

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

SOLANGE VANDRESEN

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUCOS DE
CENOURA E LARANJA E SUAS MISTURAS

FLORIANÓPOLIS – SC

MARÇO DE 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

SOLANGE VANDRESEN

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUCOS DE
CENOURA E LARANJA E SUAS MISTURAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Florianópolis, março de 2007.

“CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E COMPORTAMENTO
REOLÓGICO DE SUCOS DE CENOURA E LARANJA E SUAS
MISTURAS”

Por

Solange Vandresen

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, na área de Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

Orientador

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Co-orientadora

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

Prof^a. Dr^a. Edna Regina Amante

Prof. Dr. Agenor Furigo Júnior

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Mara Gabriela Novy Quadri e José Antonio Ribeiro de Souza pela paciência e atenção, por todo seu apoio e dedicação.

A Capes pela bolsa concedida.

Aos colegas do Laboratório de Sistemas Porosos, especialmente Sandra e Fernanda por toda a ajuda, pelo carinho, apoio, compreensão, descontração e desabafo.

A todos os meus familiares e ao querido Ademir, em quem encontrei ajuda, amor, sabedoria e compreensão durante toda a jornada de luta pela realização deste objetivo. Um agradecimento especial para a minha irmã Márcia e minha sobrinha Luana que me deram muito carinho e aconchego em seu lar.

A professora Edna Regina Amante pelas discussões concedidas e por estar sempre disposta a colaborar de forma tão carinhosa.

Aos amigos que incentivaram e auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Dachamir Hotza, por disponibilizar o uso do viscosímetro do Laboratório de Materiais (LABMAT) para a realização dos ensaios reológicos.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	17
1.1 Introdução.....	17
1.2 Objetivos.....	19
1.3 Estrutura da dissertação.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Cenoura.....	21
2.1.2 Composição do suco de cenoura.....	24
2.2 Laranja.....	26
2.2.1 Indústria de suco.....	27
2.3 A parede celular dos vegetais.....	29
2.4 Enzimas pectinolíticas	34
2.4.1 Aplicação das pectinases.....	37
2.5 Reologia.....	39
2.5.1 Classificação reológica dos fluidos.....	40
2.5.1.1 Fluidos Newtonianos e Não Newtonianos.....	41
2.5.1.2.1 Fluidos independentes do tempo.....	42
2.5.1.2.2 Fluidos dependentes do tempo.....	44
2.5.1.2.3 Fluidos viscoelásticos.....	45
2.5.2 Modelos reológicos.....	46
2.5.2.1 Modelo de Ostwald-De-Waele.....	46
2.5.2.2 Modelo de Bingham.....	47
2.5.2.3 Modelo de Herschel-Bulkley	48

2.5.2.4 Modelo de Casson.....	49
2.5.2.5 Modelo de Mizhari & Berk.....	49
2.5.3 Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico.....	50
2.5.4 Propriedades reológicas de sucos e purês de frutas.....	51
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	55
3.1 Matéria-prima e obtenção do suco.....	55
3.1.1 Rendimento.....	57
3.2 Caracterização físico-química dos sucos.....	57
3.2.1 Caracterização reológica dos sucos.....	58
3.2.2 Análise estatística.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1 Caracterização Físico-química do Suco de Cenoura em Diferentes	
Etapas do Processamento.....	61
4.1.1 Rendimento do processo.....	61
4.1.2 Caracterização físico-química.....	62
4.1.3 Conclusão.....	69
4.2 O Efeito da Temperatura sobre o Comportamento Reológico dos Sucus de	
Cenoura Natural e Pasteurizado.....	70
4.2.1 Caracterização físico-química.....	70
4.2.2 Comportamento reológico.....	73
4.2.3 Efeito da temperatura nos parâmetros reológicos.....	80
4.2.4 Conclusão.....	82
4.3 Modelagem Reológica dos Sucus de Cenoura Tratado Enzimaticamente	
e Pasteurizado.....	83
4.3.1 Caracterização físico-química.....	83
4.3.2 Caracterização reológica.....	87
4.3.3 Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos.....	98
4.3.4 Conclusão.....	100
4.4 Caracterização Físico-química e Modelagem Reológica do Suco de Laranja	
e suas Misturas.....	101
4.4.1 Caracterização físico-química.....	101
4.4.2 Caracterização reológica.....	102
4.4.2.1 Suco de laranja.....	102
4.4.2.2 Misturas de sucos de cenoura e laranja.....	107
4.4.3 Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos.....	114

4.4.4 Conclusão.....	115
5 CONCLUSÕES.....	116
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 -	Estrutura geral da parede celular de vegetais.....	30
FIGURA 2.2 -	Fórmulas das pectinas de alto e baixo grau de metoxilação.....	32
FIGURA 2.3 -	Estrutura da molécula de pectina.....	33
FIGURA 2.4 -	Modo de ação das pectinases.....	35
FIGURA 2.5 -	Mecanismo de formação do complexo pectina-proteína.....	38
FIGURA 2.6 -	Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico.....	42
FIGURA 2.7 -	Reograma para fluidos independentes do tempo.....	44
FIGURA 2.8 -	Reograma para fluidos dependentes do tempo.....	45
FIGURA 3.1 -	Fluxograma do processamento dos diferentes sucos de cenoura.....	56
FIGURA 4.1.1 -	Variação da densidade com relação ao tipo de tratamento para o suco natural e pasteurizado.....	65
FIGURA 4.1.2 -	Variação da densidade com relação ao tipo de tratamento para os sucos natural, tratado com enzima e pasteurizado.....	65
FIGURA 4.2.1 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura natural em todas as temperaturas estudadas.....	73
FIGURA 4.2.2 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura natural pasteurizado em todas as temperaturas estudadas.....	74
FIGURA 4.2.3 -	Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Ostwald-De-Waele, (c) Casson, (d) Herschel-Bulkley, (e) Mizhari-Berk e (f) Newton para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o suco natural pasteurizado a 8 °C.....	77

FIGURA 4.2.4 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para a comparação entre os tratamentos do suco de cenoura natural e pasteurizado a 85 °C.....	79
FIGURA 4.3.1 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura natural nas temperaturas estudadas.....	87
FIGURA 4.3.2 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura tratado enzimaticamente nas temperaturas estudadas.....	88
FIGURA 4.3.3 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura tratado enzimaticamente e pasteurizado em todas as temperaturas estudadas.....	89
FIGURA 4.3.4 -	Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Ostwald-De-Waele, (c) Casson, (d) Herschel-Bulkley, (e) Mizhari-Berk e (f) Newton para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o suco tratado enzimaticamente a 8 °C.....	94
FIGURA 4.3.5 -	Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Ostwald-De-Waele, (c) Casson, (d) Herschel-Bulkley, (e) Mizhari-Berk e (f) Newton para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o suco tratado enzimaticamente e pasteurizado a 8 °C.....	95
FIGURA 4.3.6 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para a comparação entre os tratamentos do suco de cenoura natural, enzimático e pasteurizado a 55 °C.....	96
FIGURA 4.4.1 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de laranja pasteurizado nas temperaturas de 8 a 85 °C.....	103
FIGURA 4.4.2 -	Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Casson, (c) Herschel-Bulkley (d) Newton e (e) Ostwald-De-Waele para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o suco de laranja natural pasteurizado a 8 °C.....	106
FIGURA 4.4.3 -	Viscosidade em função da taxa de deformação para a mistura com 75 % cenoura nas temperaturas de 8 a 85 °C.....	108

FIGURA 4.4.4 - Viscosidade em função da taxa de deformação para a mistura com 50 % cenoura nas temperaturas de 08 a 85 °C.....	109
FIGURA 4.4.5 - Viscosidade em função da taxa de deformação para a mistura com 25 % cenoura nas temperaturas de 8 a 85 °C.....	109
FIGURA 4.4.6 - Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Casson, (c) Herschel-Bulkley, (d) Newton e (e) Ostwald-De-Waele para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a mistura com 25 % de suco de cenoura com enzima e pasteurizado na temperatura de 8 °C.....	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 -	Composição química da cenoura crua (USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 18, Novembro 2005).....	23
TABELA 2.2 -	Características físicas e químicas dos sucos de cenoura obtidos por diversos autores em diferentes procedimentos.....	25
TABELA 2.3 -	Composição química do suco de laranja cru (USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 24, Novembro 2005).....	27
TABELA 4.1.1 -	Propriedades físico-químicas dos sucos de cenoura natural e pasteurizado.....	62
TABELA 4.1.2 -	Resultados das análises físico-químicas para os sucos de cenoura natural, tratado enzimaticamente e tratado enzimaticamente e pasteurizado.....	63
TABELA 4.1.3 -	Análise de variância para a densidade dos sucos de cenoura natural e pasteurizado.....	64
TABELA 4.1.4 -	Análise de variância para a densidade dos sucos de cenoura natural, enzimático e enzimático pasteurizado.....	64
TABELA 4.2.1 -	Resultados das propriedades físico-químicas dos sucos de cenoura natural e pasteurizado.....	71
TABELA 4.2.2 -	Teste de Duncan para as médias de viscosidade (mPas) com relação a temperatura para os sucos de cenoura natural e pasteurizado.....	75
TABELA 4.2.3 -	Parâmetros reológicos para o suco de cenoura pasteurizado obtidos pelo ajuste aos diversos modelos reológicos.....	76

TABELA 4.2.4 - Parâmetros reológicos para o suco de cenoura natural obtidos pelo ajuste aos modelos de Newton e Ostwald-De-Waele.....	78
TABELA 4.2.5 - Parâmetros de Arrhenius para os sucos de cenoura natural e pasteurizado.....	81
TABELA 4.3.1 - Médias e desvios padrão dos parâmetros físico-químicos para os sucos de cenoura natural, tratado com enzima e pasteurizado.....	84
TABELA 4.3.2 - Resultados do teste de Duncan para a viscosidade em função da temperatura, para os sucos de cenoura natural, tratado com enzima e pasteurizado.....	89
TABELA 4.3.3 - Parâmetros reológicos para o suco de cenoura natural obtidos pelo ajuste aos modelos de Newton e Ostwald-De-Waele.....	90
TABELA 4.3.4 - Parâmetros reológicos para o suco tratado enzimaticamente, obtidos através do ajuste aos diferentes modelos.....	92
TABELA 4.3.5 - Parâmetros reológicos para o suco de cenoura tratado enzimaticamente e pasteurizado obtidos através dos diferentes modelos reológicos.....	93
TABELA 4.3.6 - Parâmetros de Arrhenius para os sucos natural, enzimático e enzimático pasteurizado.....	99
TABELA 4.4.1 - Médias e desvios padrão das propriedades físico-químicas dos sucos de laranja pasteurizado e cenoura tratado com enzima e pasteurizado.....	102
TABELA 4.4.2 - Viscosidades em função das diferentes temperaturas para o suco de laranja pasteurizado.....	104
TABELA 4.4.3 - Parâmetros obtidos dos ajustes aos diferentes modelos reológicos para o suco de laranja natural pasteurizado.....	105

TABELA 4.4.4 - Médias e desvios das viscosidades para os sucos de cenoura e laranja e suas misturas em função da temperatura.....	108
TABELA 4.4.5 - Parâmetros obtidos dos ajustes aos diferentes modelos reológicos para os sucos puros e as misturas na temperatura de 25 °C.....	111
TABELA 4.4.6 - Parâmetros obtidos através do ajuste ao modelo de Ostwald-De-Waele para as misturas de sucos com 75 %, 50 % e 25 % de cenoura, de acordo com as faixas de temperaturas estatisticamente diferentes.....	112
TABELA 4.4.7 - Parâmetros de Arrhenius para os sucos de cenoura e laranja puros e suas diferentes misturas.....	114

RESUMO

Dentre os principais avanços do segmento de bebidas, destaca-se o crescente interesse da sociedade pelos sucos e polpas. As frutas e vegetais consistem em fonte nutricional de vitaminas, minerais e carboidratos solúveis, sendo que os mesmos possuem teor mais elevado de um ou de outro nutriente. Devido a isso, a formulação de blends prontos para beber pode ser utilizada com intuito de melhorar as características nutricionais de determinados sucos pela complementação de nutrientes fornecidos por frutas e vegetais diferentes, como por exemplo a mistura de cenoura e laranja. A cenoura é uma rica fonte de vitaminas e devido à sua grande quantidade de carotenóides e minerais, como cálcio, sódio e potássio, possui propriedades antioxidantes que ajudam a combater os radicais livres causadores de envelhecimento celular. O suco de laranja é uma fonte muito importante de ácido ascórbico, um nutriente que além da ação vitamínica é valioso pelo seu efeito antioxidante, estímulo ao sistema imunológico e outros benefícios à saúde. O comportamento reológico dos sucos é fortemente afetado pelas suas propriedades físicas e químicas, e conseqüentemente dependerá do tipo de fruta ou vegetal e dos tratamentos realizados no seu processo de elaboração, como o tratamento enzimático e a pasteurização. Seu conhecimento é indispensável não só como medida de qualidade, mas também no projeto dos processos industriais. Este trabalho apresenta um estudo da caracterização físico-química e do comportamento reológico de diferentes misturas de sucos de cenoura e laranja. Foram estudados os sucos de cenoura pasteurizado e pasteurizado com tratamento enzimático, e o suco de laranja natural pasteurizado. O suco natural de cenoura foi tratado com enzima Pectinex Ultra-SPL (Novozymes), na concentração de 1 unidade por Litro, com a temperatura da torta variando entre 50 e 55 °C, durante uma hora. As condições de pasteurização foram tempo de 20 minutos e temperatura de 100 °C. Os sucos foram avaliados com relação ao pH, acidez titulável, cinzas, açúcares redutores, carboidratos totais, sólidos solúveis e totais, densidade, pectina, fibras e proteínas. Ocorreram modificações estatisticamente significativas entre os diferentes tipos de

tratamento aplicados aos sucos de cenoura para todas as propriedades físico-químicas estudadas, exceto para os resultados de sólidos totais e fibras, de acordo com o teste de Duncan a um nível de 5 % de significância. Estes resultados são atribuídos aos efeitos do tratamento enzimático e/ou pasteurização aplicados aos sucos. Os resultados obtidos no presente trabalho mostram um rendimento de 61,35 % para o suco sem a adição de enzima e 73,05 % com o tratamento enzimático, que resulta em um aumento de 11,70 % em relação ao suco in natura. As análises reológicas foram conduzidas em um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos Thermo Haake DC 10, modelo VT 550, na faixa de temperatura de 8 a 85 °C. Os dados experimentais dos reogramas foram ajustados aos modelos reológicos de Newton, Bingham, Casson, Ostwald-De-Waele, Herschel-Bulkley e Mizhari & Berk. Na maioria dos casos, todos os modelos apresentaram bons parâmetros de ajuste aos dados reológicos, com elevados valores do coeficiente de correlação. O modelo de Newton descreveu adequadamente o comportamento reológico dos sucos de cenoura natural e tratado com enzima, do suco de laranja puro e das misturas cenoura-laranja nas proporções com menos que 50 % de suco de cenoura. Já os sucos natural-pasteurizado e com enzima-pasteurizado apresentaram por sua vez um comportamento pseudoplástico. Para as misturas de sucos de laranja e cenoura, observou-se que quanto maior a proporção de suco de cenoura pasteurizado com enzima, maior a pseudoplasticidade do suco. O efeito da temperatura sobre a viscosidade foi avaliado através de uma equação do tipo Arrhenius. Os valores de energia de ativação encontrados variaram de $4,41 \pm 0,12$ a $2,90 \pm 0,32$ kcal mol⁻¹, sendo o maior valor observado para o suco de laranja e o menor para o suco com enzima e pasteurizado.

Palavras-chave: caracterização físico-química, tratamento enzimático, pasteurização, reologia.

ABSTRACT

The growing interest of the society for fruit and/or vegetable juices and pulps in several ways is responsible for advances in the beverages market. Fruits and vegetables are nutritional sources of vitamins, minerals and soluble carbohydrates, which amount of these components varies from vegetable type and species. Formulations of blends ready to drink can be used to improve the nutritional characteristics of certain juices by addition of nutrients supplied by different fruits and vegetables, such as carrot and orange mix. Carrot is a rich source of vitamins, and its great content of carotenoids and minerals like calcium, sodium and potassium, has antioxidant properties that help to prevent free radicals responsible for cellular aging. Orange juice is an important source of ascorbic acid, a nutrient also with high antioxidant effect that stimulates the immunological system. The rheological behavior of juices is strongly affected by physical and chemical properties, and as a consequence will be dependent of the fruit or vegetable type, or processing steps used such as enzyme treatment or pasteurization. The knowledge of the rheological characteristics of juices is indispensable not only as a quality measure, but also as a fundamental parameter to be used in projects such as pumping, agitation, tube transport, evaporation, and so on. This work attempts to the physicochemical characterization and rheological behavior of different mixtures of carrot and orange juices. It was evaluated pasteurized and enzyme treated-pasteurized carrot juice, and pasteurized orange juice. Crude carrot juice was treated with a mixture of commercial enzymes Pectinex Ultra-SPL (Novozymes), at 1 unit L⁻¹ concentration, applying temperatures of 50-55 °C to the pulp for 1 hour. Pasteurizing operating conditions were 100 °C for 1 hour. Juices were evaluated by pH, acidity, density, and contents of ash, reducing and total sugars, soluble and total solids, pectins fibers and proteins. Statistically significant modifications were observed for all physicochemical properties studied for the different treatments applied to the carrot juice, except for total solids and fiber contents, according to the Duncan test at a significance level of

5 %. These results were attributed to the effects of the enzyme treatment and/or pasteurization applied. The results showed a process yield of 61.35 % for the carrot juice without enzyme addition, and 73.05 % with enzyme treatment, which results in an increase of 11.70 % relating to the crude juice. Rheological analysis were performed in a rotational viscometer of concentric cylinders Thermo Haake DC 10, model VT 550, at temperatures from 08 to 85 °C. Rheological models of Newton, Bingham, Casson, Ostwald-De-Waele, Herschel-Bulkley and Mizhari & Berk were fitted to experimental rheograms. In almost of all cases, the models fitted well to the experimental data, showing high values of the determination coefficient. The Newton model correctly described the rheological behavior of the crude and the enzyme treated carrot juices, the pasteurized orange juice and the carrot-orange juice mixtures with less than 50 % of carrot juice. On the other hand, the pasteurized and the enzyme treated-pasteurized carrot juices showed a pseudoplastic behavior. Mixtures of carrot and orange juices showed a pseudoplastic behavior to proportions of carrot juice greater than 50 %. The temperature effect on the viscosity was evaluated with an Arrhenius type equation. The energy activation values found varied from 4.41 ± 0.12 to 2.90 ± 0.32 kcal mol⁻¹. The orange juice showed the greatest and the enzyme treated-pasteurized carrot juice the smallest energy activation values.

Key words: physicochemical characterization, enzymatic treatment, pasteurization, rheology.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Os mercados nacional e internacional mostram uma demanda cada vez maior para o consumo de alimentos vegetais em razão das suas propriedades nutricionais. Conseqüentemente houve uma grande expansão na agroindústria de frutas e hortaliças, principalmente na indústria de sucos, a qual tem uma expressiva importância econômica no país. De acordo com a FAO (Food and Agriculture Organization), a comercialização de sucos de frutas tem crescido mais do que cinco vezes nos últimos quinze anos. Os sucos de frutas e hortaliças são fontes de vitaminas, sais minerais, ácidos orgânicos e fibras cujo efeito na saúde humana é fundamental (BRANCO E GASPARETTO, 2005).

O consumo de frutas e vegetais pode prevenir certas doenças como o câncer e doenças cardiovasculares, cataratas, degeneração macular relacionada à idade e diabetes, pois esses alimentos são ricos em antioxidantes, vitaminas C e E, compostos fenólicos e carotenos (CORTÉS et al., 2005, TORREGROSA et al., 2005).

Na indústria brasileira destaca-se a produção de suco de laranja, devido ao seu sabor conhecido e ampla aceitabilidade, e de algumas frutas tropicais. Por outro lado, há alguns sucos de vegetais amplamente conhecidos, como é o caso da cenoura, que apesar de possuir grande quantidade de compostos de interesse alimentar como fibras, vitaminas, carotenóides e sais minerais, possuem uma preferência limitada devido ao sabor relativamente fraco, porém com grande potencial, pois pode haver grande disponibilidade e seu custo é baixo (BRANCO, 2001; DHALIWAL & HIRA, 2001).

O suco de laranja é uma fonte muito importante de ácido ascórbico, um nutriente que além da ação vitamínica, é valioso pelo seu efeito antioxidante, estímulo ao sistema imunológico e outros benefícios à saúde, os quais estão sendo ativamente investigados e reportados, tais como a inibição da formação de câncer de estômago causado por compostos N-nitrosos (CORTÉS et al., 2005). A quantidade diária recomendada de ácido ascórbico para um adulto é de 60 mg/dia, o que pode ser obtido com um copo de 125 mL de suco de laranja (ÖZKAN et al., 2004).

As cenouras são as principais fontes de origem vegetal em carotenóides pro-vitamínicos A, especialmente α e β -caroteno, e podem ser transformados em vitamina A dentro do organismo animal (LIMA et al., 2001). O suco de cenoura pode conter até 85 mg/L de β -caroteno (REITER et al., 2003), e além de reduzir os riscos de câncer de pele e aumentar a resposta imunológica do organismo, acredita-se que o β -caroteno sirva de proteção contra os danos do fígado (CHEN et al., 1996).

Em adição às excelentes características sensoriais e nutritivas do suco de laranja, a incorporação de uma proporção de cenoura representa uma contribuição valiosa à saúde do consumidor, já que as laranjas apresentam alto conteúdo de vitamina C e as cenouras elevada quantidade de carotenóides.

Atualmente no Brasil, vários trabalhos têm sido realizados a fim de se determinar as propriedades físico-químicas e reológicas de sucos, polpas e concentrados das frutas nacionais. A matéria-prima brasileira apresenta características diferentes daquela produzida em outras partes do mundo, principalmente no que diz respeito aos teores de polpa e de açúcares, que vão influenciar diretamente no teor de sólidos solúveis e insolúveis (VIDAL et al., 2000).

A crescente necessidade e procura dos parâmetros reológicos para os diversos fluidos manipulados nas indústrias de processamento está ligada também à grande importância econômica que estes fluidos e equipamentos de manipulação representam. Essas propriedades são úteis não só como medida de qualidade, mas também no projeto dos processos de industrialização tais como bombeamento, agitação, transporte em tubulações, evaporação, pasteurização, resfriamento, congelamento, etc. (PELEGRINE et al., 2000).

1.2 Objetivos

A escassez de dados sobre o comportamento reológico do suco de cenoura e principalmente da mistura de sucos de laranja e cenoura, deixaram evidente a necessidade de se estudar o comportamento desses sucos.

Aliado a esses fatores, a possibilidade de aplicação de um tratamento enzimático ao suco de cenoura que aumenta o seu rendimento e provoca mudanças desejáveis em suas características físico-químicas, despertaram ainda mais o interesse por esse estudo.

Através de dados de viscosidade, tensão de cisalhamento e taxa de deformação em diferentes temperaturas estudadas, foram analisados o comportamento reológico dos sucos de laranja, de quatro diferentes tipos de sucos de cenoura e da mistura de sucos de laranja e cenoura em diferentes proporções. Foi estudado também as características físico-químicas de cada um desses sucos, a influência do tratamento enzimático sobre as propriedades do suco de cenoura, bem como a influência da temperatura na viscosidade de cada um dos sucos e da mistura.

1.3 Estrutura da dissertação

O presente trabalho encontra-se dividido em seis capítulos. No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica, que inclui as propriedades da laranja e da cenoura, o mercado de sucos, bem como suas características e importância para a saúde do consumidor. O capítulo traz ainda aspectos da fisiologia e histologia vegetal, tipos de enzimas usadas no tratamento de sucos e purês de frutas e seus efeitos, e por último, fala dos fundamentos e da importância do conhecimento do comportamento reológico na área de alimentos.

O capítulo 3 trata dos materiais e métodos utilizados para o processamento dos diferentes sucos estudados, e o capítulo 4 apresenta os resultados e discussões deste trabalho. Este último capítulo é subdividido em 4 partes:

1) Aborda as mudanças nas características físico-químicas dos sucos de cenoura obtidos através de diferentes tipos de processamento, avaliando a influência do tratamento enzimático e da temperatura;

2) Apresenta a modelagem reológica e as propriedades físico-químicas dos sucos de cenoura natural e pasteurizado, bem como a influência da temperatura sobre esses parâmetros;

3) Avalia o efeito do tratamento enzimático e da pasteurização sobre as propriedades reológicas e físico-químicas do suco de cenoura;

4) Enfim, o último item mostra o estudo do comportamento reológico do suco de laranja puro e de diferentes proporções da mistura de sucos de cenoura e laranja, na faixa de temperatura de 8 a 85 °C. Avaliam-se também as energias de ativação para os sucos puros e para as misturas.

Nos Capítulos 5 e 6 temos as conclusões e as referências bibliográficas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cenoura

A cenoura (*Daucus carota* L.) é uma dicotiledônea pertencente à Ordem Apiales e a Família Apiaceae (CHITARRA e CHITARRA, 1990). É um vegetal originário da Europa e da Ásia e passou a constituir-se em uma cultura alimentar a partir do século XII. É uma das hortaliças mais consumidas, cuja parte comestível é a raiz, sendo esta bastante conhecida pelo seu elevado rendimento, atrativa cor alaranjada e valor nutritivo (BRANCO 2001).

A produção de cenoura no Brasil no ano de 2005 foi de 765,8 mil toneladas, ocupando uma área de 26,0 mil hectares, gerando 234 mil empregos. A safra da cenoura rendeu 710,26 milhões de reais em 2005 (EMBRAPA, 2007).

Existem diversas variedades de cenoura para industrialização, as quais se diferenciam pelo ciclo, forma, coloração e comprimento das raízes. A cor predominante é alaranjada, mas existem variedades amarelas e mesmo brancas, que no entanto são utilizadas somente como forrageiras.

'Brasília' é uma cultivar de cenoura para o cultivo de verão, desenvolvida pelo Centro Nacional de Pesquisa de Hortaliças (CNPQ) da Embrapa, Brasília, DF, com a colaboração do Departamento de Agricultura "Luiz de Queiroz" da USP, Piracicaba, SP. Apresenta folhagem vigorosa, com coloração verde escura e porte médio de 25 a 35 cm de altura. As raízes são cilíndricas, com coloração laranja-clara variável e baixa incidência de ombro verde ou roxo. As dimensões médias das raízes variam de 15 a 20 cm de comprimento por 2 a 3 cm de diâmetro. O ciclo, da sementeira à colheita, é de 85 a 100 dias. A cultivar apresenta produtividade média de 30 t/ha (EMBRAPA, 2007).

A cultivar Brasília é responsável pela maior parte de plantios brasileiros, é adaptada às condições de muitas regiões produtoras, podendo ser cultivada o ano inteiro. Essas características proporcionam a regularização da oferta de cenouras no mercado brasileiro (SPAGNOL et al., 2006).

A cenoura é uma das hortaliças mais consumidas no Brasil, sendo tradicionalmente usada em saladas, crua ou cozida, em bolos e conservas, sucos, entre outras formas de aproveitamento. Importante fonte de carotenóides e de minerais como cálcio, sódio e potássio, possui propriedades antioxidantes que ajudam a combater os radicais livres causadores do envelhecimento celular. A ingestão, nas quantidades recomendadas, ajuda a regular as funções intestinais, estimular o apetite e prevenir problemas de visão (EMBRAPA, 2007). A Tabela 2.1 apresenta a composição química da cenoura crua.

Os carotenóides são um dos principais tipos de pigmentos naturais, pois sua distribuição no reino das plantas é extremamente ampla. Sua importância nos alimentos se deve principalmente a dois fatores: atividade da pró-vitamina A e capacidade antioxidante, embora nem todos os carotenóides presentes em frutas e vegetais sejam precursores da vitamina A. Alguns, incluindo α -caroteno, β -caroteno e β -criptoxantina apresentam esta atividade, sendo transformados em retinol pelos mamíferos (CORTÉS et al., 2005).

A transformação dos carotenóides pró-vitamínicos em vitamina A ocorre por clivagem central (mecanismo principal), onde o carotenóide é dividido ao meio, formando duas moléculas de retinal no caso do β -caroteno ou uma molécula no caso dos demais carotenóides pró-vitamínicos-A, que são posteriormente transformados em retinol. Alternativamente, ocorre através da clivagem excêntrica em que segmentos são retirados de uma das extremidades da molécula do carotenóide, formando apocarotenóides e eventualmente retinal (OLSON, 1999).

Tabela 2.1 – Composição química da cenoura crua (USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 18, Novembro 2005).

Composição química	Valor por 100 g
Água (g)	88,29
Calorias (Kcal)	41
Proteínas (g)	0,93
Carboidratos, por diferença (g)	9,58
Fibra total dietética (g)	2,8
Cálcio, Ca (mg)	33
Magnésio, Mg (mg)	12
Fósforo, P (mg)	35
Potássio, K (mg)	320
Sódio, Na (mg)	69
β -caroteno (mcg)	8285
α -caroteno (mcg)	3477
β -criptoxantina (mcg)	125

A bioconversão em vitamina A é influenciada por muitos fatores: os que influenciam na atividade da enzima responsável pela clivagem central (β -caroteno-15,15'-dioxigenase) e os que interferem na biodisponibilidade da pró-vitamina A. A biodisponibilidade depende de fatores relacionados ao alimento, como a quantidade e estrutura do carotenóide ingerido, biocompetição entre os carotenóides, presença de fibras, gorduras, compostos oxidantes e antioxidantes na dieta, modo de preparação e tamanho das partículas dos alimentos. É influenciada também por fatores intrínsecos ao indivíduo, como estado nutricional e incidência de doenças que possam interferir na absorção dos carotenóides (OLSON, 1999).

A capacidade antioxidante dos carotenóides é devido ao sistema de duplas ligações conjugadas. Outros possíveis mecanismos são a modulação do metabolismo de carcinógenos, a inibição da proliferação celular, aumento da diferenciação de células através dos retinóides, estimulação da comunicação intercelular e aumento da resposta imunológica (YOUNG e LOWE, 2001).

2.1.2 Composição do suco de cenoura

A composição química e nutricional da cenoura depende de fatores genéticos, ecológicos e do armazenamento. O conteúdo de carotenóides constitui sua característica mais importante. Na Tabela 2.2 temos as características físicas e químicas de sucos de cenoura obtidos por diversos autores. Saldana et al. (1976) estudaram o suco obtido por prensagem de cenouras tratadas com ácido acético 0,05 N fervente. Lombraña e Dias (1985) avaliaram o suco obtido em liquidificador comercial e após homogeneizado, Bawa e Saini (1987) o suco obtido por extrator tipo parafuso, Anastasakis et al. (1987) o suco obtido por prensagem, e Branco (2001) a cenoura passada em triturador por 5 minutos, obtendo o suco por prensagem da cenoura triturada.

Tabela 2.2 – Características físicas e químicas dos sucos de cenoura obtidos por diversos autores em diferentes procedimentos.

Parâmetros	SALDANA et al. (1976)	LOMBRANÃ e DIAS (1985)	BAWA e SAINI (1987)	ANASTASAKIS et al. (1987)	BRANCO (2001)
pH	5,3	6,0	6,25	5,65	6,44
Acidez (%)	0,15	-	0,11	-	0,11
(°Brix)	8,2	-	7,8	7,9	4,6
β -caroteno (mg/100g)	5,88	-	-	-	-
Água (%)	-	91,5	-	-	-
Glicídios (%)	-	6,9	-	-	-
Proteína (%)	-	0,9	-	-	-
Lipídios (%)	-	0,2	-	-	-
Cinzas (%)	-	0,5	-	-	-
Açúcares Totais (%)	-	-	4,62	-	3,53
Açúcares Redutores (%)	-	-	2,70	-	2,51
Rendimento da Extração (%)	-	-	37,1	50,5	-
Viscosidade (centistoke)	-	-	-	7,9	-
Fibras (%)	-	-	-	-	0,32
Pectato Cálcio (%)	-	-	-	-	0,108

2.2 Laranja

A laranjeira tem origem asiática, sendo uma árvore de porte médio, podendo atingir até 8 metros de altura. O tronco possui casca castanho-acinzentada, a copa é densa e de formato arredondado. As folhas possuem textura firme e bordos arredondados e exalam aroma característico quando maceradas. As flores são pequenas, de coloração branca, aromáticas e atrativas para abelhas (HENDRIX e REDD, 1995).

O fruto possui formato e coloração variável de acordo com a variedade, frequentemente com casca de cor amarela, envolvendo polpa aquosa de coloração que pode variar de amarelo-claro a vermelha. O período de frutificação concentra-se de abril a setembro (CHEN et al., 1993).

As partes que compõem a laranja são: o flavedo, parte externa e colorida da casca; o albedo, porção interna esbranquiçada e esponjosa da laranja; gomos revestidos por uma membrana e preenchidos por pequenas vesículas de suco e sementes (TRIBESS, 2003).

O fruto da laranjeira é fonte de β -caroteno, folato, tiamina e potássio. A laranja possui um baixo teor calórico, cerca de 60 calorias por 100 gramas de produto, além de uma excelente fonte de vitamina C (TRIBESS, 2003). A Tabela 2.3 apresenta a composição química do suco de laranja cru.

Tabela 2.3 – Composição química do suco de laranja cru (USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 24, Novembro 2005).

Composição química	Valor por 100 g
Água (g)	88,30
Calorias (Kcal)	45
Proteínas (g)	0,70
Carboidratos, por diferença (g)	10,40
Fibra total dietética (g)	0,2
Cálcio, Ca (mg)	11
Magnésio, Mg (mg)	11
Fósforo, P (mg)	17
Potássio, K (mg)	200
Vitamina C (ácido ascórbico total) (mg)	50
β -caroteno (mcg)	33
β -criptoxantina (mcg)	169
Folato (total) (mcg)	30

2.2.1 Indústria de suco

No setor agroindustrial brasileiro podemos dizer que, dentro da fruticultura, um destaque maior deve ser dado à citricultura a qual, muito embora seja formada por laranja, limão, tangerina e “grapefruit”, encontra na laranja seu carro chefe, remetendo o Brasil a uma posição competitiva considerável, principalmente quando se trata dos produtos de valor agregado como o suco de laranja. A indústria de sucos de frutas é uma das maiores em todo o mundo, sendo, o suco de laranja, seu produto de maior destaque. Existem cerca de 2 milhões de hectares de frutas no Brasil, de onde são colhidas 32 milhões de toneladas, dos quais quase 20 milhões correspondem à produção de laranja (GEOCITIES, 2005; NETO e FARIA, 1999a).

A laranja (*Citrus sinensis*) é a fruta industrializada em maior quantidade no Brasil, sendo que cerca de 72 % dos frutos produzidos são processados na forma de suco. A título de ilustração, a cada dez copos de suco que se consome no mundo, exceto os EUA, oito são brasileiros (NETO e FARIA, 1999b).

No Estado de São Paulo existem 11 indústrias processadoras de suco, que são responsáveis pela geração de oito mil empregos diretos e 420 mil empregos no campo, aproximadamente. É também o responsável por 70 % da produção nacional de laranja, com um volume que supera 400 milhões de caixas (SUGAI et al., 2002).

O sistema citrícola representa 1,87 % da pauta total de exportações brasileiras e 4,47 % das exportações de produtos “agrobusiness”. A principal comercialização no mercado internacional é a de suco de laranja concentrado congelado (SLCC), que representa 72 % do valor destas exportações. O suco de laranja concentrado congelado ocupou em 2003 a segunda posição entre os produtos comercializados no mercado internacional, sendo o Estado de São Paulo seu maior exportador (FUNDECITRUS, 2005).

No Brasil, o processamento de suco concentrado está restrito praticamente a quatro variedades de laranja: a Hamlin por ser considerada como precoce, a Pêra para a meia estação e a Natal e Valência, que são tardias. Com essas quatro variedades, a indústria processa citrus de julho a dezembro de cada ano com maiores índices de sazonalidade, e até fevereiro do ano seguinte com menores índices, sendo março a maio o período de entre safra (CHEN et al., 1993).

Apesar do grande montante da safra de laranja no Brasil ser destinada à produção de suco da laranja concentrado congelado, a partir do início dos anos 90, observou-se o surgimento de novas formas de comercialização de sucos, principalmente os naturais, fazendo crescer o consumo deste no mercado nacional. O consumidor brasileiro, por possuir grande familiaridade com o suco fresco da fruta, passou sistematicamente a rejeitar o suco concentrado congelado. Nota-se, então, uma tendência de aumento por suco pasteurizado embalado, item que não existia no mercado do país em 1993 e que, em 1999, alcançou a marca de 160 milhões de litros produzidos. A média anual de

consumo de suco no país é de 20 litros por habitante, metade da média americana (AGROANALYSES, 1996; TAVARES et. al., 1998).

O Estado de Santa Catarina apesar de representar um mercado potencial de sucos devido às boas perspectivas turísticas regionais, está distante do principal produtor nacional de laranjas. A produção catarinense da fruta está estimada em 151.600 t/ano, com uma área destinada à colheita de aproximadamente 8.984 hectares (ano 2004), concentrada nos municípios de Descanso com 7.040 toneladas, Mondai 6.225 toneladas e Tijucas com 5.320 toneladas (ICEPA, 2005).

2.3 A parede celular dos vegetais

A parede celular, composta de fibras de celulose e de pectinas, tem como função essencial conter o protoplasma da célula e evitar sua ruptura sob o efeito da pressão de turgescência (AWAD, 1993).

Em todas as paredes celulares vegetais existem duas camadas, denominadas lamela média (substância intercelular) e parede primária. A lamela média situa-se entre as paredes primárias de células adjacentes. A parede secundária, se presente, é depositada pelo protoplasto sobre a superfície interna na parede primária. A lamela média compõe-se principalmente de substâncias pécticas (pectina, pectato e hemicelulose) e freqüentemente é difícil distingui-la da parede primária, principalmente nas células que formam paredes secundárias grossas (PRADE et al., 1999). A Figura 2.1 apresenta as camadas de uma célula vegetal e seus principais constituintes.

As camadas primárias e secundárias contêm quantidades variáveis de celulosas, hemicelulosas, pectinas e proteínas ricas em hidroxiprolina. Células em divisão ativa comumente contêm apenas paredes primárias, assim como a maioria das células maduras que realizam processos como fotossíntese, respiração e secreção. As paredes primárias, de um modo geral, não são uniformes na espessura em toda a sua extensão. Áreas mais finas, ditas

campos primários de pontuação estão presentes. Nestes campos pontuados é comum a presença de filamentos citoplasmáticos, ou plasmodesmatas, intercomunicando os protoplastos vivos de células adjacentes (RAVEN et al., 1976).

A parede secundária, embora não esteja presente em todas as células, fornece um suporte estrutural à célula, apresentando também lignina (PRADE et al., 1999).

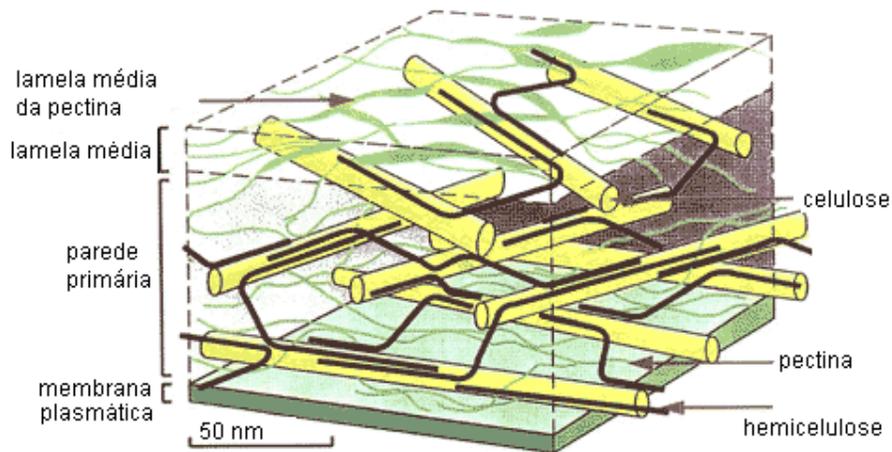


Figura 2.1 - Estrutura geral da parede celular de vegetais (IPPA, 2007).

O mais característico dos componentes da parede celular vegetal é a celulose, que constitui grande parte da estrutura parietal. As moléculas de celulose estão unidas em microfibrilas. Estas por sua vez, formam delgados filamentos ou fibrilas que podem enrolar-se em torno uma das outras, formando uma macrofibrila com até 500 mil moléculas de celulose. As fibras celulósicas da parede acham-se em uma matriz reticulada de moléculas não-celulósicas, as hemiceluloses e substâncias pécticas (RAVEN et al., 1976).

A hemicelulose corresponde a um grupo de polissacarídeos, associados à celulose nas paredes celulares. Tais compostos são de interesse no

processamento de vegetais, principalmente por sua contribuição para uma estrutura mais rígida dos mesmos, o que irá afetar o seu corte na mastigação (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

A matriz extracelular vegetal contém diversas classes de proteínas e glicoproteínas, as quais podem ser covalentemente ligadas à parede celular ou podem ser solúveis em grau variado. Uma classe é constituída pelas glicoproteínas ricas em hidroxiprolina, na qual a extensina é um exemplo. A extensina é onipresente nas paredes celulares como um componente estrutural da parede celular primária (ASPINALL, 1980). A expressão das glicoproteínas ricas em hidroxiprolina, e das proteínas ricas em prolina acompanha a diferenciação do tecido vegetal, podendo apresentar funções como determinar a rigidez da parede e a conseqüente resistência do tecido à invasão dos patógenos (DOWN et al., 1998).

A pectina é o polissacarídeo que, junto com a celulose e hemicelulose, forma o material estrutural das paredes celulares dos vegetais. A combinação de pectina com a celulose e hemicelulose por ligações covalentes dá origem à chamada protopectina. Com o envelhecimento do vegetal, a pectina é enzimaticamente degradada com perda de rigidez do material estrutural (BORGUINI, 2002).

A pectina é um polímero hidrofílico pertencente ao grupo dos hidrocolóides. Apresenta uma variedade de moléculas de carboidratos, contendo blocos de galacturonase parcialmente esterificados com grupos metoxila e blocos com muitas outras moléculas de açúcar em pequenas quantidades, em uma estrutura altamente ramificada. O ácido péctico ou ácido galacturônico é o resultado da desmetoxilação da pectina (IPPA, 2007).

A medida da proporção de grupos carboxílicos que estão na forma esterificada em relação ao total de grupos carboxílicos presentes na estrutura é chamada de grau de metoxilação (DM – Degree of Metoxilation). Por exemplo, um DM de 0,6 indica 60 % de esterificação. As pectinas consideradas com alto grau de metoxilação (HM) apresentam DM maior que 0,43. As pectinas presentes nas frutas apresentam normalmente mais de 50 % das suas unidades de carboidratos esterificadas, e portanto, fazem parte do grupo das pectinas com alto grau de metoxilação (TRIBESS, 2003).

A Figura 2.2 apresenta as fórmulas das pectinas com alto (HM) e baixo (LM) grau de metoxilação. Os grupos na cor verde são os carboidratos esterificados e estão em maior proporção na HM.

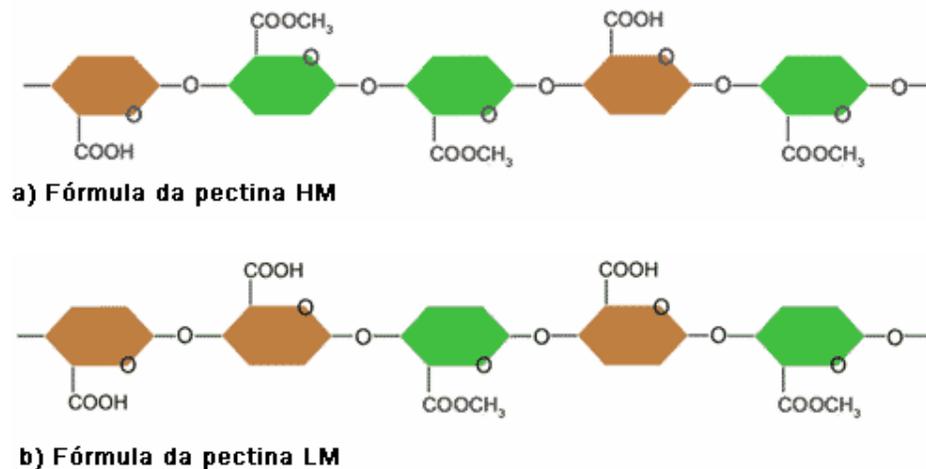


Figura 2.2 – Fórmulas das pectinas de alto e baixo grau de metoxilação (IPPA, 2007).

Substâncias pécticas são macromoléculas complexas, de alto peso molecular, carregadas negativamente e constituídas principalmente por ácidos galacturônicos ligados por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$, sendo os maiores componentes da lamela média, na forma de pectato de cálcio e pectato de magnésio (KASHYAP et al., 2001; JAYANI et al., 2005).

As substâncias pécticas consistem principalmente de galacturonas e ramnogalacturonas cujo carbono C-6 do galactato é oxidado a um grupo carboxil. O grupo carboxila do ácido galacturônico pode ser esterificado com grupo metil, e parcial ou completamente neutralizado por íons de sódio, potássio ou amônia. Alguns dos grupos hidroxila no C2 e C3 podem ser acetilados. A cadeia primária consiste de unidades de α -D-galacturonato ligadas $\alpha(1\rightarrow4)$, como mostra a Figura 2.3 (JAYANI et al., 2005; ALKORTA et al., 1998).

A essas unidades de α -D-galacturonato ligadas $\alpha(1\rightarrow4)$ que formam a cadeia principal, pode haver de 2 - 4 % de unidades de L-ramnose ligadas por $\beta(1\rightarrow2)$ e $\beta(1\rightarrow4)$. As ramnogalacturonases estão negativamente carregadas a pH ≥ 5 . As cadeias de arabinose, galactose, arabinogalactose, xilose ou fucose estão conectadas à cadeia principal através dos átomos C1 e C2.

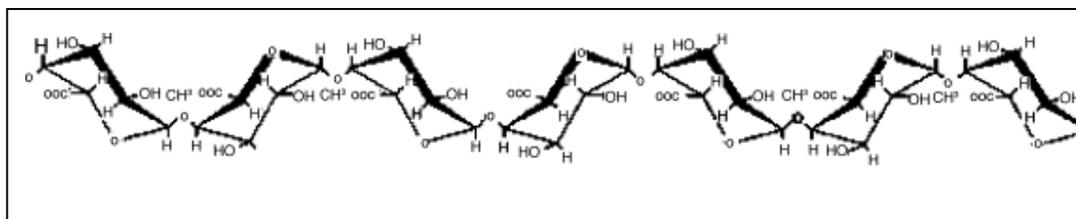


Figura 2.3 – Estrutura da molécula de pectina. Somente o principal componente das pectinas, ácido galacturônico parcialmente esterificado, está apresentado (ALKORTA et al., 1998).

A descrição anterior indica que as substâncias pécnicas estão presentes em várias formas nas células das plantas, e esta é a provável razão para a existência de várias formas de enzimas pectinolíticas (JAYANI et al., 2005).

Baseado no tipo de modificação da cadeia principal a sociedade americana de química (ACS) classificou as substâncias pécnicas dentro de quatro principais tipos (KASHYAP et al., 2001):

→ Protopectina: substância pécnica insolúvel em água encontrada nos tecidos das plantas.

→ Ácido Pécnico: substância solúvel em água, formada por polímero de galacturonas que contém quantidade insignificante de grupos carboxila esterificados com grupo metil. Sais normais ou ácidos de ácido pécnico são chamados de pectatos.

→ Ácido Pectínico: são cadeias de poligalacturonas com até 75 % de unidades de galacturonatos metilados. Os ácidos pectínicos têm a propriedade de formar um gel com açúcar e ácido, ou quando apresenta baixa quantidade de grupos metil, com certos outros compostos como os sais de cálcio.

→ Pectina: é o nome genérico de misturas pécticas que contêm ácido pectínico como principal componente. A pectina em sua forma nativa é localizada na parede celular e pode ser interligada com outros polissacarídeos estruturais e proteínas para formar protopectina insolúvel.

2.4 Enzimas pectinolíticas

As enzimas pectinolíticas constituem um grupo de enzimas que catalisam a degradação das substâncias pécticas presentes nos materiais vegetais. A classificação destas enzimas é baseada nos modos de ataque à molécula dos polímeros pécticos. São descritos três grupos de enzimas: as esterases (pectinesterases), as protopectinas e as despolimerases (hidrolases e liases) (ALKORTA et al., 1998; KASHYAP et al., 2001, JAYANI et al., 2005). O modo de ação dessas pectinases é mostrado na Figura 2.4.

As protopectinases são as enzimas que degradam a protopectina insolúvel gerando a pectina polimerizada altamente solúvel.

As esterases catalisam a desesterificação da pectina por remoção do grupo metoxil das substâncias pécticas, formando ácido péctico. A pectina de baixa metoxilação liberada pode ser hidrolisada pela poligalacturonase. As pectinesterases (PE) são produzidas por fungos, bactérias, leveduras e plantas superiores.

Despolimerases catalisam a quebra das ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ entre os monômeros do ácido D-galacturônico da cadeia de galacturonana. Essas enzimas atuam em pectinas por mecanismos de hidrólise (poligalacturonase), catalisando a quebra da ligação glicosídica pela introdução de água ou por trans-eliminação (liases), quebrando a ligação glicosídica por reação de trans-eliminação do hidrogênio, formando dupla ligação entre os carbonos 4 e 5 do ácido galacturônico.

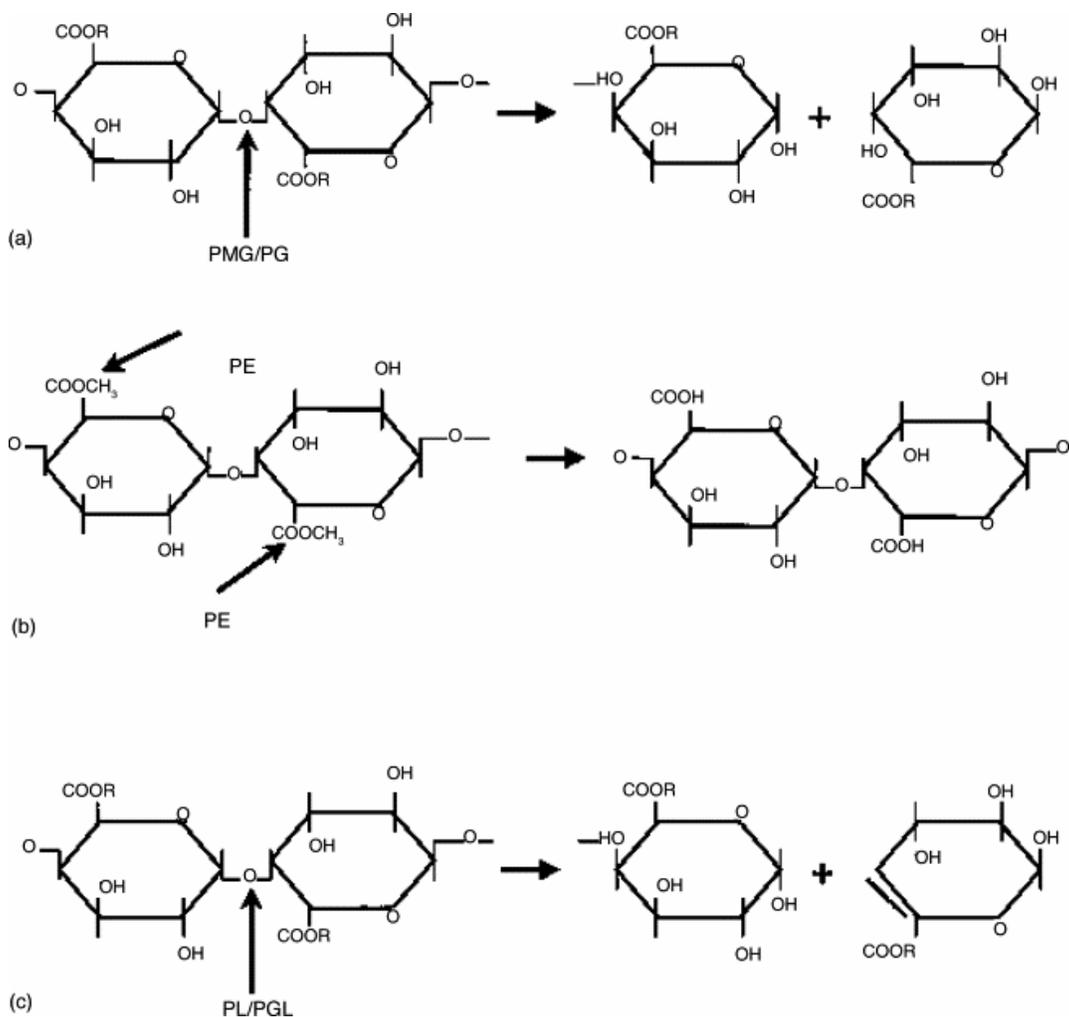


Figura 2.4 – Modo de ação das pectinases: (a) R = H para PG e CH₃ para PMG; (b) PE; e (c) R = H para PGL e CH₃ para PL. A seta indica o lugar onde a pectinase reage com as substâncias pécicas. PMG, Polimetilgalacturonase; PG, Poligalacturonase; PE, Pectinesterase; PL, Pectina Liase; PGL, Poligalacturona Liase (JAYANI et al., 2005).

As despolimerases podem ser subdivididas em 4 categorias diferentes, dependendo da preferência da enzima pelo substrato:

Liases (Pectina liases – PL) são as enzimas que atuam na quebra da molécula de pectina por um mecanismo de trans-eliminação do hidrogênio. Estas enzimas são subdivididas em dois tipos, as endo liases, que catalisam de

forma randômica a ruptura das ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ da pectina e as exo liases, que catalisam a ruptura das ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ da molécula de pectina a partir da extremidade não redutora.

As liases que têm preferência por ácido péctico (ácido poligalacturônico com baixos níveis de esterificação) são denominadas poligalacturonato liases (endo ou exo), enquanto aquelas que atuam preferencialmente no ácido pectínico são as polimetilgalacturonato liases (endo ou exo).

As hidrolases (Poligalacturonases – PG) são as enzimas que catalisam a hidrólise das ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ da cadeia de ácido poligalacturônico. As endo-poligalacturonases hidrolisam as ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ internas de forma randômica, causando a despolimerização da molécula e liberando oligômeros de ácido poligalacturônico, enquanto as exo-poligalacturonases removem as moléculas de ácido D-galacturônico pela hidrólise das ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ a partir da extremidade não-redutora liberando ácidos mono ou digalacturônicos. As hidrolases, em relação à especificidade e à esterificação do substrato são também classificadas em poligalacturonases, que têm preferência pelo substrato desmetoxilado (ácido péctico) e em polimetilgalacturonases, que têm preferência pelo substrato altamente metoxilado (ácido pectínico).

As endo-PGs são amplamente distribuídas entre os microrganismos. Elas têm sido relatadas em várias espécies fúngicas, incluindo *Aureobasidium pullulans*, *Penicillium italicum*, *Fusarium moniliforme*, *Neurospora crassa*, *Rhizopus stolonifer*, *Aspergillus sp*, *Thermomyces lanuginosus*, *Sporotrichum thermophile* (HASUNUMA et al., 2003; SATHISH-KUMAR e PALANIVELU, 1999; KAUR et al., 2004; JAYANI et al., 2005).

Em contraste, as exo-PGs ocorrem com menos freqüência e têm sido reportadas em *A. niger*, *Trichoderma viride*, *R. stolonifer*, *F. oxysporum*, *Penicillium viridicatum*, *Thermoascus aurantiacus*. As exo-PGs podem ser diferenciadas em exo-PGs fúngicas, que liberam ácido monogalacturônico e em exo-PGs bacterianas, que produzem ácido digalacturônico como principal produto final. PGs isoladas de diferentes fontes microbianas diferem umas das outras em suas propriedades bioquímicas (SILVA et al., 2005; JAYANI et al., 2005).

As pectinases têm sido produzidas industrialmente por fungos filamentosos como *A. niger*, *Coniotryrium diplodiela*, *Sclerotinia libertina* e espécies de *Botrytis*, *Penicillium* e *Rhizopus* (JAYANI et al., 2005).

2.4.1 Aplicação das pectinases

Pectinase é uma mistura de várias enzimas, incluindo a pectinesterase, poligalacturonase e hemicelulase, o que, junto com outras enzimas como as celulasas, é muito usada na indústria de sucos de frutas onde são largamente empregadas durante a etapa de extração, clarificação e modificação de sucos, pois são capazes de romper as substâncias pécticas. A pectinesterase é usada em indústrias de processamento de frutas para a maceração da polpa e despectinização de sucos (MALDONADO et al., 1998). Estas enzimas têm importantes aplicações industriais, especialmente na área de alimentos, em operações como, extração, clarificação e remoção de pectina de sucos de frutas, macerações de vegetais e frutas e extração de óleos vegetais. As enzimas também são utilizadas como auxiliares no descascamento e corte de frutas (DA SILVA et al., 1997; GALIOTOU-PANAYOTOU et al., 1997; BRAVO et al., 2000; KASHYAP et al., 2001).

As paredes celulares dos tecidos que compõem os frutos contêm uma grande variedade de polissacarídeos, entre eles as substâncias pécticas classificadas como pectina, as quais aparecem concentradas na lamela média e parede primária das células (ALKORTA et al., 1998).

A extração de sucos é feita, de modo habitual, por prensagem mecânica que provoca o rompimento das paredes celulares das células do mesocarpo, levando à liberação do suco. Frutas ricas em pectina geram sucos com alta viscosidade e turbidez, uma vez que os mesmos arrastam resíduos de pectina e outros polissacarídeos de parede. A adição de pectinases e outras enzimas despolimerizantes hidrolisam esses compostos e promovem a redução da viscosidade dos sucos aumentando a vida de prateleira dos mesmos (LEA, 1998).

Alguns tipos de suco apresentam acentuada turbidez a qual nem sempre é eliminada com a centrifugação, visto que, mesmo após esse processo, pequenas partículas contendo pectina podem manter-se em suspensão. Nesses casos, a despectinização tem duas funções: a de degradar as pectinas solúveis que geram a viscosidade e também a que causa agregação de partículas responsáveis pela turbidez (complexo pectina-proteína). A Figura 2.5 mostra como ocorre esse fenômeno (PILNIK e VORAGEN, 1993; LEA, 1998).

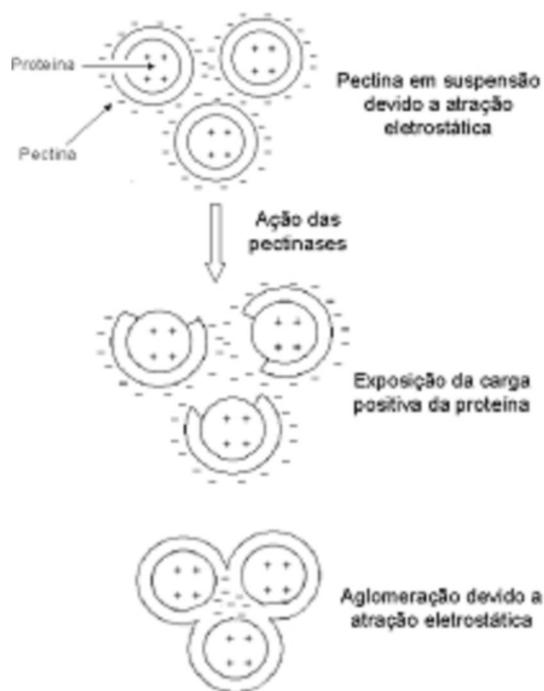


Figura 2.5 – Mecanismo de formação do complexo pectina-proteína (LEA, 1998).

Em um ambiente ácido, na faixa de pH 3,0 – 4,0, as moléculas de pectina estão carregadas negativamente, causando o efeito de repulsão entre as partículas de mesma carga, que ficam suspensas e conhecidas como “partículas turvas” sendo responsáveis pela turbidez do suco. A pectinase atua degradando a pectina e expondo a parte carregada positivamente da proteína.

A repulsão eletrostática entre essas partículas é então reduzida, permitindo que elas formem aglomerados que precipitam (LEA, 1998).

A pectinase ajuda na hidrólise da pectina, causando uma redução na viscosidade da polpa e um aumento significativo no rendimento de sucos. Pectinesterase (PME) e poligalacturonase (PG) são pectinases que liberam ácidos carboxílicos e ácidos galacturônicos durante o tratamento térmico, o que causa uma redução no pH da polpa (BASTOS et al., 2002).

A produção em massa de sucos turvos é significativamente afetada pela temperatura e tempo de tratamento enzimático.

2.5 Reologia

O termo reologia vem do grego *rheo* (fluxo) e *logos* (ciência) e foi sugerido por Bingham e Crawford para descrever as deformações de sólidos e a fluidez de líquidos (LABA, 1993; LEONARDI et al., 2001). A reologia é uma ciência que surgiu no início do século XX e tem como objetivo estudar a deformação e o escoamento dos materiais.

A operação fundamental em um teste reológico é aplicar uma força no material a ser investigado e medir sua deformação, ou, igualmente, aplicar uma deformação e medir a resistência. A medida da viscosidade é a medida da resistência ao movimento (deformação, γ) das várias camadas paralelas de um fluido, movendo-se laminarmente com um gradiente de velocidade uniforme sob a ação de uma tensão deformante (τ) durante o movimento.

Na área de alimentos, o conhecimento do comportamento reológico tem várias aplicações como em projetos e avaliações de processos, controle de qualidade, correlação com avaliação sensorial, testes de vida de prateleira, entre outros. Os alimentos apresentam comportamento reológico variado, devido à sua complexa estrutura e composição (TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Muitas das propriedades texturais que os humanos percebem quando consomem alimentos são basicamente reológicas na natureza, isto é,

cremosidade, suculência, maciez, suavidade e dureza. A estabilidade e aparência dos alimentos freqüentemente dependem das características reológicas e de seus componentes.

A crescente necessidade e procura dos parâmetros reológicos para os diversos fluidos manipulados nas indústrias de processamento está ligada também a grande importância econômica que estes fluidos e equipamentos de manipulação representam atualmente (VIDAL, 2000).

2.5.1 Classificação reológica dos fluidos

Um fluido define-se como uma substância que se deforma continuamente quando se submete a um esforço constante, sem se importar quão pequeno seja este esforço. De todas as propriedades dos fluidos, a viscosidade requer uma maior atenção no estudo do fluxo de um fluido (STREETER, 1996). A viscosidade é a propriedade do fluido que descreve a magnitude da resistência devido às forças cisalhantes dentro do fluido (SHARMA et al., 2000).

A viscosidade é considerada um dos principais parâmetros reológicos e mede a resistência do fluido ao escoamento, quando uma taxa de deformação é aplicada. O comportamento de um alimento durante o seu processo pode variar significativamente, pois a consistência e a composição do material podem ser alteradas devido a etapas de mistura, aquecimento, resfriamento, homogeneização, aeração, fermentação, cristalização, etc., contribuindo, portanto, na modificação da viscosidade (BHATTACHARYA, 1997; LEWIS, 2003).

Em muitas operações da indústria de alimentos, medir a viscosidade de um fluido é importante para controle de qualidade das matérias-primas e para avaliação do efeito das variações, tanto nas condições de processamento sobre os produtos durante a fabricação, como no produto final. O conhecimento da viscosidade pode contribuir para a otimização de processos, redução dos custos nos ingredientes e melhoria da consistência do produto (LEWIS, 1993).

2.5.1.1 Fluidos Newtonianos e Não Newtonianos

O comportamento reológico dos fluidos está dividido em newtoniano e não-newtoniano, dependendo da relação que apresentam entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada (BHATTACHARYA, 1997, em TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Essa relação foi estabelecida por Newton em 1687, e é representada pela Equação 2.1 (BIRD, 1960):

$$\tau = \mu\gamma \quad (2.1)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

γ - taxa de deformação (s^{-1})

μ - viscosidade (Pa. s)

Os fluidos newtonianos são caracterizados por apresentar uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada, dependendo apenas da temperatura e da composição do fluido. De modo contrário, os fluidos não-newtonianos apresentam uma relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada, e podem apresentar dependência ou independência do tempo, ou viscoelasticidade. Um exemplo da classificação dos diferentes tipos de fluidos é mostrado na Figura 2.6.

Para fluidos não-newtonianos o termo viscosidade é substituído por η_{ap} que é a viscosidade aparente, e é função do gradiente de velocidade (VIDAL, 2000). (Equação 2.2):

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.2)$$

onde:

η_{ap} = viscosidade aparente (Pa s)

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

γ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

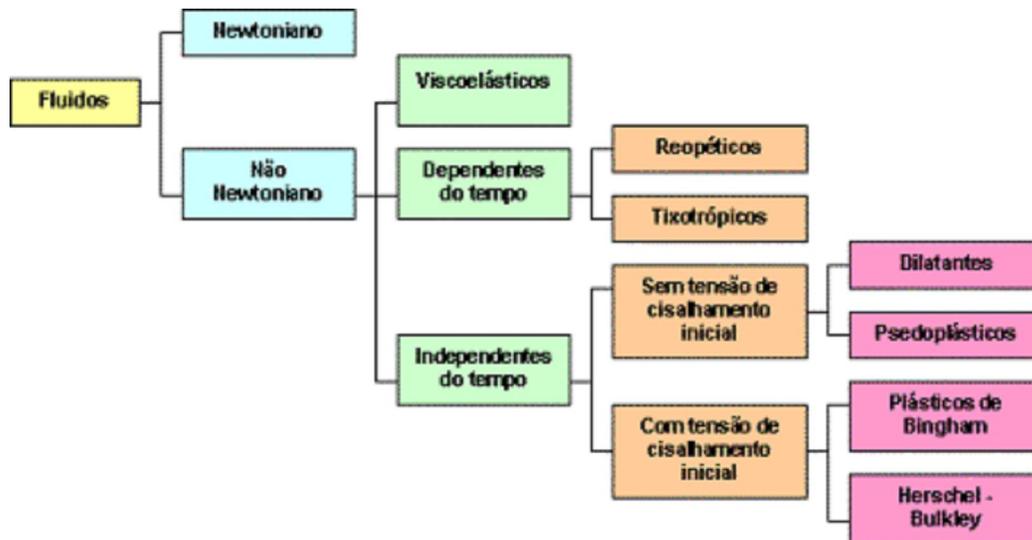


Figura 2.6 - Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico (Setor1.com, 2007).

2.5.1.2.1 Fluidos independentes do tempo

Os fluidos que não dependem do tempo são classificados em:

Fluidos pseudoplásticos: neste grupo encontram-se a maioria dos fluidos de componentes de comportamento não-newtoniano. São fluidos independentes do tempo, sem tensão residual, que começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais (VIDAL, 2000).

Este tipo de fluido demonstra um decréscimo na viscosidade com um aumento na tensão de cisalhamento (MCCLEMENTS, 2005), sendo que a taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento forma uma linha convexa (SHARMA et al., 2000). Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado, e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação. Conseqüentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971).

Alguns exemplos de fluidos pseudoplásticos são: sucos de frutas concentrados, purê de maçã, pasta de amido e proteínas (RHA, 1978). Em geral, os purês de frutas e vegetais são fluidos pseudoplásticos. A consistência desses produtos é um importante parâmetro de qualidade industrial (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 1996).

Fluidos dilatantes: nesses fluidos se tem um aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, observada em fluidos contendo alto nível de sólidos defloculados, como lamelas de argila, compostos de doceria, amido de milho em água e misturas de areia/água, além de alguns tipos de mel (POSSA e de LIMA, 2000).

Fluidos de Bingham: alguns fluidos requerem uma tensão inicial para iniciar o escoamento. Neste caso, são denominados Fluidos ou Plásticos de Bingham. Esses materiais possuem uma estrutura interna capaz de impedir o escoamento para valores de tensão de cisalhamento inferiores a um valor limite (τ_0). Quando a tensão de cisalhamento é maior que o valor limite, a estrutura interna colapsa, favorecendo o escoamento do material como um fluido (SKELLAND, 1967). Alguns exemplos de fluidos alimentícios que representam esse comportamento são: maionese, margarina, catchup de tomate e substâncias de cobertura, onde o fluxo não é desejado sob condições estáticas (COSTA, 2006). A Figura 2.7 mostra os reogramas para os fluidos independentes do tempo.

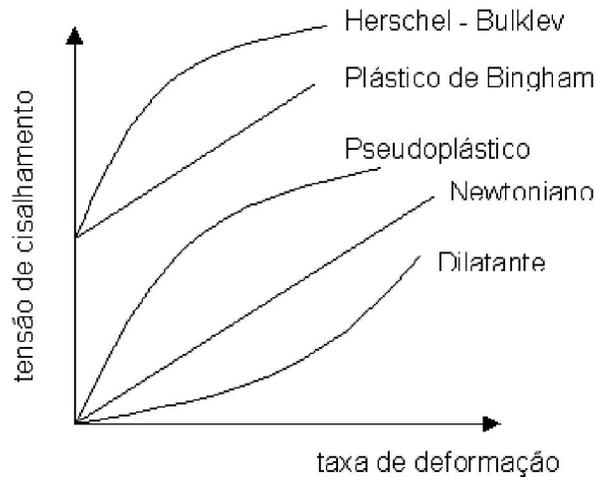


Figura 2.7 - Reograma para fluidos independentes do tempo (SHARMA et al., 2000).

2.5.1.2.2 Fluidos dependentes do tempo

Os fluidos dependentes do tempo são classificados como tixotrópicos e reopéticos e exibem histerese, isto é, a viscosidade dos sistemas sujeitos a uma força por um tempo t não é a mesma, quando medida no mesmo tempo t , depois de cessada a ação desta força (NOGUEIRA, 2002).

Fluidos tixotrópicos: um fluido tixotrópico é aquele no qual a viscosidade aparente diminui com o tempo quando o fluido é submetido a uma taxa de cisalhamento constante. Quando o fluido fica em repouso, retorna à condição original. Fluidos desse tipo são conhecidos por conter pequenas partículas (cristais ou biopolímeros) que são mantidos juntos por forças fracas. O cisalhamento do material separa as partículas agregadas e então ocorre uma menor resistência ao escoamento e a viscosidade decresce com o tempo até um valor constante ser alcançado (MCCLEMENTS, 2005). Têm-se como exemplos desse fluido as tintas e muitas argilas, particularmente a bentonita, que se “liquefaz” por agitação e se “solidifica” quando em repouso, além de pastas de frutas, gelatinas, manteigas, entre outros (POSSA e de LIMA, 2000).

Fluidos reopéticos: caracterizam-se por apresentar aumento na viscosidade aparente do fluido com o tempo, quando sujeitos a uma taxa constante de cisalhamento. Há diferentes razões para este comportamento. A mais importante é que o cisalhamento aumenta a frequência das colisões entre as moléculas ou partículas dos fluidos, que pode levar a um aumento de agregados e conseqüentemente um aumento na viscosidade aparente (MCCLEMENTS, 2005). Este tipo de comportamento não é comum em alimentos, mas pode ocorrer em soluções de amido altamente concentradas e suspensões de bentonita, além de alguns tipos de sóis (POSSA e de LIMA, 2000; COSTA, 2006).

A Figura 2.8 apresenta as curvas de escoamento para os fluidos dependentes do tempo.

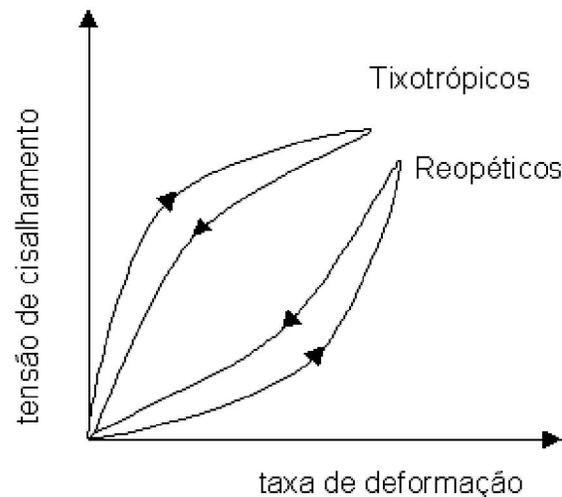


Figura 2.8 - Reograma para fluidos dependentes do tempo (SHARMA et al., 2000).

2.5.1.2.3 Fluidos viscoelásticos

Muitos produtos alimentícios não são líquidos puros ou sólidos puros, mas possuem propriedades reológicas que são parcialmente viscosas e parcialmente elásticas (MCCLEMENTS, 2005). Quase todas as soluções de

polímeros, mesmo diluídas, apresentam comportamento viscoelástico, e muitas vezes, este comportamento não é detectado por instrumentos não preparados para essas medidas. Clara de ovo é o exemplo típico do comportamento viscoelástico (VIDAL, 2000).

2.5.2 Modelos reológicos

Os modelos reológicos são usados para uma melhor descrição do comportamento reológico dos fluidos, permitindo relacionar as propriedades reológicas com grandezas práticas, como concentração, temperatura e índice de maturação, cujo conhecimento é indispensável no controle intermediário em linhas de produção, no projeto e dimensionamento dos processos. Visto que, quando se estuda o comportamento dos produtos, tenta-se representá-los pelos modelos para que se permita fazer um estudo comparativo dos resultados obtidos (BRANCO et al., 1995).

O modelo reológico mais simples é o newtoniano, que apresenta uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. No entanto, a maioria dos alimentos fluidos não apresenta esse tipo de comportamento e requer modelos mais complexos para sua caracterização (HOLDSWORTH, 1971; TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Na literatura existem muitos modelos reológicos propostos. A escolha do modelo a ser utilizado é uma função das características do fluido (RAO e ANANTHESWARAM, 1982). Os modelos mais comumente utilizados são: Ostwald-De-Waele, Bingham, Herschel-Bulkley, Casson e Mizrahi & Berk.

2.5.2.1 Modelo de Ostwald-De-Waele

O modelo de Ostwald-De-Waele, também conhecido como Lei da Potência, é bastante utilizado para descrever o comportamento de alimentos

devido a sua simplicidade e ampla aplicabilidade (BRANCO, 2001). A representação matemática do modelo é dada pela Equação 2.3.

$$\tau = K\gamma^n \quad (2.3)$$

onde:

k = índice de consistência (Pa s)

n = índice de comportamento (adimensional)

γ = taxa de deformação (s^{-1})

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

A viscosidade aparente é determinada com a Equação 2.4.

$$\eta = K\gamma^{n-1} \quad (2.4)$$

O valor de n é uma medida da pseudoplasticidade do fluido. Quando n é maior que 1, o fluido apresenta comportamento dilatante. Se n é menor que 1, o material apresenta um comportamento pseudoplástico e, ainda, quanto menor o valor de n , maior a pseudoplasticidade do fluido. Para valores de n igual a unidade, o fluido se comporta como Newtoniano e $\eta = k$ (SANTOS, 2004).

2.5.2.2 Modelo de Bingham

O modelo Fluido de Bingham é uma adaptação do modelo de Ostwald-De-Waele para fluidos newtonianos. O que difere é a presença de uma tensão inicial de cisalhamento, sendo que o fluido só inicia o processo de escoamento

quando a tensão de cisalhamento aplicada supera essa tensão inicial (VIDAL, 2000). A Equação 2.5 descreve o modelo de Fluido de Bingham.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma} \quad (2.5)$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 = tensão inicial de cisalhamento (Pa)

η_{pl} = viscosidade plástica de Bingham

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

2.5.2.3 Modelo de Herschel-Bulkley

Representado pela equação 2.6, este modelo é uma forma modificada do modelo proposto por Ostwald-De-Waele, diferindo apenas pela existência de uma tensão inicial, a partir da qual o fluido começa a escoar (COSTA, 2006).

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 = tensão inicial de cisalhamento (Pa)

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

k = índice de consistência (Pa s)

n = índice de comportamento

2.5.2.4 Modelo de Casson

Casson (1959) desenvolveu este modelo para uma suspensão de partículas interagindo em um meio newtoniano, obtendo a seguinte expressão matemática:

$$\tau^{1/2} = K_{OC} + K_C \gamma^{1/2} \quad (2.7)$$

onde:

γ = taxa de deformação (s^{-1})

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

k_{OC} = tensão inicial (Pa)

k_C = viscosidade plástica de Casson (Pa s)

Este modelo tem sido utilizado na estimativa da tensão inicial em alimentos, sendo adotado como método oficial para interpretar o comportamento reológico do chocolate pelo “Internacional Office of Cocoa and Chocolate” (BRANCO, 2001). Vidal (2000) estudando o comportamento reológico de polpa de manga despectinizada, em diferentes temperaturas, observou que o modelo de Casson melhor ajustou os dados reológicos.

2.5.2.5 Modelo de Mizhari & Berk

Mizhari & Berk (1972) mostraram que o modelo de Casson não se adapta a baixos valores de taxa de deformação para o suco de laranja concentrado, o mesmo foi mostrado por outros pesquisadores para o concentrado de tomate. Dessa forma, o modelo de Mizhari & Berk surgiu como

uma modificação da equação de Casson, e foi criado para ser utilizado no estudo do escoamento de suco de laranja concentrado e suspensões de partículas interagindo entre si em um meio pseudoplástico. A Equação desenvolvida foi:

$$\tau^{1/2} = K_{0M} + K_M \gamma^{n_M} \quad (2.8)$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

k_M = índice de consistência ($\text{Pa}^{1/2}\text{s}^n$)

n_M = índice de comportamento do fluido

k_{0M} = raiz quadrada da tensão inicial de cisalhamento ($\text{Pa}^{1/2}$)

γ = taxa de deformação (s^{-1})

2.5.3 Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico

A temperatura é um dos fatores que mais afeta a viscosidade das polpas de frutas, pois a maioria destas apresenta-se na forma de sólidos dispersos em meios líquidos. Um aumento da temperatura neste caso faz com que a viscosidade da fase líquida diminua, aumentando o movimento das partículas em suspensão, causando um decréscimo na viscosidade da polpa (PELEGRINE, 1999).

Segundo KROKIDA et al. (2001), a temperatura tem um maior efeito no índice de consistência (K) em fluidos alimentícios não-newtonianos, sendo que o índice de comportamento (n) é afetado de forma moderada pela temperatura, mostrando um pequeno aumento em temperaturas elevadas.

Para quantificar o efeito da temperatura sobre a viscosidade ou índice de consistência de um fluido Newtoniano ou não-Newtoniano, uma equação do tipo Arrhenius (Equação 2.9) é frequentemente usada (RAO, 1987).

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.9)$$

onde η é a viscosidade aparente (Pa s), η_{∞} uma constante empírica (Pa s), também conhecida como fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação (kcal mol⁻¹), R a constante dos gases e T a temperatura absoluta (K).

A Equação 2.9 indica a tendência geral observada de uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura. De um modo geral, quanto maior for a energia de ativação, maior será o efeito da temperatura sobre a viscosidade (HOLDSWORTH, 1971; RAO, 1986).

A equação de Arrhenius tem sido usada com bastante sucesso para prever a dependência da temperatura em alimentos líquidos ricos em açúcares e sucos de frutas clarificados (KAYA e SOZER, 2005).

Segundo FALCONE et al. (2007), altos valores para a energia de ativação indicam que a viscosidade é altamente dependente da temperatura.

2.5.4 Propriedades reológicas de sucos e purês de frutas

Diversos estudos foram feitos para analisar as propriedades reológicas de fluidos. Ezel (1959) citado por Holdsworth (1971), utilizando um viscosímetro Rotacional Brookfield modelo LVF, estudou o comportamento de sucos concentrados comerciais de laranja a 42 °Brix e 30 °C, verificando um comportamento pseudoplástico e dependente do tempo (tixotrópico). Os parâmetros reológicos não puderam ser determinados porque a viscosidade aparente foi obtida a uma única velocidade de rotação. Para os valores fixos do teor de polpa entre 9,5 a 15,5 %, a viscosidade aparente aumentou continuamente com o teor de sólidos solúveis (na faixa de 23 a 55 °Brix). O

aumento da viscosidade foi maior nas concentrações mais elevadas. Para os valores fixos do teor de sólidos solúveis, foi reportado um aumento da viscosidade aparente com o aumento do teor de polpa. A viscosidade aparente de amostras comerciais do suco a 42 °Brix variou durante o período de safra, caracterizando efeito da variação da matéria prima.

Vitali e Rao (1984a), estudaram o comportamento de três variedades de suco de laranja concentrado (65 °Brix) com teor variável de polpa, na faixa de temperatura de -19 a +30 °C, utilizando um viscosímetro de cilindros concêntricos Haake Rotovisco RV2. As amostras demonstraram comportamento pseudoplástico descrito adequadamente pelo modelo da Lei da Potência. O valor do índice de comportamento do fluido (n) permaneceu praticamente constante e o índice de consistência K diminuiu com o aumento da temperatura na faixa estudada.

Vários outros autores estudaram o comportamento reológico do suco de laranja concentrado: Mizhari & Berk (1971), Mizhari & Firstenberg (1975), Crandall et al., (1982), Vitali (1983), Rao, Cooley e Vitali (1984), Rao et al. (1985), Branco (1995), etc. Todos esses autores encontraram comportamento pseudoplástico para suco de laranja concentrado congelado.

Branco e Gasparetto (2003) também estudaram o comportamento reológico de suco de laranja concentrado congelado em baixas temperaturas. Os autores observaram que o comportamento foi, em todas as temperaturas, dependente do tempo o que evidencia o efeito da tixotropia.

O suco de laranja concentrado possui um comportamento de escoamento muito específico e complexo, e, portanto é alvo de muitos estudos. Por ser um fluido não-Newtoniano, o dimensionamento dos equipamentos que envolvem o seu escoamento deve levar em consideração os dados reológicos, em função da temperatura e concentração de sólidos do produto (BERTO, 2000).

A caracterização reológica do suco de laranja natural foi realizada por Varshney e Kumbar (1978) que observaram um comportamento praticamente newtoniano.

Lombraña e Dias (1985) estudaram as mudanças reológicas em suco de cenoura armazenado por 1, 5, 9 e 14 dias e nas temperaturas -20, -5, 6 e 20 °C, sendo que nas análises reológicas o suco foi centrifugado para remoção dos sólidos insolúveis. Os autores ajustaram os dados ao modelo de Ostwald-De-Waele e observaram um comportamento pseudoplástico na porção solúvel do suco de cenoura, em todas as condições de estocagem.

Pelegrine et al. (2000), no estudo da viscosidade aparente das polpas de manga e abacaxi, avaliaram o comportamento reológico das polpas integrais e centrifugadas à temperatura de 30 °C. Eles observaram um comportamento pseudoplástico para todas as polpas, sendo a pseudoplasticidade maior para as polpas integrais. Os dados reológicos foram ajustados ao modelo de Mizrahi & Berk.

Vidal e Gasparetto (2000) também analisaram o comportamento reológico da polpa de manga e a influência dos sólidos insolúveis com peneiramento em diferentes malhas e no suco centrifugado, observando também um comportamento pseudoplástico para a polpa de manga. O mesmo resultado foi verificado por Vidal et al. (2004) num estudo do efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga, nas temperaturas de 10 a 60 °C. Foi observado que a viscosidade diminui com a temperatura até 40 °C e para as temperaturas de 50 e 60 °C ocorre um aumento da mesma.

O efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba foi avaliado por Ferreira et al. (2002). As amostras foram analisadas nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 °C e os dados experimentais foram ajustados utilizando-se o modelo de Mizhari & Berk. De acordo com os resultados, a polpa de goiaba caracterizou-se como um fluido pseudoplástico, apresentando uma redução na viscosidade aparente com o aumento da temperatura. A polpa de caju apresentou dispersão nos seus pontos em todas as temperaturas estudadas, não sendo possível atribuir-lhe um comportamento padrão mediante a utilização de um modelo específico.

Branco e Gasparetto (2003) aplicaram a metodologia da superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e

cenoura, nas temperaturas de 10 e 60 °C. Os dados foram ajustados ao modelo de Ostwald-De-Waele. Todas as formulações estudadas, independentemente da temperatura, apresentaram comportamento pseudoplástico. Dando continuidade a esse trabalho, em 2005 esses autores estudaram o comportamento da mistura a 60 °C utilizando o modelo de Casson. Os parâmetros reológicos tensão inicial e viscosidade plástica aumentaram com a fração de manga e reduziram com o aumento da fração de suco de laranja e de cenoura.

Da Silva et al. (2005) avaliaram os efeitos da concentração e temperatura sobre a reologia do suco de acerola nas temperaturas de 5 a 85 °C e em concentrações de sólidos solúveis de 4, 7, 10, 13 e 16 °Brix. Os dados foram ajustados aos modelos de Ostwald-De-Waele, Herschel-Bulkley, Mizrahi & Berk e Casson. O modelo de Herschel-Bulkley descreveu adequadamente o comportamento reológico do suco de acerola, apresentando um comportamento pseudoplástico. Os autores observaram também que a Energia de Ativação diminuiu com o aumento da concentração das amostras.

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima e obtenção do suco

Neste trabalho foi utilizado suco de laranja pasteurizado comercial, fornecido pela empresa MACROVITA. As cenouras da variedade “Brasília”, safra de 2006, são de cultivo orgânico, certificadas pela ECO CERT Brasil e adquiridas junto ao próprio produtor no comércio local dois dias após a colheita. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma do processamento dos dois tipos de suco de cenoura estudados neste trabalho: pasteurizado e pasteurizado com tratamento enzimático. Alíquotas das etapas de processamento foram retiradas, como indicado na figura, para avaliação da influência de cada etapa nas características físico-químicas e reológicas.

Inicialmente as cenouras foram lavadas com água a temperatura ambiente para retirar as sujidades, sendo então mergulhadas numa solução 100 ppm de hipoclorito de sódio, onde permaneceram por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, foram novamente lavadas com água e as partes indesejáveis foram eliminadas. As mesmas foram divididas em dois lotes de aproximadamente 12 kg cada. Após a limpeza e seleção, foram cortadas e passadas numa centrífuga caseira marca Walita, modelo Vito RI 6728, para a obtenção do suco e da torta remanescente.

Do primeiro lote foram obtidos os sucos de cenoura natural e natural pasteurizado. A torta que restou da centrífuga foi filtrada em pano de filtro dessorador malha 100, devido à grande quantidade de suco ainda presente. Metade do volume total de suco obtido neste lote foi acondicionado e congelado a -18 °C. O restante foi pasteurizado a 100 °C durante 20 minutos e posteriormente congelado.

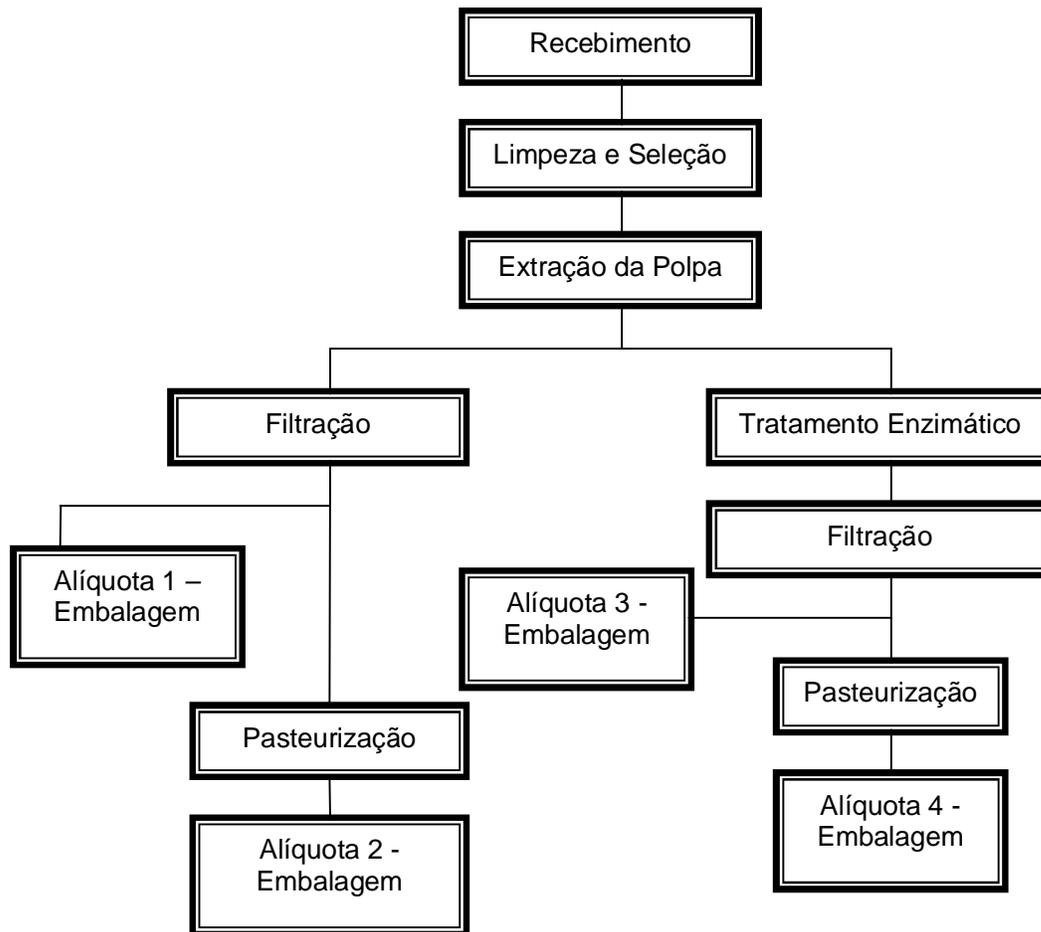


Figura 3.1 – Fluxograma do processamento dos diferentes sucos de cenoura.

Ao segundo lote foi aplicado o mesmo procedimento inicial, seguido do tratamento com enzima Pectinex Ultra-SPL (Novozymes), na concentração de 1 unidade por Litro, com a temperatura da torta variando entre 50 e 55 °C, durante uma hora. Após o tratamento enzimático, a torta foi filtrada em pano de filtro dessorador malha 100. Metade do suco foi pasteurizado e a outra metade congelado sob as mesmas condições citadas anteriormente. O suco foi acondicionado em saquinhos de polietileno em porções de 25 mL. Do segundo lote temos, então, os sucos de cenoura tratado com enzima e tratado com enzima e pasteurizado.

Para o estudo das propriedades da mistura de sucos de laranja e cenoura, foi utilizado o suco de cenoura tratado com enzima e pasteurizado, que foi misturado em diferentes proporções ao suco de laranja natural pasteurizado: 25 % laranja-75 % cenoura, 50 % laranja-50 % cenoura, 75 % laranja-25 % cenoura.

3.1.1 Rendimento

O rendimento foi calculado para os sucos de cenoura in natura e com tratamento enzimático. Os resultados obtidos através dos diferentes tratamentos foram quantificados de acordo com a relação:

$$\eta = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

Onde:

η = rendimento (%)

m_i = massa inicial de cenoura (g)

m_f = massa final de suco (g)

3.2 Caracterização físico-química dos sucos

Todas as análises físico-químicas dos sucos foram feitas em, no mínimo, triplicatas, de acordo com os métodos indicados a seguir:

pH: foi determinado em potenciômetro digital marca Analion, modelo AN 2000, a 24 °C, conforme descrito na AOAC, método 42.1.04, 1997.

Acidez Titulável: medida realizada conforme o método 37.1.37 da AOAC (1997), através de titulação com solução de NaOH 0,01 mol/L até pH 8,2 que é o ponto de viragem da fenoftaleína;

Cinzas: por gravimetria, de acordo com a AOAC nº 31.1.04 (1997);

Açúcares Redutores: pelo método do ácido dinitro-salicílico (DNS), como descrito por Miller (1959);

Carboidratos Totais: através do método colorimétrico descrito por Dubois et al. (1956);

Sólidos Solúveis: Medido em refratômetro digital, marca Reichert Analytical Instruments, modelo AR 200, que fornece medidas diretas em °Brix, com resolução de 0,1, sem a necessidade de correção em função da temperatura.

Sólidos Totais: por gravimetria, de acordo com a AOAC nº 934.01 (1997).

Densidade: por picnometria.

Pectina: empregando o método de Carré e Haynes, descrito em Ranganna (1977) e McComb e McCready (1952).

Fibras: Determinadas pelo método enzimático para determinação de Fibra alimentar total, solúvel e insolúvel em alimentos (AOAC, método 991.43, e AACC, método 32-07);

Proteínas: através do reagente de Bradford (1976). Para a determinação das proteínas de fibras, foi utilizada a metodologia de Mazzafera et al. (2002) para a extração de proteínas de material sólido.

3.2.1 Caracterização reológica dos sucos

O comportamento reológico dos sucos foi determinado através de um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos Thermo Haake DC 10, modelo VT 550. As medidas foram feitas nas temperaturas de 8, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75 e 85 °C, sendo que as mesmas foram ajustadas através de um banho termostático acoplado ao equipamento. O aparelho fornece diretamente os dados de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade.

As análises reológicas foram obtidas com variação da taxa de deformação de 0 a 1600 s⁻¹ (curva ascendente) e de 1600 a 0 s⁻¹ (curva descendente), com um tempo de 3 minutos para cada curva. As leituras foram feitas em duplicata, sendo que em cada medida foi usada uma nova amostra, o que resultou em 90 pontos de subida e 90 de descida para cada ensaio realizado.

3.2.2 Análise estatística

Os resultados das caracterizações físico-químicas e reológicas foram analisados estatisticamente através do teste de Duncan e análise de variância – ANOVA, com o uso do programa Statistica 6.0[®].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo de Resultados e Discussão está subdividido em quatro partes, para a sua melhor disposição e entendimento. Os tópicos que seguem tratam dos seguintes resultados:

4.1) Caracterização físico-química dos diferentes sucos de cenoura em diferentes etapas de processamento;

4.2) Caracterização, modelagem reológica e energia de ativação dos sucos de cenoura natural e pasteurizado;

4.3) Caracterização, modelagem reológica e energia de ativação dos sucos de cenoura tratado com enzima e pasteurizado.

4.4) Caracterização físico-química e reológica de suco de laranja e das misturas de suco de cenoura e laranja, bem como o estudo do efeito da temperatura sobre as viscosidades de cada suco.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SUCO DE CENOURA EM DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSAMENTO

4.1.1 Rendimento do processo

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram um rendimento de 61,35 % para o suco sem a adição de enzima e 73,05 % com o tratamento enzimático, que resulta em um aumento de 11,70 % em relação ao suco in natura. Eles estão de acordo com aqueles encontrados por Özdemir-Alper e Acar (1996) citados por Demir et al. (2004), que observaram aumentos da ordem de 8 a 14 % após tratamento com diferentes enzimas. Chadha et al. (2003) obtiveram aumento no rendimento na ordem de 5 a 10 % após hidrólise enzimática em suco de cenoura. Sharma et al. (2005) também observaram aumento de 13,95 % no rendimento.

Sun et al. (2006) testaram várias enzimas (Pectinex Smash XXL, Pectinex Ultra SP-L, Pectinase FNP-1 e Celulase FNC-1) em diferentes condições na maceração de polpa de cenoura. Segundo os autores, Pectinex Smash XXL foi a melhor preparação de enzima comercial e suas condições ótimas foram para a concentração de 100 mL t⁻¹ com tempo de incubação de 80 min, temperatura de 40-45 °C e pH do suco entre 4,5-5,5. O rendimento obtido foi maior que 63,5 % de suco, viscosidade inferior a 2,1 mPas e conteúdo de β-caroteno acima de 54,2 mg Kg⁻¹.

Nossos resultados mostram que o tratamento enzimático foi eficaz, proporcionando um maior rendimento comparado ao suco não-tratado, o que comprova a quebra da protopectina e pectina da parede celular da cenoura, com conseqüente aumento da quantidade de suco. De acordo com Sun et al. (2006), a aplicação de enzimas pectinolíticas em suco de cenoura é essencial para a indústria, não somente pelo aumento de rendimento, mas também porque resulta em um suco com alta qualidade no aroma em um curto espaço

de tempo, já que as enzimas aumentam o conteúdo de carotenos, que ficam presos nas células da cenoura nos processos convencionais, e reduzem ligeiramente a turbidez do suco.

4.1.2 Caracterização físico-química

A Tabela 4.1.1 apresenta as médias e seus respectivos desvios padrão das determinações físico-químicas para os sucos de cenoura natural e pasteurizado e a Tabela 4.1.2 para os sucos de cenoura natural, tratado enzimaticamente e tratado enzimaticamente e pasteurizado.

Tabela 4.1.1 – Propriedades físico-químicas dos sucos de cenoura natural e pasteurizado.

Parâmetros	Natural	Natural Pasteurizado
pH	6,23 ± 0,01 ^a	6,08 ± 0,02 ^b
Acidez Titulável (ácido málico/100g)	0,14 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^a
Cinzas (%)	0,59 ± 0,01 ^a	0,66 ± 0,05 ^b
Açúcares Redutores (g/100 mL)	2,44 ± 0,05 ^a	2,08 ± 0,07 ^b
Açúcares Totais (g/100 mL)	5,47 ± 0,11 ^a	5,37 ± 0,31 ^a
Sólidos solúveis (°Brix)	7,57 ± 0,06 ^a	8,04 ± 0,04 ^b
Sólidos Totais (%)	8,94 ± 0,39 ^a	8,90 ± 0,56 ^a
Densidade (g.cm ⁻³)	1,035 ± 0,001 ^a	1,031 ± 0,001 ^b
Pectato Cálcio (%)	0,15 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,00 ^b
Proteínas (g/100 mL)	0,36 ± 0,06 ^a	0,08 ± 0,01 ^b
Fibras Totais (%)	0,47 ± 0,12 ^a	0,42 ± 0,14 ^a

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

Tabela 4.1.2 – Resultados das análises físico-químicas para os sucos de cenoura natural, tratado enzimaticamente e tratado enzimaticamente e pasteurizado.

Parâmetros	Natural	Tratado com Enzima	Tratado com Enzima e Pasteurizado
pH	6,23 ± 0,01 ^a	6,13 ± 0,03 ^b	5,54 ± 0,01 ^c
Acidez Titulável (ácido málico/100g)	0,14 ± 0,01 ^a	0,15 ± 0,01 ^{a, b}	0,17 ± 0,01 ^b
Cinzas (%)	0,59 ± 0,01 ^a	0,94 ± 0,06 ^b	0,96 ± 0,02 ^b
Açúcares Redutores (g/100 mL)	2,44 ± 0,05 ^a	2,62 ± 0,09 ^b	2,56 ± 0,03 ^b
Açúcares Totais (g/100 mL)	5,47 ± 0,11 ^a	5,18 ± 0,17 ^b	6,05 ± 0,22 ^c
Sólidos Solúveis (°Brix)	7,57 ± 0,06 ^a	8,37 ± 0,06 ^b	8,42 ± 0,04 ^b
Sólidos Totais (%)	8,94 ± 0,39 ^a	9,16 ± 0,12 ^a	8,98 ± 0,10 ^a
Densidade (g.cm ⁻³)	1,035 ± 0,001 ^a	1,033 ± 0,001 ^b	1,032 ± 0,001 ^c
Pectato Cálcio (%)	0,15 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^b	0,11 ± 0,02 ^b
Proteínas (g/100 mL)	0,36 ± 0,06 ^a	0,15 ± 0,03 ^b	0,08 ± 0,01 ^c
Fibras Totais (%)	0,47 ± 0,12 ^a	0,41 ± 0,04 ^a	0,40 ± 0,02 ^a

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

As Tabelas 4.1.3 e 4.1.4 apresentam a análise de variância – ANOVA dos diferentes sucos de cenoura estudados para o parâmetro densidade.

Tabela 4.1.3 – Análise de variância para a densidade dos sucos de cenoura natural e pasteurizado.

Efeito	SQ	GL	MQ	F	F_{1,8}	P
Interceptação	10,66852	1	10,66852	1,771683E+11	5,32	0,00
Etapa do processamento	0,00003	1	0,00003	4,514301E+05		0,00
Erro	0,00000	8	0,00000			

Tabela 4.1.4 – Análise de variância para a densidade dos sucos de cenoura natural, enzimático e enzimático pasteurizado.

Efeito	SQ	GL	MQ	F	F_{1,12}	P
Interceptação	16,01369	1	16,01369	2,464819E+11	4,75	0,00
Etapa do processamento	0,00002	2	0,00001	1,349515E+05		0,00
Erro	0,00000	12	0,00000			

A análise de variância mostrou que as etapas do processamento influem significativamente sobre as propriedades físico-químicas estudadas, como ilustrado nas Tabelas 4.1.3 e 4.1.4 para o caso da densidade, exceto para os resultados obtidos para Fibras e Sólidos Totais. Os erros experimentais foram desprezíveis e o valor do coeficiente de determinação, R, foi de 0,9999 para a análise ilustrada. Para os demais resultados significativos, o menor valor de R encontrado foi de 0,8497, que é referente ao Pectato de Cálcio. As Figuras 4.1.1 e 4.1.2 mostram o gráfico da densidade e seu comportamento com relação ao tipo de tratamento aplicado ao suco de cenoura.

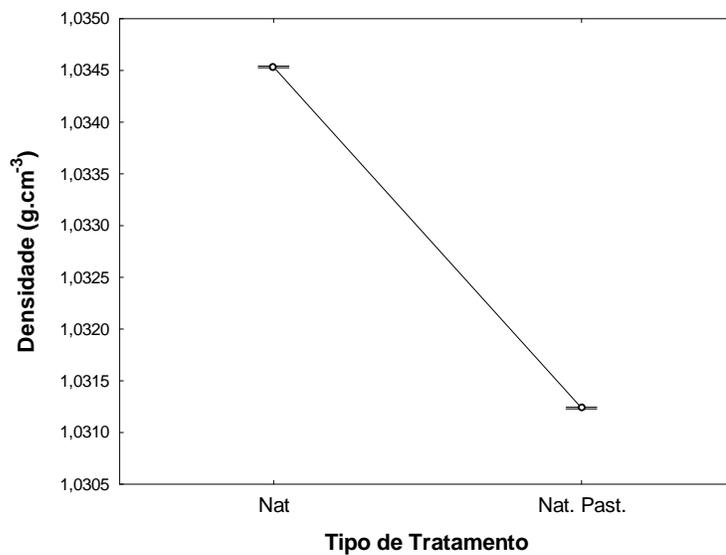


Figura 4.1.1 – Variação da densidade com relação ao tipo de tratamento para o suco natural e pasteurizado.

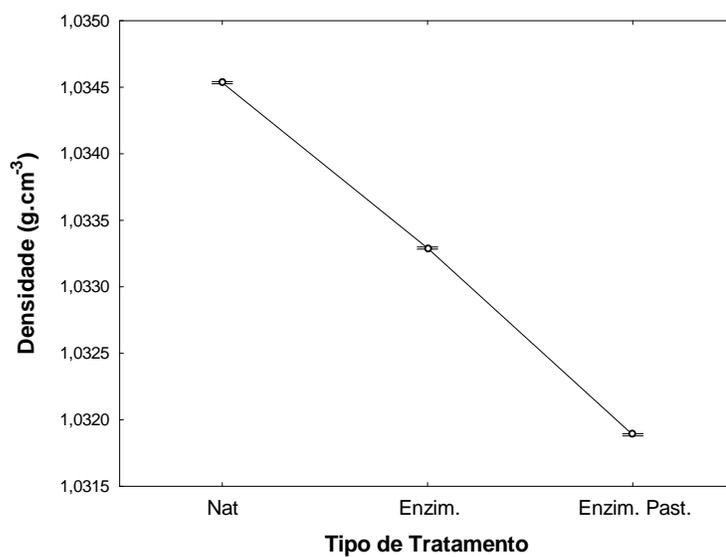


Figura 4.1.2 – Variação da densidade com relação ao tipo de tratamento para os sucos natural, tratado com enzima e pasteurizado.

Inicialmente serão analisadas as diferenças entre os sucos natural e pasteurizado, considerando o efeito causado pelo tratamento térmico sobre as características físico-químicas do suco. Através do teste de Duncan, foram observadas reduções estatisticamente significativas para os valores de pH, açúcares redutores, densidade, pectato de cálcio e proteínas no suco pasteurizado, e aumentos nos teores de cinzas e sólidos solúveis. Os valores de acidez titulável e açúcares totais não mostraram diferenças significativas nos dois tratamentos.

Foram encontrados na literatura alguns estudos que tratam do efeito da pasteurização sobre as características físico-químicas de sucos. Rivas et al., (2006) comparando o efeito da pasteurização com a técnica de campo elétrico pulsado (Pulsed Electric Fields – PEF) em uma mistura de sucos de laranja e cenoura, observaram que ocorreu um aumento na acidez e no conteúdo de sólidos solúveis após o tratamento térmico, por ambas as técnicas. No entanto, não observaram nenhuma diferença significativa no pH. Yeom et al. (2000), também comparando a pasteurização convencional com a técnica PEF na qualidade de suco de laranja, não encontraram variações para pH e sólidos solúveis. Nenhuma mudança significativa foi observada para os valores de acidez, pH e açúcares redutores para o suco de uva, tanto após tratamento térmico convencional, como depois de tratado por PEF, de acordo com Garde-Cerdán et al. (2007).

Wang et al. (2006) estudaram a cinética de escurecimento enzimático em suco de cenoura durante armazenamento. Observaram que as amostras armazenadas a 25 e 37 °C apresentaram uma sensível redução no pH com o tempo, o que não foi observado para as amostras a -18 e 0 °C. O mesmo comportamento foi observado para o conteúdo de açúcares totais e aminoácidos totais. Os autores justificam o decréscimo de açúcares totais, aminoácidos totais e pH devido à reação de Maillard. Acreditam ainda que a redução de pH se deva à formação de hidroximetilfurfural (HMF) entre aminoácidos e açúcares redutores. O escurecimento do suco foi também atribuído ao HMF.

Neste trabalho, não avaliamos o efeito da temperatura com o tempo de armazenamento sobre as características físico-químicas do suco. No entanto, o processo de pasteurização utilizado foi em batelada, o que provocou um aumento gradativo da temperatura sobre o suco, o que poderia ocasionar reações secundárias, como a reação Maillard encontrada por Wang et al. (2006). Esse fato justificaria a redução nas propriedades como pH, açúcares totais e redutores e proteínas.

Além disso, esse tipo de pasteurização pode também favorecer a ação das próprias enzimas presentes no suco, provocando leves reações de hidrólise da pectina com o aumento da temperatura, liberando ácido galacturônico para o meio. A redução de pectato e de fibras pode também ser atribuída a esta reação. O fato de ocorrer a hidrólise no suco poderia inclusive justificar a redução na densidade, uma vez que pode ocorrer um aumento, em pequena proporção, no volume do suco. Um maior conteúdo de cinzas também pode ser justificado pela reação de hidrólise, já que de acordo com Özdemir-Alper e Acar (1996) citados por Demir et al. (2004), após o tratamento enzimático de suco de cenoura, um aumento no conteúdo de minerais (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ e Mg^{2+}) foi quantificado.

Quando analisamos as diferenças estatísticas encontradas com o efeito do tratamento enzimático sobre o suco de cenoura, observa-se uma redução nos valores de pH, densidade, proteínas, pectato e açúcares totais. Em contrapartida, ocorre aumento na acidez, teor de cinzas, açúcares redutores e sólidos solúveis (Tabela 4.1.2).

A diminuição de pH e aumento da acidez titulável nas amostras com enzima é plausível, uma vez que o tratamento enzimático aumenta o conteúdo de ácido galacturônico do suco. O acréscimo corresponde à extração desse ácido presente na forma de cadeias de pectina nas paredes celulares. Um aumento na acidez foi também observado por Demir et al. (2004), apesar dos pesquisadores não observarem uma variação no pH como visto em nosso trabalho. Os autores acreditam que alguns componentes do suco de cenoura funcionam como uma solução tampão, o que justificaria a ausência de mudança no pH em seus resultados.

Um conteúdo de cinzas relativamente maior para o suco com enzima é também explicado por Demir et al. (2004), que observou estes mesmos dados em seus resultados. O grupo, porém, detectou as quantidades de minerais dos sucos com e sem o tratamento enzimático, confirmando o acréscimo na quantidade de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ e Na^+ no suco de cenoura. Acredita-se que os minerais do material cru passam para o suco em quantidades maiores após o rompimento do tecido dos vegetais com a mistura enzimática, levando ao aumento do conteúdo de cinzas das amostras tratadas com enzima.

Um acréscimo considerável no teor de sólidos solúveis também pode ser justificado devido ao tratamento enzimático, provavelmente devido à ação hidrolítica das enzimas pectinolíticas nas ligações $\alpha(1\rightarrow4)$, que aumenta a quantidade de sólidos solúveis em solução. Tal efeito foi igualmente verificado por Brasil et al. (1995) na extração e clarificação de goiaba com o uso de 600 ppm de enzima a 45 °C durante 120 minutos.

A redução no conteúdo de proteínas torna-se maior quanto maior a temperatura aplicada ao suco. Com o tratamento enzimático, na temperatura de 50-55 °C, observa-se uma redução de 0,36 para 0,15 g/100 mL, enquanto que com a pasteurização ocorre diminuição para 0,08 g/100 mL. Este efeito pode ser devido às reações de Maillard, que podem causar redução no conteúdo de proteínas, como foi explicado anteriormente para o caso do suco natural pasteurizado. Além disso, Reiter et al. (2003) observaram que a redução no pH do suco de cenoura resulta em uma coagulação das partículas do suco, a qual foi justificada pela presença de proteínas ácido-coaguláveis.

Após a pasteurização do suco tratado com enzima, as características físico-químicas não são grandemente afetadas. Diferenças estatísticas significativas são observadas apenas para pH, densidade e açúcares totais, além das proteínas.

4.1.3 Conclusão

Os resultados das caracterizações físico-químicas para as etapas dos diferentes sucos estudados mostram que ocorreram modificações estatisticamente significativas entre os diferentes tipos de tratamento aplicado aos sucos de cenoura, exceto para sólidos totais e fibras. Isto indica que, tanto o tratamento enzimático como o tratamento térmico, afetam as características do suco. Comparando-se o suco natural com aqueles tratados termicamente, observa-se que suas propriedades variam grandemente. Já no caso do tratamento enzimático, as alterações químicas dos componentes presentes no tecido da cenoura são os principais responsáveis por suas mudanças físico-químicas, o que pode ser comprovado pelo aumento no rendimento em 11,70 % após o uso das enzimas.

4.2 O EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS SUCOS DE CENOURA NATURAL E PASTEURIZADO

4.2.1 Caracterização físico-química

A Tabela 4.2.1 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas dos sucos de cenoura natural e pasteurizado. Os resultados foram analisados estatisticamente através do teste de Duncan. Foram observadas diferenças significativas nas medidas de pH, cinzas, açúcares redutores, °Brix, densidade, pectato de cálcio e proteínas após a pasteurização. Todas essas propriedades, com exceção das cinzas e sólidos solúveis, apresentaram uma redução após o tratamento térmico.

Alguns trabalhos encontrados na literatura abordam o efeito da pasteurização sobre as características físico-químicas de sucos. Rivas et al., (2006) estudando os efeitos da pasteurização e da técnica de tratamento térmico PEF em uma mistura de sucos de laranja e cenoura, observaram que ocorreu um aumento na acidez e no conteúdo de sólidos solúveis após o tratamento térmico, por ambas as técnicas. Não observaram, porém, nenhuma diferença significativa no pH. Yeom et al. (2000) também comparando a pasteurização convencional com a técnica PEF na qualidade de suco de laranja, não encontraram variações para pH e sólidos solúveis.

Tabela 4.2.1 - Resultados das propriedades físico-químicas dos sucos de cenoura natural e pasteurizado.

Parâmetros	Natural	Natural Pasteurizado
pH	6,23 ± 0,01 ^a	6,08 ± 0,02 ^b
Acidez Titulável (ácido málico/100g)	0,14 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^a
Cinzas (%)	0,59 ± 0,01 ^a	0,66 ± 0,05 ^b
Açúcares Redutores (g/100 mL)	2,44 ± 0,05 ^a	2,08 ± 0,07 ^b
Açúcares Totais (g/100 mL)	5,47 ± 0,11 ^a	5,37 ± 0,31 ^a
Sólidos solúveis (°Brix)	7,57 ± 0,06 ^a	8,04 ± 0,04 ^b
Sólidos Totais (%)	8,94 ± 0,39 ^a	8,90 ± 0,56 ^a
Densidade (g.cm ⁻³)	1,035 ± 0,00 ^a	1,031 ± 0,00 ^b
Pectato Cálcio (%)	0,15 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,00 ^b
Proteínas (g/100 mL)	0,36 ± 0,06 ^a	0,08 ± 0,01 ^b
Fibras Totais (%)	0,47 ± 0,12 ^a	0,42 ± 0,14 ^a

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

De acordo com Garde-Cerdán et al. (2007), nenhuma mudança significativa foi observada para os valores de acidez, pH e açúcares redutores para o suco de uva, tanto após tratamento térmico convencional, como depois de tratado por PEF.

No entanto, quando Wang et al. (2006) estudaram a cinética de escurecimento enzimático em suco de cenoura durante armazenamento, observaram que as amostras armazenadas a 25 e 37 °C apresentaram uma sensível redução no pH com o tempo, o que não foi observado para as amostras a -18 e 0 °C. O mesmo comportamento foi observado para o conteúdo de açúcares totais e aminoácidos totais. Os autores justificam o decréscimo de açúcares totais, aminoácidos totais e pH devido à reação de Maillard. Acreditam ainda que a redução de pH se deva à formação de

hidroximetilfurfural (HMF) entre aminoácidos e açúcares redutores. O escurecimento do suco foi também atribuído ao HMF.

Em nosso estudo, não avaliamos o efeito da temperatura com o tempo de armazenamento nas características físico-químicas do suco. Porém, o processo de pasteurização utilizado foi em batelada, o que provocou um aumento gradativo da temperatura sobre o suco, o que poderia ocasionar reações secundárias, como a reação de Maillard. Esse fato justificaria a redução nas propriedades como pH, açúcares totais e redutores e proteínas.

Além disso, esse tipo de aquecimento pode inclusive favorecer a ação das próprias enzimas presentes no suco, provocando também leves reações de hidrólise da pectina, liberando ácido galacturônico para o meio. A redução de pectato e de fibras pode também ser devida a essa possível hidrólise.

Essa reação poderia explicar o fato da redução no valor da densidade, uma vez que pode ocorrer um aumento, em pequena proporção, no volume do suco após a quebra. Um maior conteúdo de cinzas também pode ser justificado pela reação de hidrólise, já que de acordo com Özdemir-Alper e Acar (1996) citados por Demir et al. (2004), após o tratamento enzimático de suco de cenoura um aumento no conteúdo de minerais (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ e Mg^{2+}) foi quantificado.

Os resultados obtidos das análises físico-químicas no presente trabalho para o suco natural foram comparados com os da literatura. Saldana et al. (1976), Lombraña e Dias (1985), Bawa e Saini (1987), Anastasakis et al. (1987) e Branco (2001) estudaram as características físico-químicas de suco de cenoura obtidos por diferentes formas de processamento.

Os resultados deste trabalho concordam com os acima citados, exceto para o conteúdo de açúcares totais, pectato de cálcio, fibras e proteínas. Os três primeiros apresentaram valores mais elevados em nosso trabalho, e o teor de proteínas mostrou ser menor. Os resultados de densidade não foram determinados em nenhum dos trabalhos citados anteriormente.

4.2.2 Comportamento reológico

As Figuras 4.2.1 e 4.2.2 apresentam os gráficos de viscosidade versus taxa de deformação, para os sucos natural e pasteurizado, respectivamente, nas temperaturas estudadas. Foram levadas em consideração viscosidades obtidas a taxas de cisalhamento acima de 180 s^{-1} , devido à instabilidade do equipamento nas medidas mais baixas. Comparando esses gráficos, podemos perceber a diferença na viscosidade dos sucos, onde valores maiores são observados para o suco pasteurizado.

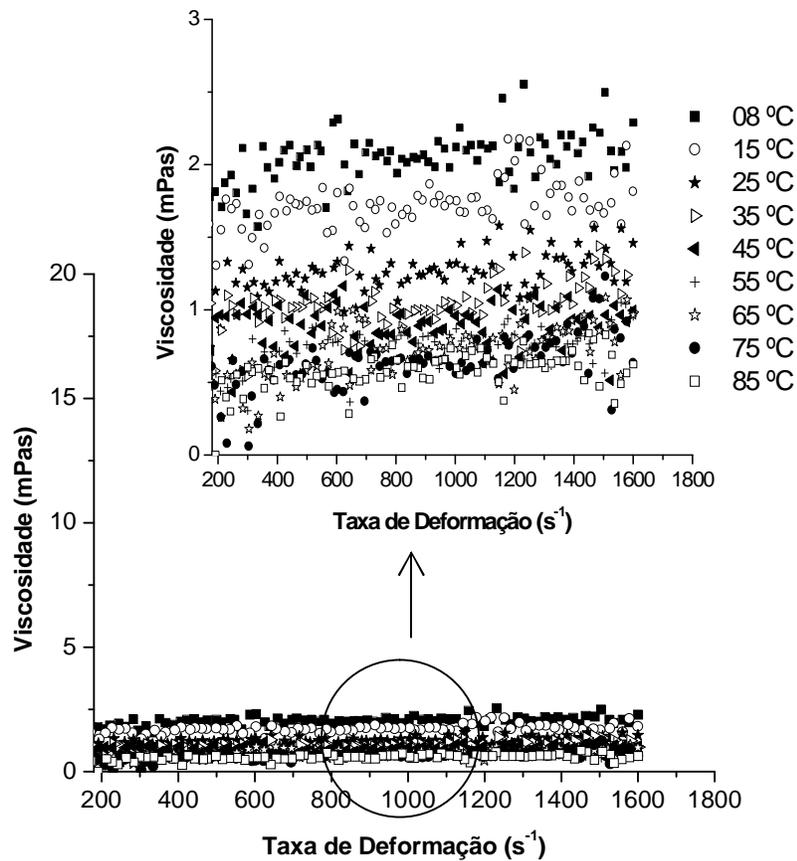


Figura 4.2.1 – Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura natural em todas as temperaturas estudadas.

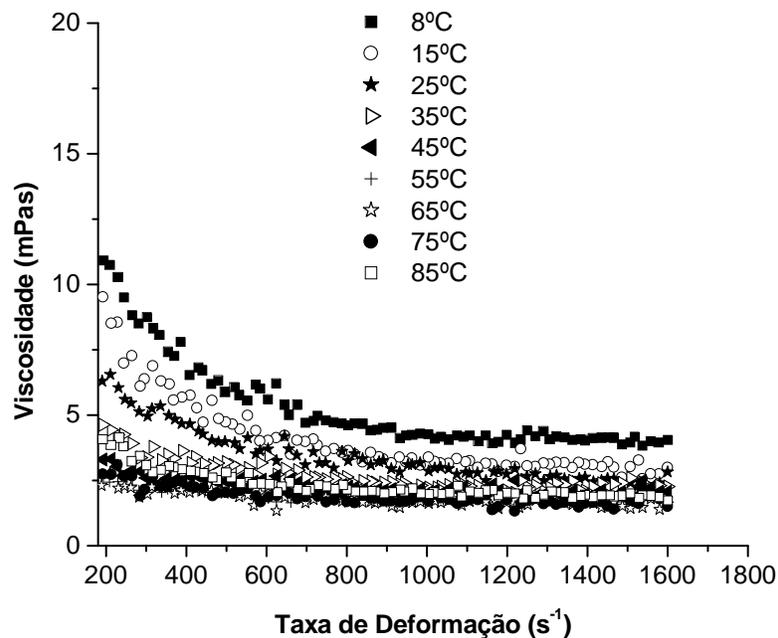


Figura 4.2.2 – Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura natural pasteurizado em todas as temperaturas estudadas.

A Tabela 4.2.2 mostra as viscosidades obtidas de 8 a 85 °C para os dois sucos estudados. Pelo teste de Duncan pode-se observar que, para o suco natural, as temperaturas de 8, 15 e 25 °C apresentam viscosidades significativamente diferentes entre si e das demais. Da mesma forma as temperaturas de 35 e 45 °C não apresentam diferença significativa, e as temperaturas de 55 a 85 °C também são estatisticamente iguais. Na Figura 4.2.1 a escala da ordenada foi aumentada para a melhor visualização desse comportamento.

O teste de Duncan fornece orientação quanto às diferenças significativas da viscosidade nas diferentes temperaturas, o que permite dividir o suco de cenoura natural em cinco faixas distintas, no que se refere à influência da temperatura sobre o comportamento reológico. Assim, o ajuste aos diferentes modelos reológicos pode ser feito em classes de temperaturas que não apresentam diferença estatística entre seus dados.

Para o suco pasteurizado temos três faixas de temperaturas, sendo os ajustes feitos para 8 °C, 15 °C e 25 °C, e de 35 a 85 °C, pois estas temperaturas não apresentam diferença estatisticamente significativa.

Tabela 4.2.2 - Teste de Duncan para as médias de viscosidade (mPas) com relação a temperatura para os sucos de cenoura natural e pasteurizado.

Temperatura (°C)	Viscosidade (mPas)	
	Natural	Pasteurizado
8	2,052 ± 0,174 ^a	5,392 ± 0,900 ^a
15	1,721 ± 0,141 ^b	4,129 ± 0,480 ^b
25	1,250 ± 0,072 ^c	3,500 ± 0,609 ^{b,c}
35	1,017 ± 0,043 ^d	2,728 ± 0,511 ^c
45	0,903 ± 0,026 ^{d,e}	2,264 ± 0,434 ^c
55	0,745 ± 0,037 ^{e,f}	1,984 ± 0,118 ^c
65	0,702 ± 0,084 ^{e,f}	1,815 ± 0,088 ^c
75	0,638 ± 0,028 ^f	1,919 ± 0,106 ^c
85	0,573 ± 0,027 ^f	2,352 ± 0,096 ^c

* Médias seguidas de letras diferentes entre linhas diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

É importante salientar que a escolha do teste estatístico de Duncan se deve ao fato do mesmo ser mais sensível à variabilidade dos dados e ter a capacidade de encontrar diferenças significativas onde outros testes não encontrariam.

As Tabelas 4.2.3 e 4.2.4 apresentam os parâmetros dos modelos ajustados às diferentes temperaturas para os sucos pasteurizado e natural, respectivamente. Os modelos de Newton, Ostwald-De-Waele, Bingham, Herschel-Bