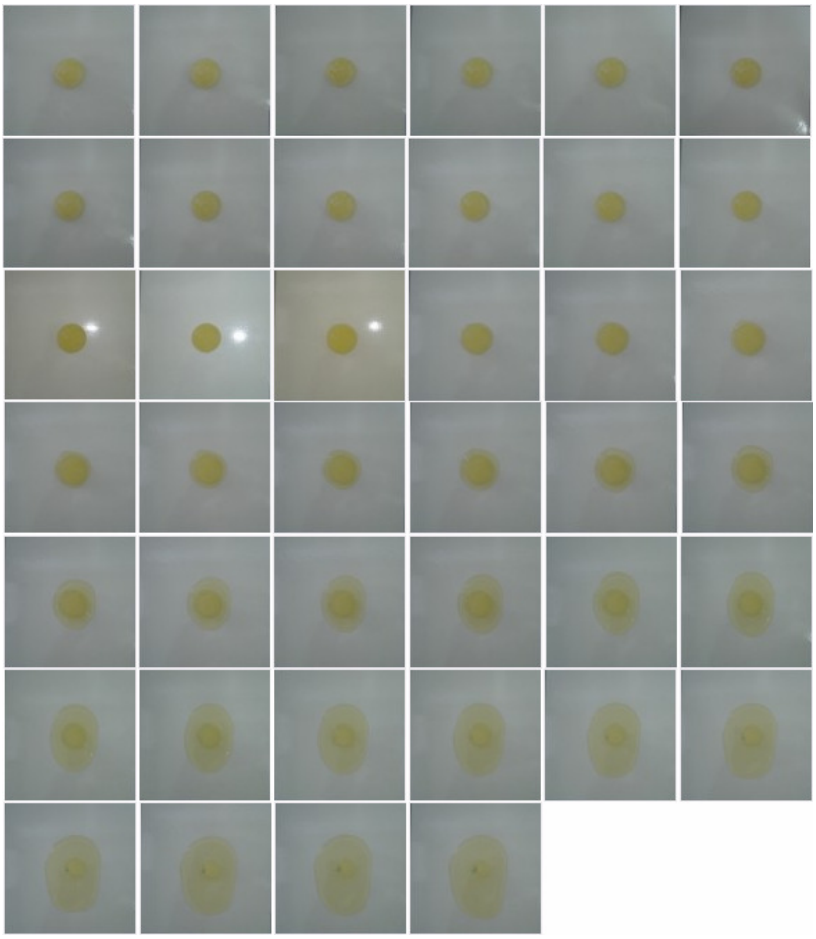


FIGURA 49 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de abacaxi adicionada de 0,5% de pectina e 10% de sacarose .

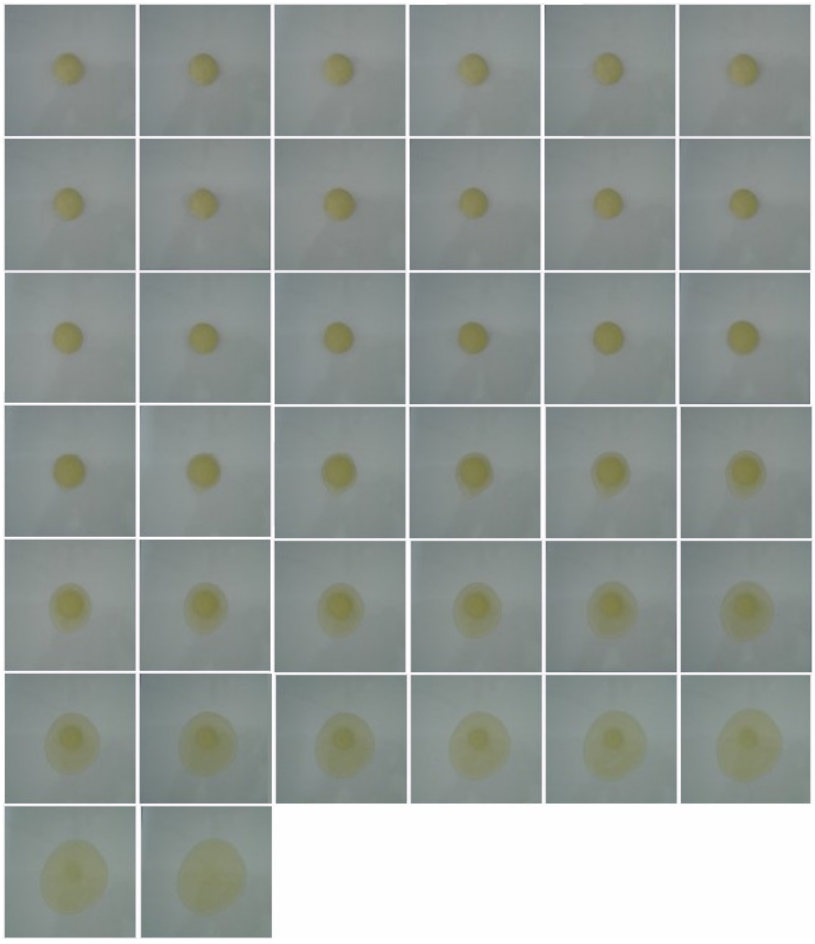


FIGURA 50 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de abacaxi adicionada de 0,5% de pectina e 20% de sacarose .

FIGURA 51 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de abacaxi adicionada de 10% de sacarose e 0% de pectina .

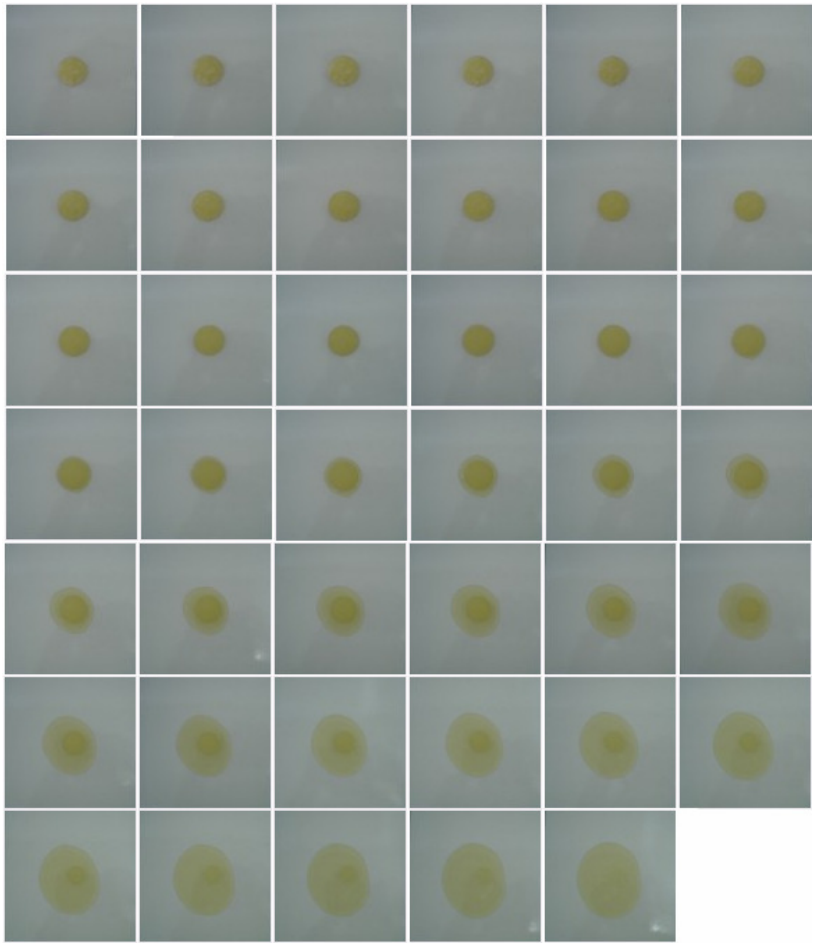


FIGURA 52 Fotografias obtidas durante o descongelamento (de 2 em 2 minutos) de sistemas constituídos de polpa de abacaxi adicionada de 10% de sacarose e 1,0% de pectina.

Pela seqüência de fotografias das Figuras 54 a 56, pode-se observar que tanto a adição de sacarose quanto a adição de pectina nas polpas de abacaxi diminuem o tempo de descongelamento das mesmas. Isto ocorre porque a adição de soluto reduz o ponto de congelamento e, no descongelamento, a temperatura que inicia este processo será mais baixa.

Nas Figuras 48, 49 e 51 observa-se que, quanto maior a concentração de sacarose adicionada a polpas de abacaxi com 0,5% de pectina, mais baixa é a temperatura de início de congelamento ou fusão, no caso do descongelamento e mais rápida é a ocorrência do processo de descongelamento. De acordo com as medidas experimentais, este processo ocorreu com 76 minutos, para sistemas adicionados de sacarose 20% e 104 minutos, para o ausente de sacarose. Estes fatos ocorreram pela propriedade do gelo de transferir capacidade calorífica a uma taxa quatro vezes maior que a da água.

O mesmo comportamento pode ser observado para sistemas de polpas de frutas constituídas de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina (Figuras 51, 49 e 52). Sistemas com 0% de pectina apresentaram tempo de descongelamento de 94 minutos e, com 1% de pectina, 82 minutos.

As superfícies de resposta do aumento percentual da área durante o descongelamento da polpa de abacaxi adicionada de sacarose e pectina, em função do tempo obtido pelo software analisador de imagens, compreendendo todos os sistemas estudados, encontram-se na Figura 53. Observa-se que, quanto maior a concentração de sacarose, maior é o aumento percentual de área, mais rápido é o tempo de derretimento, comprovando as conclusões obtidas pela observação das fotografias analisadas anteriormente.

Os gráficos de tempo x área, durante o descongelamento das 11 amostras, encontram-se no Anexo (Figura 8B).

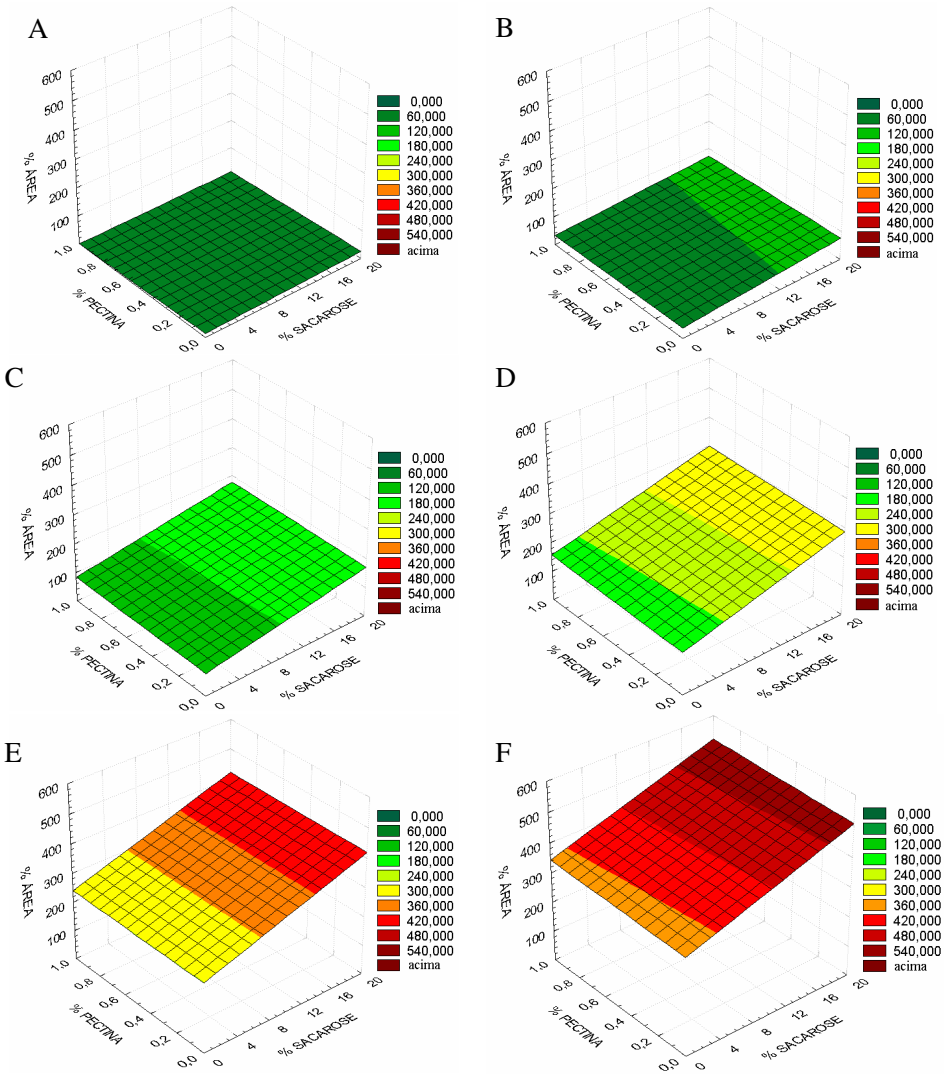


FIGURA 53 Superfícies de resposta da porcentagem de área da polpa de abacaxi descongelada, em função da adição de sacarose e de pectina, nos tempos 40, 50, 60, 70, 80 e 90 minutos (A, B, C, D, E e F, respectivamente).

4.2.4 Reologia

Os reogramas das polpas de abacaxi foram construídos a partir dos dados experimentais e foram feitos os ajustes não-lineares pela equação da Lei da Potência. Os valores de "n", "K" e os coeficientes de correlação (R^2) foram obtidos por este ajuste e estão apresentados nas Tabelas 23, 24 e 25.

TABELA 23 Estimativas dos parâmetros do modelo Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) para polpa de abacaxi referência, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD).

	Sacarose (%)	Pectina (%)	n	K	Erro padrão	R^2 (%)
AC	0	0	1,304	0,015	0,026	99,20
DD	0	0	1,472	0,054	0,013	99,99

TABELA 24 Estimativas dos parâmetros do modelo Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) para polpa de abacaxi, antes do congelamento.

Ensaio	Sacarose (%)	Pectina (%)	n	K	Erro padrão	R^2 (%)
1	2,91	0,15	1,454	0,012	0,004	99,99
2	17,09	0,15	1,441	0,013	0,002	99,99
3	2,91	0,85	1,437	0,024	0,012	99,86
4	0,85	0,85	1,249	0,051	0,042	99,86
5	10,00	0,50	1,420	0,024	0,028	99,90
6	10,00	0,50	1,421	0,021	0,015	99,96
7	10,00	0,50	1,447	0,011	0,004	99,99
8	20,00	0,50	1,437	0,017	0,004	99,99
9	0,00	0,50	1,438	0,018	0,019	99,91
10	10,00	1,00	1,518	0,007	0,003	99,98
11	10,00	0,00	1,395	0,032	0,025	99,93
Referência	0	0	1,304	0,015	0,026	99,20

TABELA 25 Estimativas dos parâmetros do modelo Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) para polpa de abacaxi, depois do descongelamento.

Ensaio	Sacarose (%)	Pectina (%)	n	K	Erro padrão	R^2 (%)
1	2,91	0,15	1,440	0,075	0,025	99,99
2	17,09	0,15	1,487	0,032	0,005	99,99
3	2,91	0,85	1,523	0,065	0,026	99,99
4	0,85	0,85	1,447	0,113	0,030	99,99
5	10,00	0,50	1,420	0,024	0,021	99,90
6	10,00	0,50	1,421	0,021	0,019	99,96
7	10,00	0,50	1,447	0,011	0,061	99,99
8	20,00	0,50	1,410	0,083	0,009	99,99
9	0,00	0,50	1,411	0,033	0,018	99,98
10	10,00	1,00	1,491	0,067	0,018	99,99
11	10,00	0,00	1,459	0,110	0,003	99,99
Referência	0	0	1,472	0,054	0,013	99,99

O valor de "n" maior que a unidade comprova o caráter dilatante das polpas de abacaxi estudadas. Segundo Patil & Magdum (2006), os fluidos dilatantes apresentam aumento na viscosidade com o aumento da taxa de deformação, voltando à viscosidade aparente inicial ao cessar a força aplicada, independente do tempo de aplicação da força.

O reograma da polpa sem tratamento pode ser visto na Figura 54, na qual são mostrados os pontos experimentais (médias das triplicatas) e as curvas de ajuste ao modelo de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) para as amostras. Os valores de R^2 encontrados mostram bom ajuste do modelo estudado (Tabela 25).

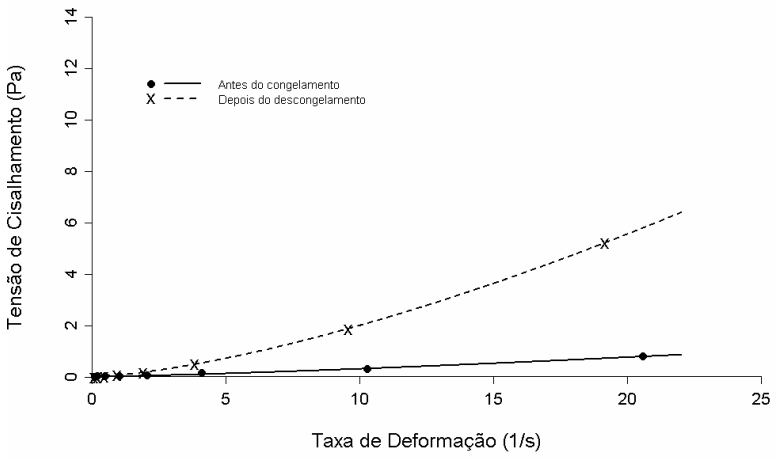


FIGURA 54 Reograma da polpa de abacaxi referência, antes do congelamento e depois do descongelamento – relação entre tensão de cisalhamento e viscosidade aparente.

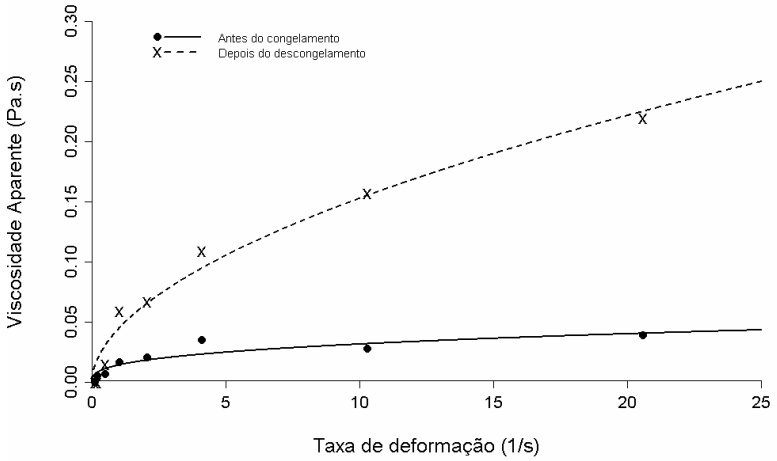


FIGURA 55 Reograma da polpa de abacaxi referência, antes do congelamento e depois do descongelamento – relação entre tensão de cisalhamento e viscosidade aparente.

Os dados apresentados na Tabela 23 e na Figura 54 mostram o efeito do processo de congelamento/descongelamento sobre as propriedades reológicas da polpa de abacaxi sem aditivos. O comportamento dilatante da polpa de abacaxi é preservado e aumentado em intensidade, como se pode constatar pelo índice de comportamento de fluxo (n) que apresentava um valor de 1,304, antes do congelamento, aumentando para 1,47, após o descongelamento e o índice de consistência (K) aumentando de 0,015, antes do congelamento para 0,054, após o descongelamento.

Pela Figura 57, verifica-se que a viscosidade aparente (η) aumenta com a taxa de deformação, sendo este comportamento verificado com mais intensidade após os processos de congelamento/descongelamento, comparado com o da amostra não congelada.

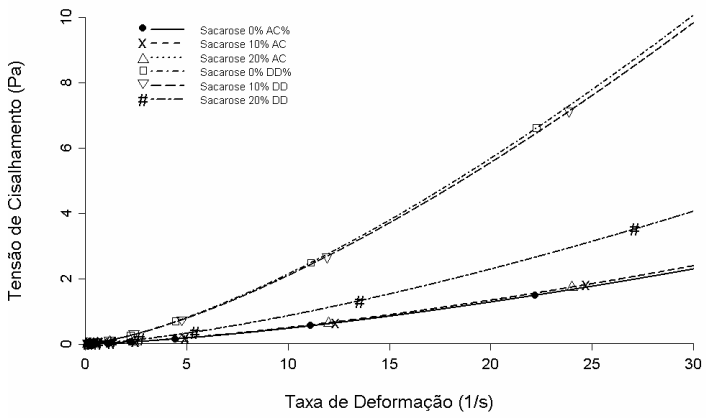


FIGURA 56 Reograma da polpa de abacaxi adicionada de 0,5% de pectina e várias concentrações de sacarose, antes do congelamento e depois do descongelamento – relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

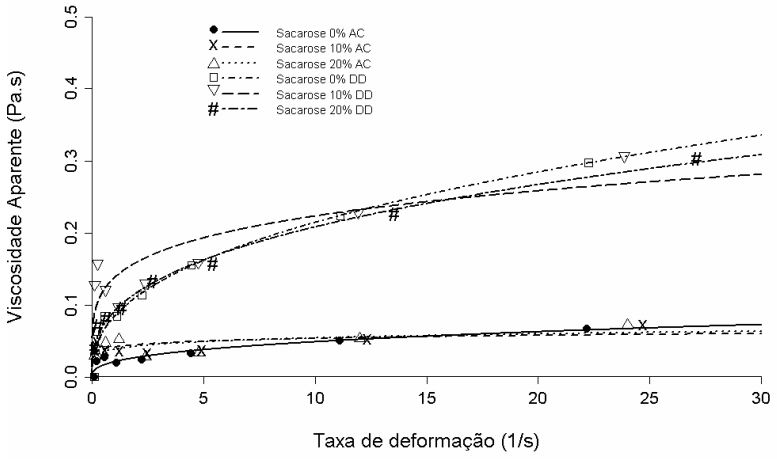


FIGURA 57 Reograma da polpa de abacaxi adicionada de 0,5% de pectina e várias concentrações de sacarose, antes do congelamento e depois do descongelamento – relação entre viscosidade aparente e taxa de deformação.

Os gráficos das Figuras 54 e 55 indicam também que o aumento da concentração de sacarose não influencia as propriedades reológicas antes do congelamento, mas torna os sistemas menos dilatantes após os processos de congelamento/descongelamento.

Nas Figuras 58 e 59 são apresentadas as propriedades reológicas, antes e após os processos de congelamento/decongelamento de sistemas de polpas de abacaxi constituídos de 10% de sacarose e adicionados de diferentes concentrações de pectina.

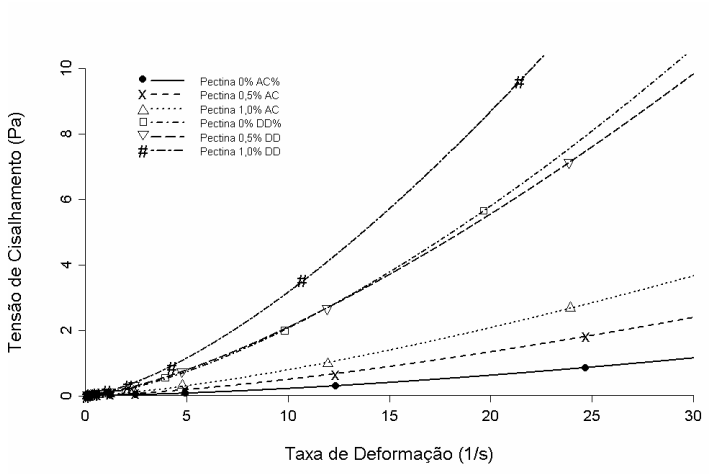


FIGURA 58 Reograma da polpa de abacaxi adicionada de 10% de sacarose e várias concentrações de pectina, antes do congelamento e depois do descongelamento – relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

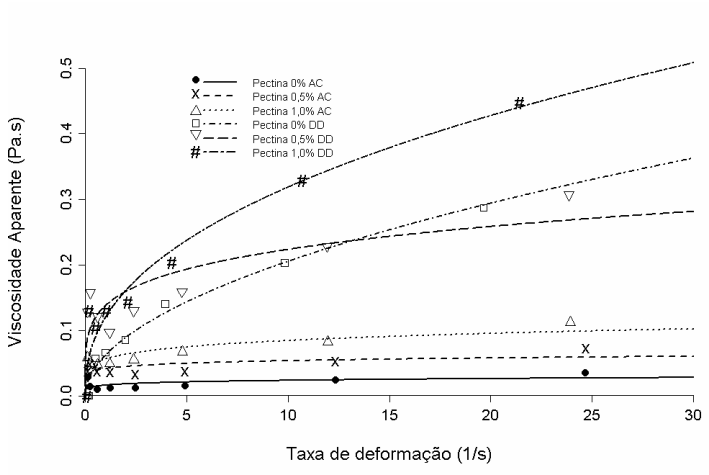


FIGURA 59 Reograma da polpa de abacaxi adicionada de 10% de sacarose e várias concentrações de pectina, antes do congelamento e depois do descongelamento – relação entre viscosidade aparente e taxa de deformação.

Pelas Figuras 58 e 59 e também os dados das Tabelas 24 e 25 constata-se que o comportamento dilatante das polpas de abacaxi em sistemas constituídos de sacarose 10% aumenta em intensidade tanto antes quanto depois dos processos de congelamento/descongelamento, com a adição de pectina. Quanto maior a concentração de pectina adicionada aos sistemas, maior é o valor do índice de comportamento de fluxo (n) e menor é o índice de consistência (K).

Pela Figura 59 observa-se que o aumento da viscosidade aparente (η) em função da taxa de deformação é maior quanto maior for a quantidade de pectina adicionada aos sistemas.

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 o 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 .

A redução da concentração de sólidos solúveis influencia a mudança de comportamento reológico, pois, com a diminuição do suco, ocorre dispersão física das partículas da polpa, reduzindo a possibilidade de interação entre elas e havendo também decréscimo da concentração de solutos, reduzindo, assim, sua característica não-newtoniana (Vitali, 1983).

Os reogramas das 11 amostras encontram-se nas Figuras 9B e 10B (Anexo).

Segundo Steffe (1996), pelos modelos das curvas (Figura 9B e 10B – Anexo), pode-se concluir que a polpa de abacaxi tem comportamento de fluido dilatante.

A viscosidade aparente e os valores de “n”, antes do congelamento e depois do descongelamento, foram submetidos à análise de regressão (Tabela

3A - Anexo). A resposta que teve influência significativa dos fatores foi a viscosidade aparente depois do descongelamento. O comportamento desta resposta foi influenciado pela interação dos dois fatores estudados (Tabela 26 e Figura 60).

TABELA 26 Resumo da análise de regressão da viscosidade aparente na polpa de abacaxi, depois do descongelamento (DD) (reologia).

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
Viscosidade aparente DD	Intercepto	24,7061	4,0194	0,002
	Sacarose	-0,4094	0,5299	0,475
	Pectina	-7,1404	10,6387	0,532
	Sacarose^2	0,0033	0,0220	0,886
	Pectina^2	4,1523	8,8580	0,659
	Sacarose*pectina	1,4185	0,5271	0,043*

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

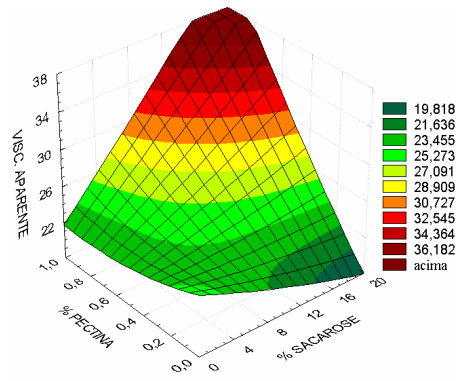


FIGURA 60 Superfície de resposta da viscosidade aparente (a 100rpm e *spindle* 1). Relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de abacaxi, depois do descongelamento.

4.2.5 Microestrutura, reologia e dinâmica do congelamento dos sistemas

Na Figura 61 são mostradas as fotomicrografias selecionadas em intervalos de 0, 2, 6, 10 e 14 segundos após o início do congelamento de sistemas constituídos de polpas de abacaxi com adição de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina.

A estrutura e a morfologia dos cristais de gelo são diferenciadas por estruturas mais grosseiras e com espaçamentos mais largos entre os dendritos para sistemas constituídos de pectina com concentração de 1%, quando comparados com os sistemas com concentrações de 0% e 0,5% de pectina.

Verifica-se também que, em sistemas com 0,5% de concentração de pectina, o avanço da frente de congelamento se dá com maior velocidade em relação aos demais sistemas.

Estes resultados são compatíveis com aqueles obtidos nas estimativas, a partir do teor de umidade inicial das amostras, das frações mássicas de gelo na coordenada central do cilindro onde o sistema de polpa de abacaxi constituído de 10% de sacarose e 0,5% de pectina produziu maiores frações de gelo, em função do tempo, conforme mostrado na Figura 46.

O tratamento com 1% de pectina apresentou resultado semelhante ao tratamento sem pectina, tanto nas estimativas das frações de gelo, em função do tempo (Figura 46), como nos experimentos para a avaliação da microestrutura.

Em termos do comportamento reológico, os resultados mostrados na Tabela 26 mostram que existe um efeito interativo entre os fatores sacarose e pectina sobre a viscosidade aparente dos sistemas, o qual pode interferir na velocidade da frente de congelamento. Isso indica que pode existir uma combinação de concentrações sacarose e pectina ótima onde a interação sinérgica entre os componentes da polpa, aditivos e condições de pH do meio disponibilize maior quantidade de água livre no meio, favorecendo a mobilidade da frente de congelamento.

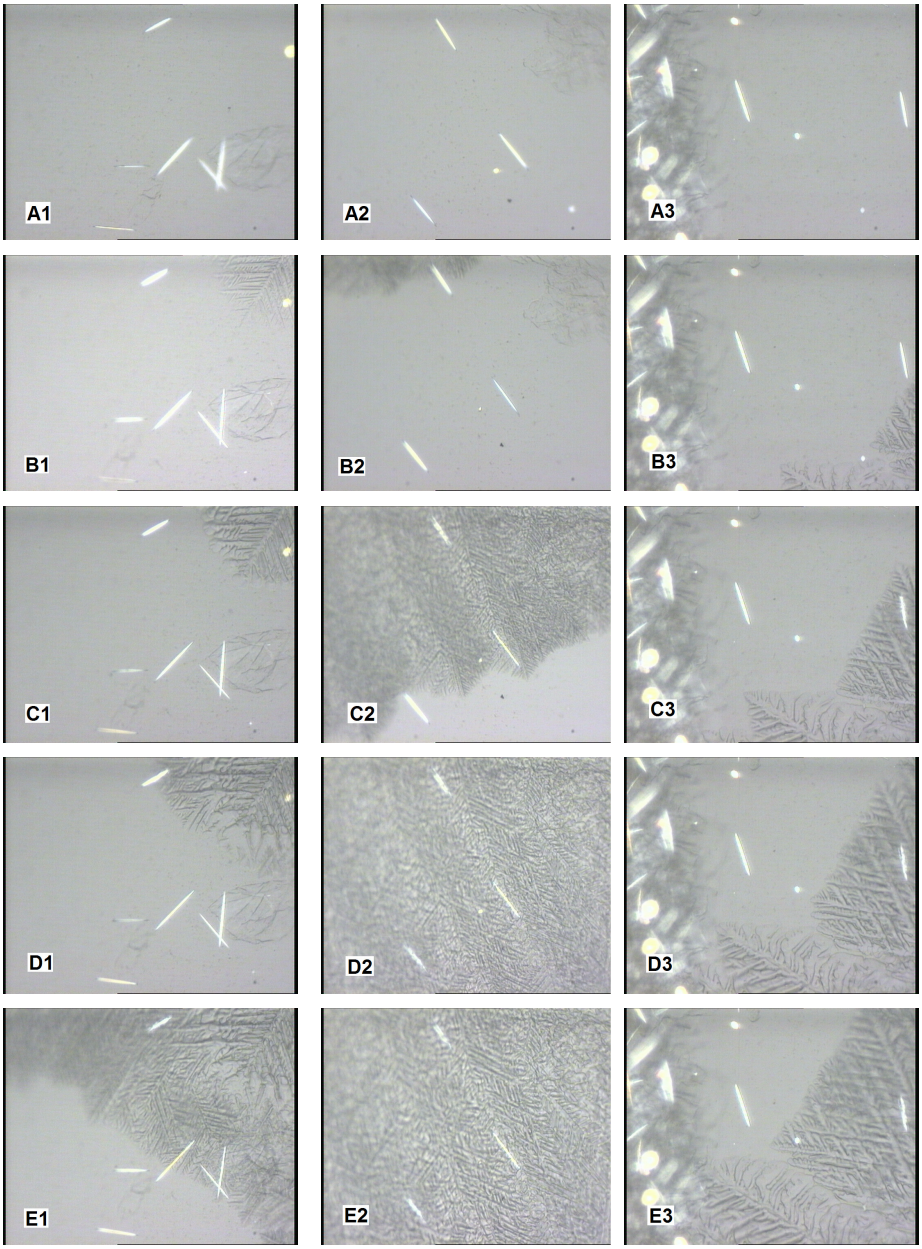


FIGURA 61 Fotomicrografias das polpas de abacaxi com adição de 10% de sacarose e 0% (1), 0,5% (2) e 1,0%(3) de pectina, nos tempos 0 (A), 2 (B), 6 (C), 10 (D) e 14 (E) segundos, durante a cristalização.

5 CONCLUSÕES

As propriedades físico-químicas atividade de água, pH, acidez titulável e propriedades de cor não foram influenciadas pelo processo de congelamento nem pela adição de sacarose e pectina, nas polpas de morango e nas polpas de abacaxi. A adição de sacarose e pectina aumentou o teor de sólidos solúveis e diminuiu o teor de umidade, não sendo influenciada pelo processo de congelamento/descongelamento para estas polpas.

A polpa de morango apresentou comportamento de fluido pseudoplástico. A adição dos aditivos aumentou a viscosidade pela sinergia entre sacarose, pectina e o meio ácido. A polpa de abacaxi apresentou comportamento dilatante, evidenciando o efeito sinérgico de sacarose e pectina em meio ácido no aumento da viscosidade.

Os processos de descongelamento das polpas de morango e abacaxi foram mais rápidos nas amostras mais concentradas de sacarose e pectina.

A fração de gelo das polpas de morango não teve influência da adição de sacarose e pectina, comprovando a ausência de concentração por polarização durante o congelamento. A presença dos aditivos diminuiu a fração de gelo das amostras de polpa de abacaxi. As amostras da lateral tiveram formação de gelo mais rápida que no centro, evidenciando o congelamento unidimensional em cilindro, proposto nas polpas de morango e de abacaxi.

A microestrutura das polpas de morango e abacaxi foi influenciada pelos fatores estudados (adição de sacarose e pectina), diminuindo a velocidade da frente de congelamento nas amostras mais concentradas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos:** teoria e prática. 2.ed. Viçosa, MG: UFV, 1999. 416 p.

ARAÚJO, M. S. O. de; BRAGA, M. E. D.; MATA, M. E. R. M C. Cinética de congelamento de polpa de acerola a baixas temperaturas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 2, n. 1, p. 27-34, 2000.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 15.ed. Arlington, 1990. 1298 p.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; ALTUNAKAR, B.; MEJÍA-LORÍO, D. J. **Freezing of fruits and vegetables**. An agrobusiness alternative for rural and semi-rural areas. Roma, 2005. 64p. (FAO Agricultural Services Bulletin, 58). Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/008/y5979e/y5979e00.htm>. Acesso em: 7 jan. 2008.

BLANSHARD, J. M. V.; FRANKS, F. Ice Crystallization and its control in fozen-food systems. In: BLANSHARD, J. M. V.; LILFORD P. (Ed.). **Food structure and behavior.** London: Academic, 1987. cap. 4, p. 51-65.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 2001. 143 p.

BRANCO, I. G. **Suco de laranja concentrado –** comportamento reológico a baixas temperaturas. 1995. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A. Comportamento reológico de misturas de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura utilizando o modelo de Casson. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 2, p. 183-189, abr./jun. 2005.

BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** p. 38-44, jul./set. 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 12 de 1978**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_frutas.htm>. Acesso em: 21 maio 2006.

BRIGGS, J. L.; STEFFE, J. F. Using brookfield data and the mitschka method to evaluate power law foods. **Journal of Texture Studies**, v. 28, p. 517-522, 1997.

BRUNINI, M. A.; DURIGAN, J. F.; OLIVEIRA, A. L. de. Avaliação das alterações em polpa de manga 'Tommy-Atkins' congeladas. **Revista Brasileira**

de Fruticultura, Jaboticabal, v. 24, n. 3, dez. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/>. Acesso em: 23 maio 2006.

BUDIAMAN, E. R.; FENNEMA, O. Linear Rate of water crystallization as influenced by temperature of hydrocolloid suspensions. **Journal of Dairy Science**, v. 70, n. 3, p. 535-46, 1987.

CABRAL, L. M. C.; FURTADO, A. A. L. **Curso de processamento de frutas:** polpa e suco de frutas. Brasília. EMPRAPA, 1997. p. 74-82.

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

CALEGARO, M. J.; PEZZI, E.; BENDER, R. J. Utilização de atmosfera modificada na conservação de morangos em pós-colheita. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 8, p. 1049-1055, ago. 2002.

CARNEIRO, C. S. **Estruturação de cristais de gelo e sua influência no dano celular.** 2001. 166 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CHEFTEL, J.C.; CHEFTEL, H.; BESANCON, P. Métodos de conservacion. In: CHEFTEL, J.C.; CHEFTEL, H. **Introduction a la bioquimica y tecnologia de los alimentos**. Zagarosa: Acribia, 1989. cap. 7, v. 2, p. 175-299.

CHEN, P.; CHEN, X. D.; FREE, K. W. Solute inclusion in ice formed from sucrose solutions on a sub-cooled surface – an experimental study. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 38, p. 1-13, 1998.

CHEVALIER, D.; LE BAIL, A.; GHOUL, M. Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: part I. Freezing at atmospheric pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 46, p. 277-285, 2000.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças:** fisiologia e manuseio. 2.ed. Lavras: ESAL/FAEPE, 2005. 783 p.

CLELAND, A. C. **Food refrigeration process. analysis, design and simulation.** London/New York: Elsevier Applied Science, 1992. 248p.

COLLA, L. M.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Congelamento e descongelamento – a sua influência sobre alimentos. **Vetor**, Rio Grande, v. 13, p. 53-66, 2003.

CORTEZ, L. A. B.; HONÓRIO, S. L.; MORETTI, C. L. **Resfriamento de frutas e hortaliças.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2002. 428 p.

COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. 2006. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para a medida da atividade de água**. 2000. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

FENNEMA, O. R. Instability of Nonequilibrium States of Water in Frozen Foods. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 11, n. 2, p. 152-69, 1991.

FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. 3.ed. New York: M. Dekker, 1996. 1067 p.

FENNEMA, O. R.; POWRIE, W.; MARTH, E. **Low-temperature preservation of foods and living matter**. New York: M. Dekker, 1973. 598 p. (Food Science. A Series of Monographs, 3).

FERNÁNDEZ, P. P.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; GUIGNON, B.; SANZ, P. D. Effects of locust bean, xanthan and guar gums on the ice crystals of a sucrose solution frozen at hight pressure. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 507-515. 2007.

FERREIRA, G. M.; QUEIROZ, A. J. de M.; CONCEIÇÃO, R. S. da; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. **Ciências Exatas e Naturais**, Guarapuava, v. 4, n. 2, p. 176-184, 2002.

FERREIRA, G. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; MAIA, M. C. A. Interações sinérgicas entre polpa de fruta e polissacarídeos em cisalhamento estacionário e dinâmico. In: ENCONTRO REGIONAL SUL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 9., 2007, Curitiba. **Anais**... Curitiba: 2007, UFPR. p. 654-660.

FREITAS, D. G. C.; JACKIX, M. N. H. Caracterização físico-qímica e aceitação sensorial de bebida funcional adicionada de frutoligossacarídeo e fibra solúvel. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 2, jul./dez. 2004.

GARCIA, J. L. M. As perdas na produção de frutas e hortaliças. **Jornal de Armazenagem,** n. 8, p. 10, mar. 1981.

GASPARETTO, C. A.; GUIMARÃES, D. H. P. Rheological Behavior of Pineapple and Mango Pulps: effect of the measuring systems. **Revista de Ciência e Tecnologia.** Piracicaba, v. 8, n. 16, p. 91-96, 2000.

GOMES, J. E.; PERECIN, D.; MARTINS, A. B. G.; FONTES, S. R. Comportamento de propriedades físicas, químicas e reológicas de suco de acerola armazenado a baixa temperatura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 296-200, 2001.

GRATÃO, A. C. A. **Termofluidodinâmica de sucos de frutas pseudoplásticos em dutos cilíndricos e ânulos concêntricos**. 2006. 216 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GRAVINA, M. A.; PEIXOTO, L.; NOTARE, M. R. **Funções e gráficos:** um curso introdutório. Módulo 3. Disponível em: <http://www.mat.ufrgs.br/~licenmat/trabalhos/trab2/fun_graf.htm>. Acesso em: 29 dez. 2007.

GUEGOV, Y. Phase transitions of water in some products of plant origin at low and superlow temperatures. **Advances in Food Research**, v. 27, p. 297-361, 1981.

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

HELDMAN, D. R. Food properties during freezing. **Food Technology**, v. 36, n. 2, p. 92-96, Feb. 1982.

HELDMAN, D. R. **Handbook of food engineering**. New York: M. Dekker, 1992. 756 p.

HOO, A. F.; McLELLAN, M. R. The contributing effect of apple pectin on the freezing point depression of apple juices concentrates. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 2, p. 373-5, 1987.

JACKIX, M. H. **Industrialização de frutas em calda e cristalizadas, geléias e doces em massa.** São Paulo: Ícone, 1982. 172 p.

JIE, W.; LITE, L.; YANG, D. The correlation between freezing point and soluble solids of fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 481-484, 2003.

KRAMER, P. J.; BOYER, J. S. **Water relations of plants and soils**. New York: Academic, 1995. 495 p.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante em pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p 726-732, out./dez. 2005.

LEVINE, I. N. **Physical chemistry**. 4thed. New York: McGraw–Hill, 1995. 900p.

MAIA, G. R.; SOUSA, P. H. M.; LIMA, A. S. **Processamento de sucos de frutas tropicais**. Fortaleza, CE: UFC, 2007. 320 p.

MANICA, I. Colheita, embalagem, armazenamento e amadurecimento. In: _____. **Fruticultura tropical**. Porto Alegre,RS: Cinco Continentes, 1997. p.349-428.

MINOLTA. **Precise color communication**: color control from feeling to instrumentation. New Jersey, AEBDPK, 1994. 49 p.

MITSCHKA, P. Simple convertion of Brookfield R.V.T. readings into viscosity functions. **Rheologica Acta**, v. 12, p. 207-209, 1982.

MOURA, S. C. S. R.; VITALI, A. A.; ALMEIDA, M. E. M.; BERBARI, S. A. G.; SIGRIST, J. M. M. Cinética de degradação de polpas de morango. **Brazilian Journal of Food Thechnology**, n. 4, p. 115-121, 2001.

MUHR, A. H.; BLANSHARD, J. M. V.; SHEARD, S. J. Effects of polysaccharide stabilizers on the nucleation of ice. **Journal of Food Technology**, v. 21, p. 587-603, 1986.

OTA, E. M. **Influência das variáveis de processo de congelamento na qualidade final de pão tipo francês pré-assado**. 2006. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PATIL, S. S.; MAGDUM, C. S. **Rheology and methods of analysis**. 2006. Disponível em: <http://www.pharmainfo.net> Acesso em: 12 fev. 2007.

PELEGRINE, D. H.; SILVA, F. C.; GASPARETTO, C. A. Rheological behavior of pineapple and mango pulps. Lebensm.- Wiss. U. **Technology**, v. 35, p. 645-648, 2000.

PEIXOTO, M. R. S.; PONTES, M. A. N.; NEVES, E. C. A. **Tecnologia de polpas de frutas**. Castanhal: Escola Agrotécnica Federal de Castanhal, 2007. Disponível em: <http://www.eafc-pa.gov.br/index.htm>. Acesso em: 18 set. 2007.

PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Comportamento reológico de mel da abelha urucu (Melipona scutellaris, L.). **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 5, n. 2, jul./dez. 2003.

RAMOS, J. D.; MENDONÇA, V. Situação da fruticultura no município de Lavras – MG. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, p. 1594-1598, dez. 2002. Edição Especial.

RAMOS, M. I. L. **Desidratação do piqui (*Caryocar brasiliense*, Camb.):** avaliação do processo através dos teores de carotenóides totais. 1987. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

REID, D. S. Fundamental physicochemical aspects of freezing. **Food Technology**, p. 111-115, abr. 1983.

REINHARDT, D. H.; MEDINA, V. M.; CALDAS, R. C.; CUNHA, G. A. P. da; ESTEVAM, R. F. H. Gradientes de qualidade em abacaxi 'pérola' em função do tamanho e do estádio de maturação do fruto. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 3, p. 544-546, dez. 2004.

RENAUD, T.; BRIERY, P.; ANDRIEU, J.; LAURENT, M. Thermal properties of model foods in frozen state. **Journal of Food Engineering**, v. 15, p. 83-97, 1992.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** Campinas, SP: Casa de Pão: 2005. 326 p.

SABADINI, E.; HUBINGER M. D.; SOBRAL, P.J. do A.; CARVALHO Jr, B.C. Alterações da atividade de água e da cor da carne no processo de elaboração da carne salgada desidratada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 14-19, jan./abr. 2001.

SALGADO, S. M.; GERRA, N. B.; MELO FILHO, A. B. de. Polpa de fruta congelada: efeito do processamento sobre o conteúdo de fibra alimentar. **Revista de Nutrição**, Campinas v. 12, n. 3, p. 303-308, set./dez. 1999.

SILVA, J. A. **Tópicos da tecnologia dos alimentos.** São Paulo: Livraria Varela, 2000. 227 p.

SOUTO, R. F.; DURIGAN, J. F.; SOUZA, B., S. de; DONADON, J.; MENEGUCCI, J. L. P. Conservação pós-colheita de abacaxi 'pérola' colhido no estádio de maturação "pintado" associando-se refrigeração e atmosfera modificada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 24-28, abr. 2004

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. East Lansing: Freeman, 1996. 428 p.

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

TORREST, R. S. Rheological properties of aqueous solutions of the polimer natrosol 250 HHR. **Journal of Rheology,** Woodbury, v. 26, n. 2, p. 143-151, 1982.

VARELA, P.; SALVADOR, A.; FIZMAN, S. Changes in apple tissue with storage time: rheological, textural and microstructural analyses. **Journal of Food Engineering**, 2005.

VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. ; GRANDIN, A. Efeito do comportamento reológico da polpa de manga. **Ciências Exatas e Naturais**, v. 1, n. 2, p. 69-76, 2000.

VIDAL, J. R. M. B.; PELEGRINE, D. H.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga (*Magnífera indica L-Keitt*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, jan./mar. 2004.

VIEITES, R. L.; EVANGELISTA, R. M.; SILVA, C. S.; MARTINS, M. L. Conservação do morango armazenado em atmosfera modificada. **Ciências Agropecuárias**, Londrina, v. 27, n. 2, p. 243-252, abr./jun. 2006.

VILAS BOAS, E. V. B. **Qualidade de alimentos vegetais**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2002. 68 p. Apostila.

VILELA, G. F. **Variações em populações naturais de *Caryocar brasiliense* Camb. (Caryocaraceae):** fenológicas, genéticas e de valores nutricionais de frutos. 1998. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

VITALI, A. A. **Comportamento reológico do suco de laranja concentrado congelado a baixas temperaturas**. 1983. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. Escola Politécnica, São Paulo.

WANG, C. C. H.; CHANG, K. C. Beet pulp and isolated pectin physicochemical properties as related to freezing. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 6, p. 113-1154, 1167, 1994.

WOINET, B.; ANDRIEU, J.; LAURENT, M. E MIN, S. G. Experimental and theorical study of model food freezing. Part II. Characterization and modelling of the ice crystal size. **Journal of Food Engineering**, v. 35, p. 395-407, 1998.

ANEXOS

ANEXO A		Página
TABELA 1A	Valores de C (constante *spring*) em relação ao modelo Brookfield usado.....	135
TABELA 2A	Fatores de conversão para o método descrito por Mitschka (1982) para *spindles* do viscosímetro Brookfield RVT.....	135
TABELA 3A	Resumo da análise de regressão das respostas obtidas na polpa de morango, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD) (reologia).	136
TABELA 4A	Resumo da análise de regressão das respostas obtidas na polpa de abacaxi, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD) (reologia).	137

ANEXO B Página

FIGURA 1B Curvas de congelamento das polpas de morango, no centro geométrico da amostra..... 138

FIGURA 2B Curvas das frações mássicas de água não congelada e de gelo, em função da temperatura durante o congelamento das polpas de morango, no centro geométrico da amostra..... 140

FIGURA 3B Curvas de descongelamento das polpas de morango 142

FIGURA 4B Reogramas das polpas de morango, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B). Valores experimentais de tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de deformação (1/s) e curvas preditas pelo modelo da Lei da Potência..... 144

FIGURA 5B Relação entre viscosidade aparente (Pa.s) e taxa de deformação (1/s) para polpa de morango, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B). 145

FIGURA 6B Curvas de congelamento das polpas de abacaxi, no centro geométrico da amostra..... 146

FIGURA 7B Curvas das frações mássicas de água não congelada e de gelo, em função da temperatura, durante o congelamento das polpas de abacaxi, no centro geométrico da amostra..... 148

FIGURA 8B Curvas de descongelamento das polpas de abacaxi 150

FIGURA 9B Reogramas das polpas de abacaxi, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B). Valores experimentais de tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de deformação (1/s) e curvas preditas pelo modelo da Lei da Potência..... 152

FIGURA 10B Relação entre viscosidade aparente (Pa.s) e taxa de deformação (1/s) para polpa de abacaxi, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B). 153

TABELA 1A Valores de C (constante *spring*) em relação ao modelo Brookfield usado.

Modelo Brookfield	C
½ RV	0,5
RV	1,0
HAT	2,0
HBT	8,0

TABELA 2A Fatores de conversão para o método descrito por Mitschka (1982) para *spindles* do viscosímetro Brookfield RVT.

Brookfield spindle		1	2	3	4	5	6	7
$k_{\alpha\sigma}$		0,035	0,119	0,279	0,539	1,05	2,35	8,40
n=	0,1	1,728	1,431	1,457	1,492	1,544	1,366	1,936
	0,2	0,967	0,875	0,882	0,892	0,907	0,851	1,007
	0,3	0,705	0,656	0,656	0,658	0,663	0,629	0,681
	0,4	0,576	0,535	0,530	0,529	0,528	0,503	0,515
$k_{N\gamma}$	0,5	0,499	0,458	0,449	0,445	0,442	0,421	0,413
	0,6	0,449	0,404	0,392	0,387	0,382	0,363	0,346
	0,7	0,414	0,365	0,350	0,343	0,338	0,320	0,297
	0,8	0,387	0,334	0,317	0,310	0,304	0,286	0,261
	0,9	,367	0,310	0,291	0,283	0,276	0,260	0,232
	1,0	0,351	0,291	0,270	0,262	0,254	0,238	0,209

TABELA 3A Resumo da análise de regressão das respostas obtidas na polpa de morango, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD) (reologia).

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
Viscosidade aparente AC	Intercepto	345,389	188,181	0,126
	Sacarose	5,432	24,809	0,835
	Pectina	574,711	498,086	0,301
	Sacarose^2	-0,227	1,032	0,835
	Pectina^2	-207,711	414,715	0,638
	Sacarose*pectina	-7,713	24,679	0,767
Viscosidade aparente DD	Intercepto	425,458	224,619	0,117
	Sacarose	-29,281	29,613	0,368
	Pectina	670,544	594,530	0,311
	Sacarose^2	0,879	1,231	0,507
	Pectina^2	-412,264	495,016	0,443
	Sacarose*pectina	0,577	29,458	0,985

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

TABELA 4A Resumo da análise de regressão das respostas obtidas na polpa de abacaxi, antes do congelamento (AC) e depois do descongelamento (DD) (reologia).

Resposta	Fonte de variação	Estimativa	Erro padrão	Valor p
Viscosidade aparente AC	Intercepto	23,8678	14,7922	0,168
	Sacarose	-0,6068	1,9501	0,768
	Pectina	11,2975	39,1527	0,785
	Sacarose^2	-0,0141	0,0811	0,869
	Pectina^2	4,2311	32,5992	0,902
	Sacarose*pectina	2,9175	1,9399	0,193
"n" AC	Intercepto	1,42906	0,072180	0,000
	Sacarose	0,00883	0,009516	0,396
	Pectina	0,03151	0,191049	0,875
	Sacarose^2	-0,00018	0,000396	0,670
	Pectina^2	0,00798	0,159071	0,962
	Sacarose*pectina	-0,01758	0,009466	0,122
"n" DD	Intercepto	1,45179	0,059129	0,000
	Sacarose	0,00212	0,007795	0,796
	Pectina	-0,20306	0,156504	0,251
	Sacarose^2	0,00018	0,000324	0,601
	Pectina^2	0,32841	0,130308	0,053
	Sacarose*pectina	-0,01255	0,007754	0,167

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

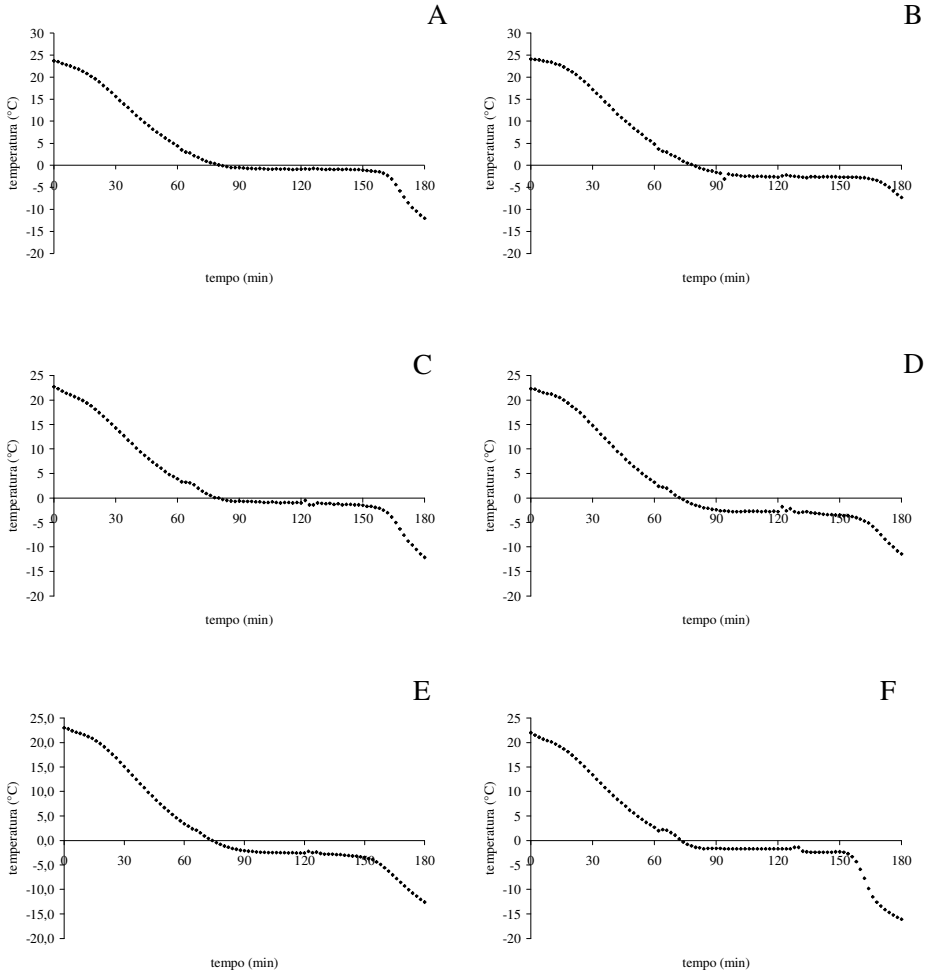
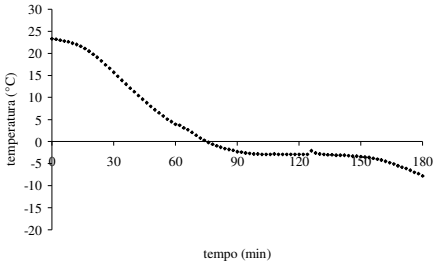
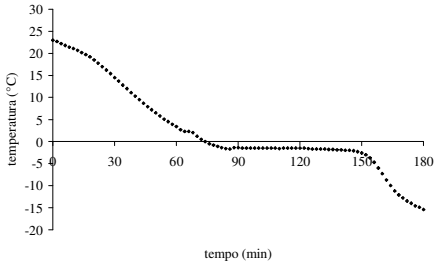


FIGURA 1B Curvas de congelamento das polpas de morango, no centro geométrico da amostra (...continua...)

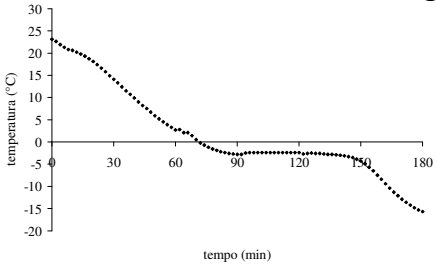
G



H



I



J

A: sacarose 2,91% e pectina 0,15%
B: sacarose 17,09% e pectina 0,15%
C: sacarose 2,91% e pectina 0,85%
D: sacarose 17,09% e pectina 0,85%
E: sacarose 10,00% e pectina 0,50%
F: sacarose 0,00% e pectina 0,50%
G: sacarose 20,00% e pectina 0,50%
H: sacarose 10,00% e pectina 0,00%
I: sacarose 10,00% e pectina 1,00%

FIG. 1B ... Cont...

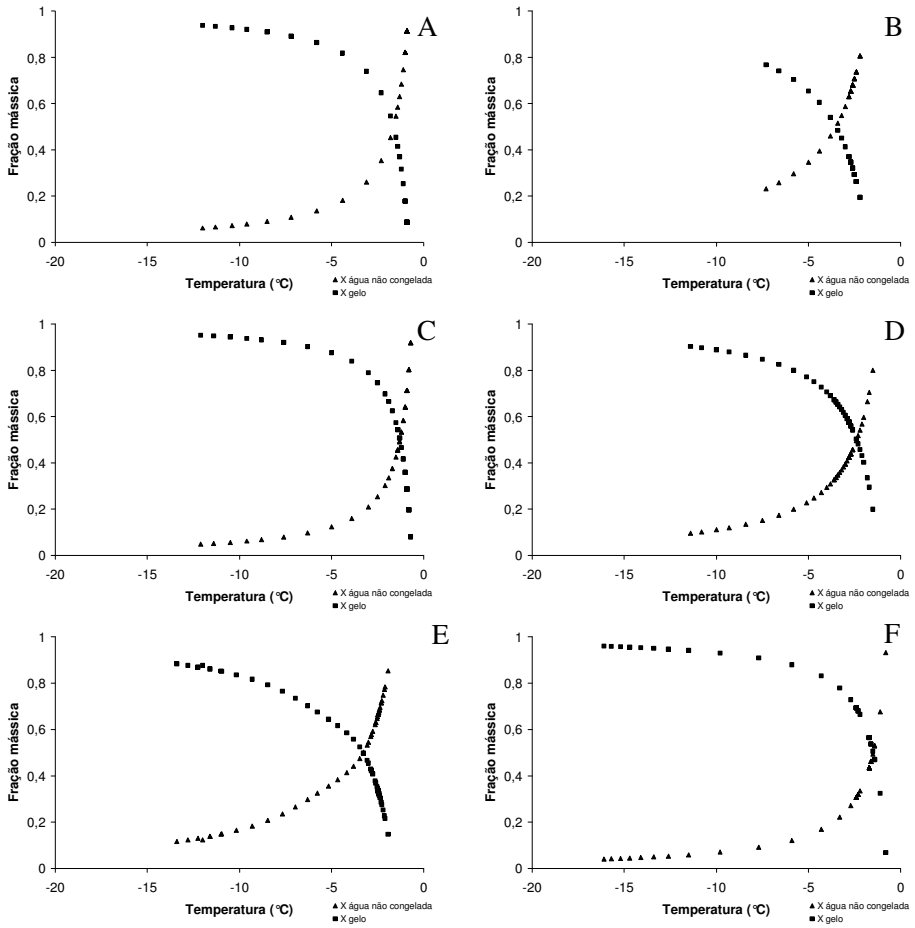
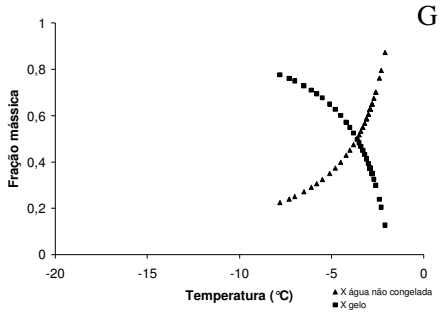
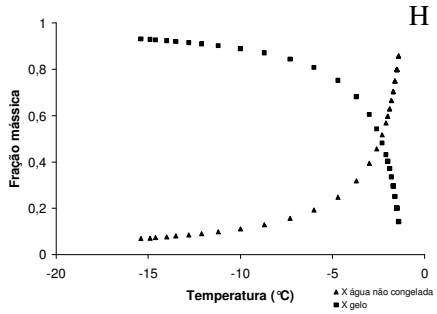
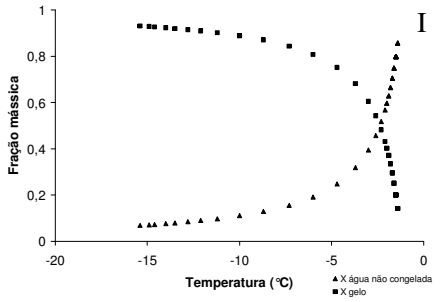


FIGURA 2B Curvas das frações mássicas de água não congelada e de gelo, em função da temperatura durante o congelamento das polpas de morango, no centro geométrico da amostra. (...continua...)







J

A: sacarose 2,91% e pectina 0,15%
B: sacarose 17,09% e pectina 0,15%
C: sacarose 2,91% e pectina 0,85%
D: sacarose 17,09% e pectina 0,85%
E: sacarose 10,00% e pectina 0,50%
F: sacarose 0,00% e pectina 0,50%
G: sacarose 20,00% e pectina 0,50%
H: sacarose 10,00% e pectina 0,00%
I: sacarose 10,00% e pectina 1,00%

FIG. 2B ... Cont...

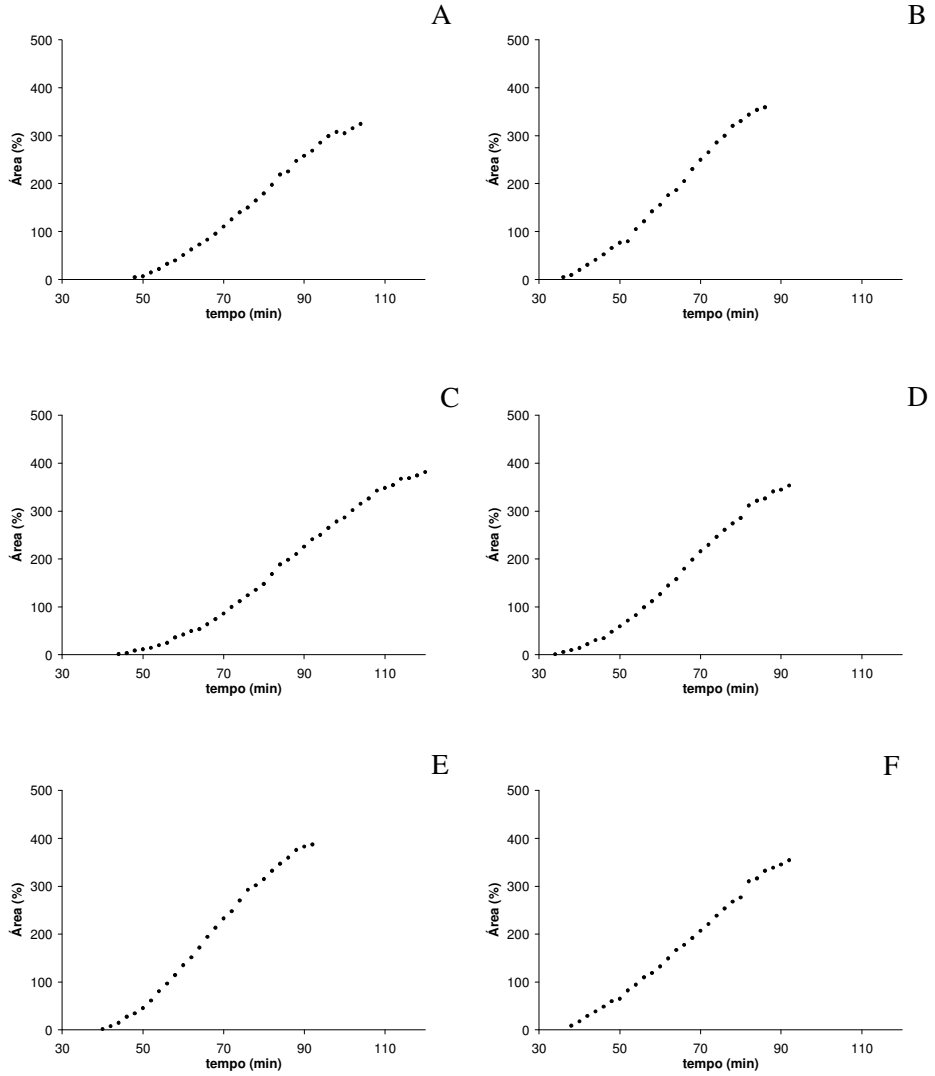
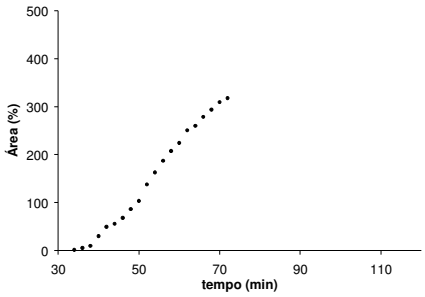
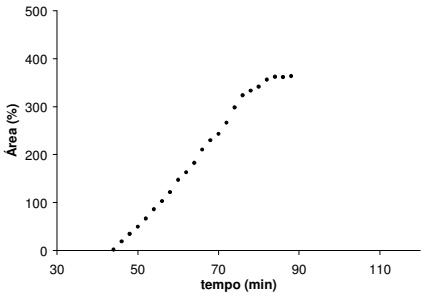


FIGURA 3B Curvas de descongelamento das polpas de morango (legenda: J) (...continua...)

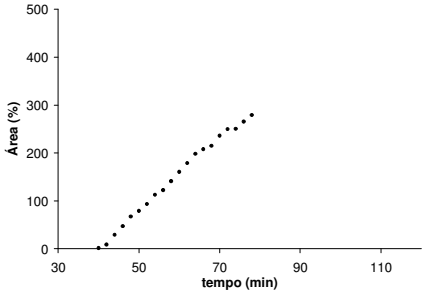
G



H



I

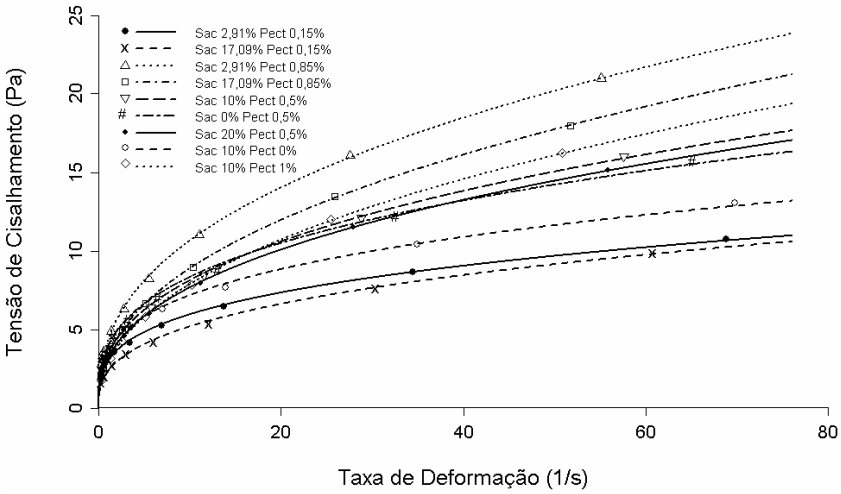


J

A: sacarose 2,91% e pectina 0,15%
B: sacarose 17,09% e pectina 0,15%
C: sacarose 2,91% e pectina 0,85%
D: sacarose 17,09% e pectina 0,85%
E: sacarose 10,00% e pectina 0,50%
F: sacarose 0,00% e pectina 0,50%
G: sacarose 20,00% e pectina 0,50%
H: sacarose 10,00% e pectina 0,00%
I: sacarose 10,00% e pectina 1,00%

FIG. 3B ... Cont...

A



B

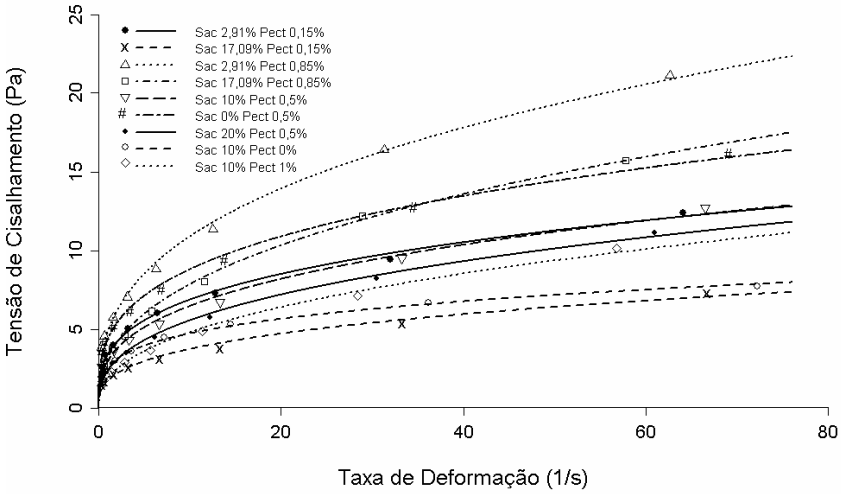
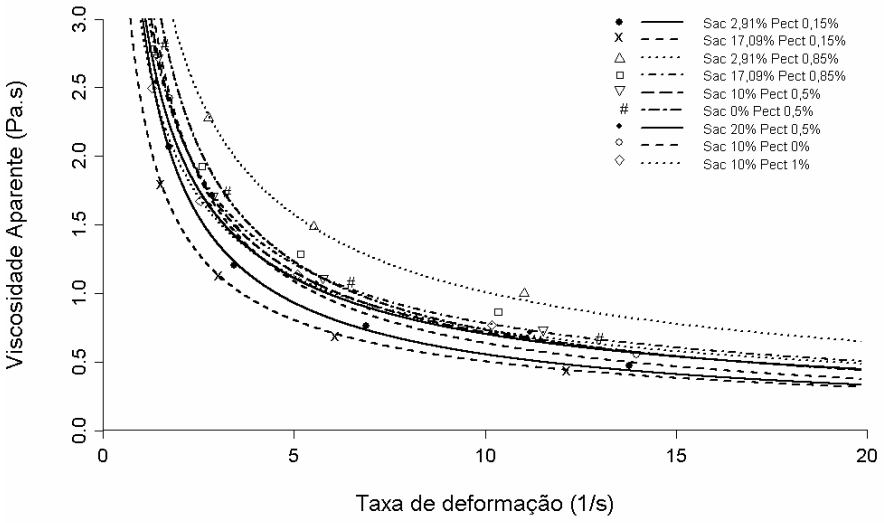


FIGURA 4B Reogramas das polpas de morango, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B). Valores experimentais de tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de deformação (1/s) e curvas preditas pelo modelo da Lei da Potência.

A



B

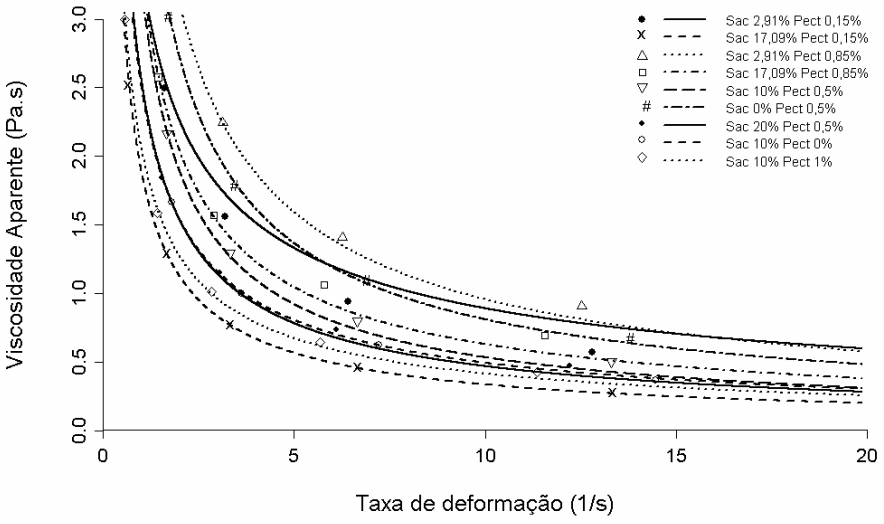


FIGURA 5B Relação entre viscosidade aparente (Pa.s) e taxa de deformação (1/s) para polpa de morango, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B).

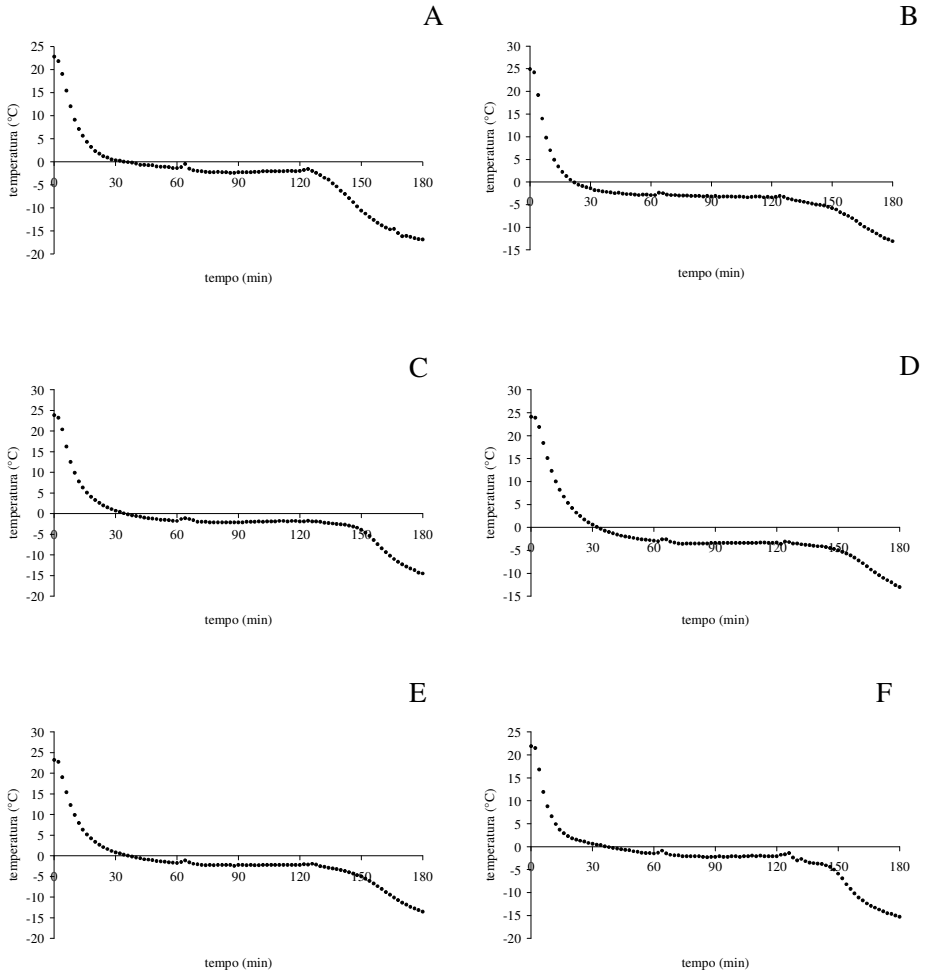
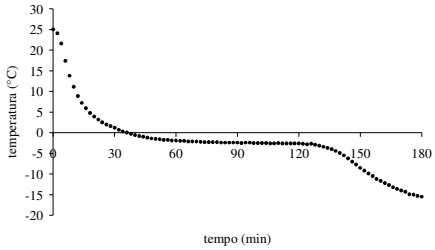
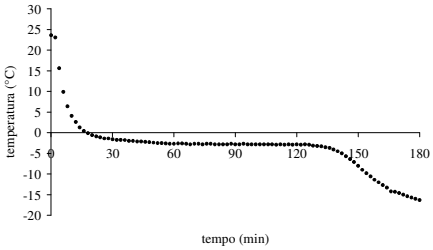


FIGURA 6B Curvas de congelamento das polpas de abacaxi, no centro geométrico da amostra (...continua...)

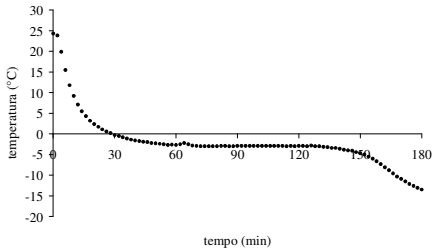
G



H



I



J

A: sacarose 2,91% e pectina 0,15%
B: sacarose 17,09% e pectina 0,15%
C: sacarose 2,91% e pectina 0,85%
D: sacarose 17,09% e pectina 0,85%
E: sacarose 10,00% e pectina 0,50%
F: sacarose 0,00% e pectina 0,50%
G: sacarose 20,00% e pectina 0,50%
H: sacarose 10,00% e pectina 0,00%
I: sacarose 10,00% e pectina 1,00%

FIG. 6B ... Cont...

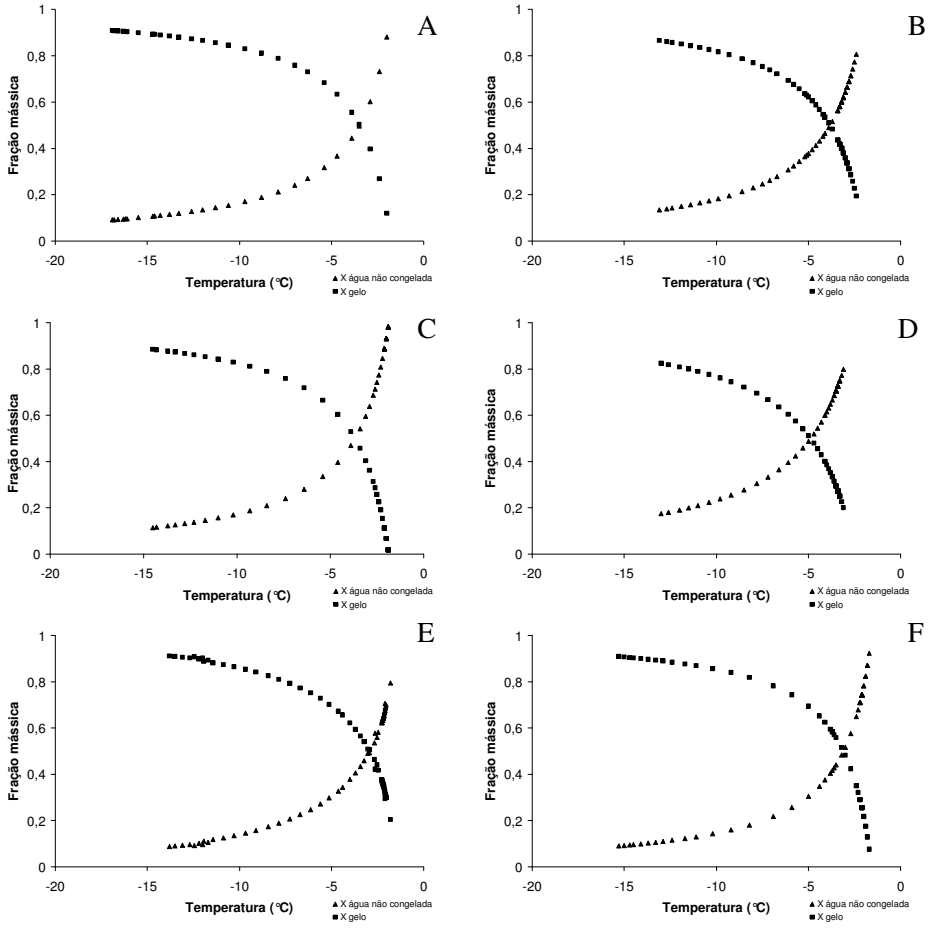
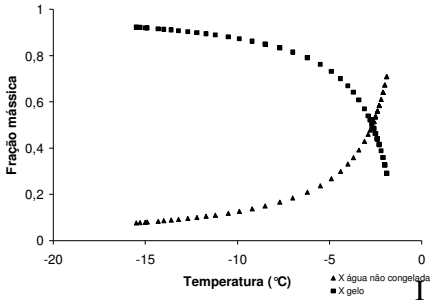
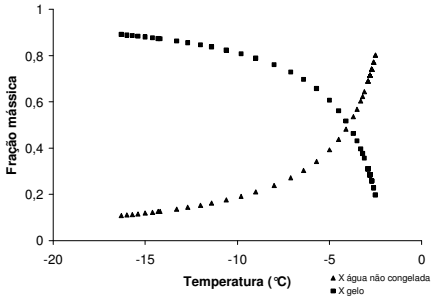


FIGURA 7B Curvas das frações mássicas de água não congelada e de gelo, em função da temperatura durante o congelamento das polpas de abacaxi, no centro geométrico da amostra. (...continua...)

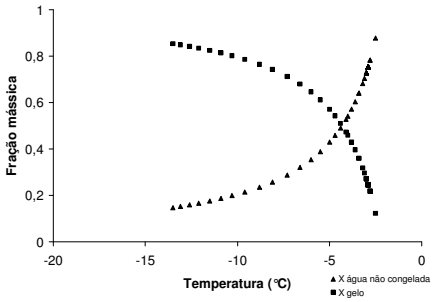
G



H



I



J

A: sacarose 2,91% e pectina 0,15%
B: sacarose 17,09% e pectina 0,15%
C: sacarose 2,91% e pectina 0,85%
D: sacarose 17,09% e pectina 0,85%
E: sacarose 10,00% e pectina 0,50%
F: sacarose 0,00% e pectina 0,50%
G: sacarose 20,00% e pectina 0,50%
H: sacarose 10,00% e pectina 0,00%
I: sacarose 10,00% e pectina 1,00%

FIG. 7B ... Cont...

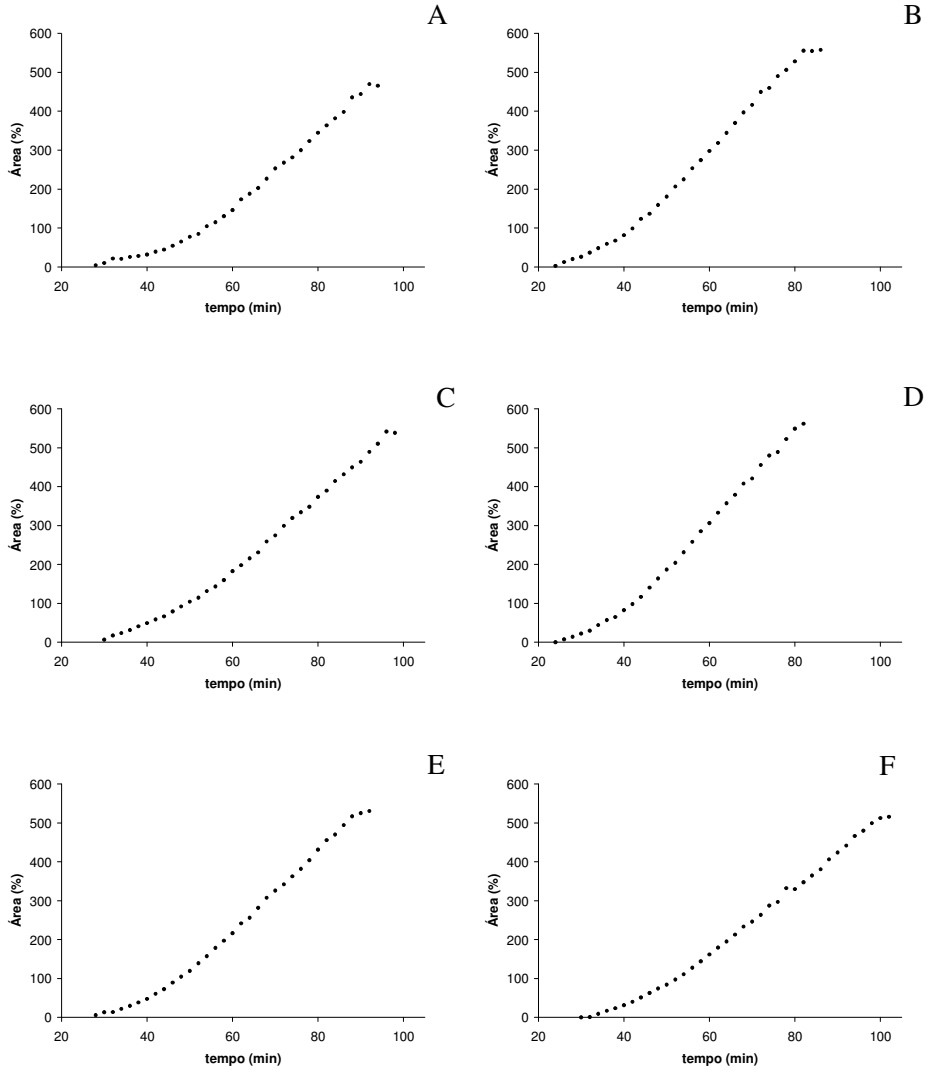
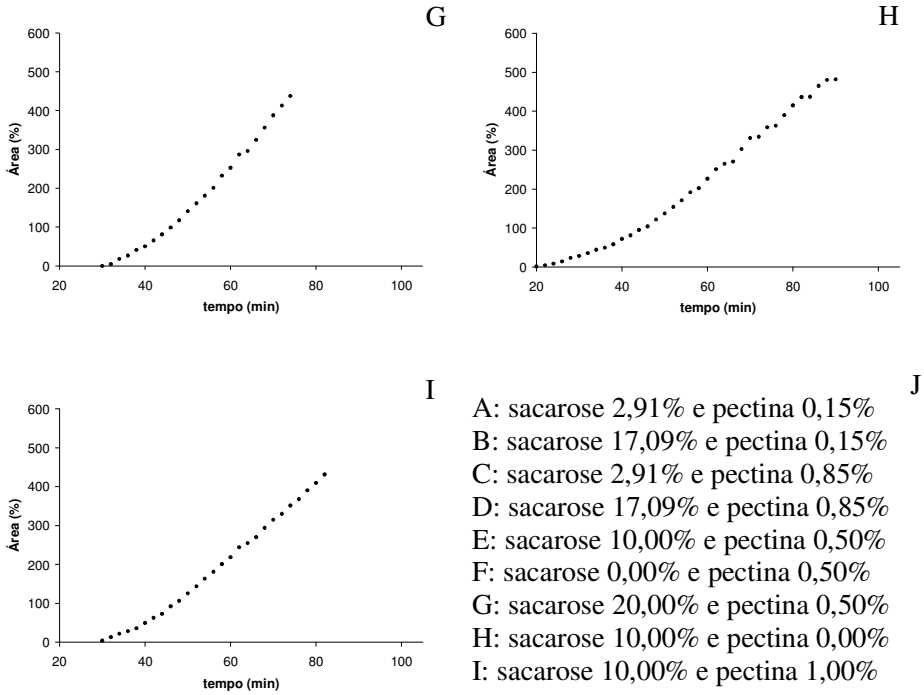


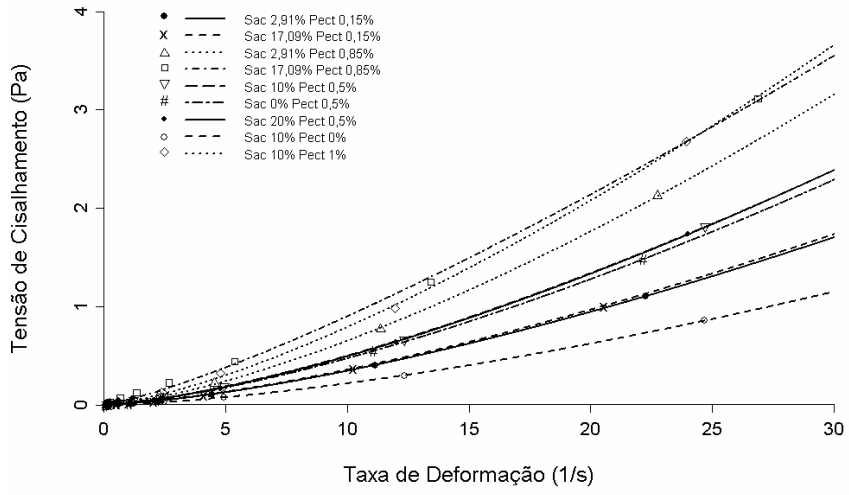
FIGURA 8B Curvas de descongelamento das polpas de abacaxi (...continua...)



A: sacarose 2,91% e pectina 0,15%
B: sacarose 17,09% e pectina 0,15%
C: sacarose 2,91% e pectina 0,85%
D: sacarose 17,09% e pectina 0,85%
E: sacarose 10,00% e pectina 0,50%
F: sacarose 0,00% e pectina 0,50%
G: sacarose 20,00% e pectina 0,50%
H: sacarose 10,00% e pectina 0,00%
I: sacarose 10,00% e pectina 1,00%

FIG. 8B ... Cont...

A



B

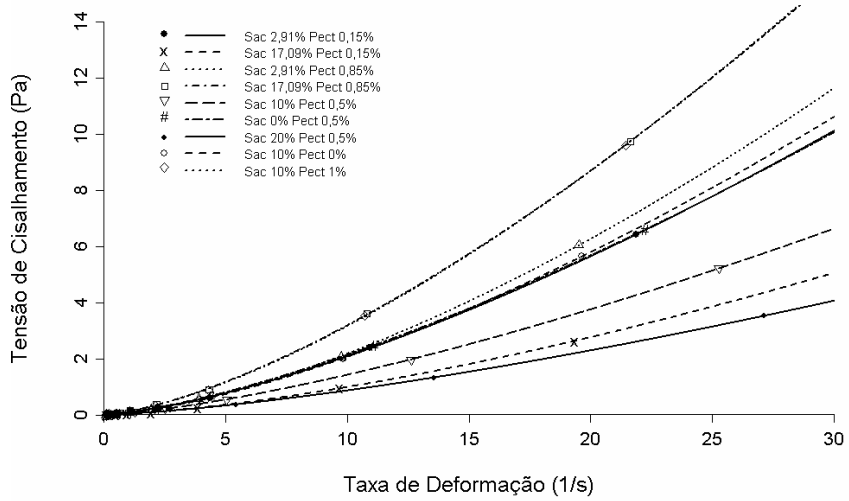
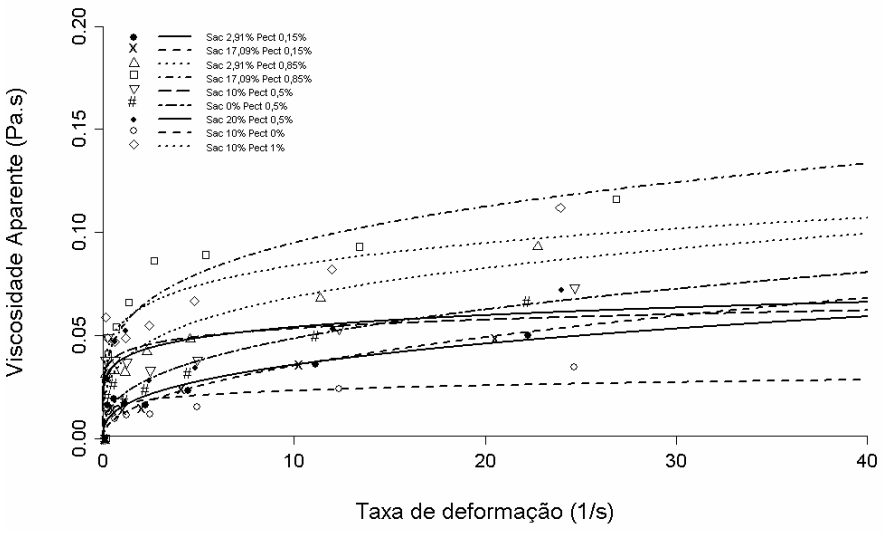


FIGURA 9B Reogramas das polpas de abacaxi, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B). Valores experimentais de tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de deformação (1/s) e curvas preditas pelo modelo da Lei da Potência.

A



B

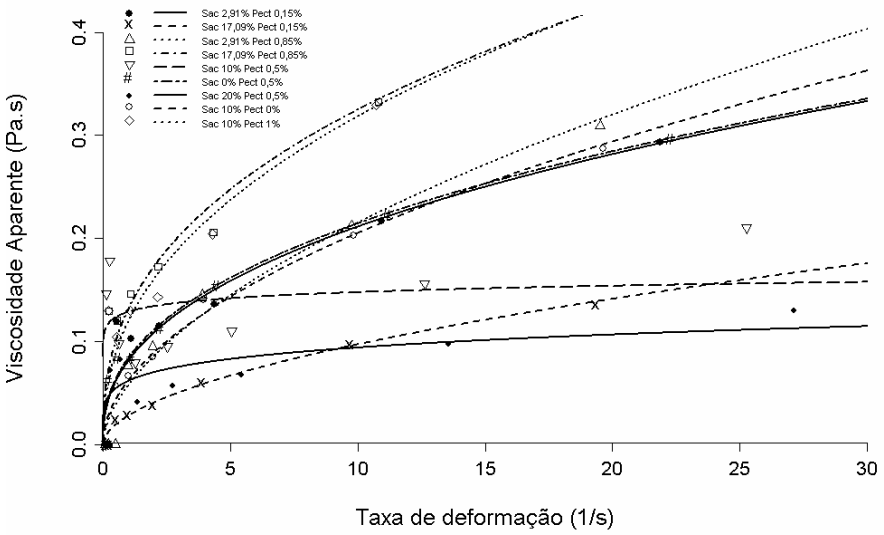


FIGURA 10B Relação entre viscosidade aparente (Pa.s) e taxa de deformação (1/s) para polpa de abacaxi, antes do congelamento (A) e depois do descongelamento (B).

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo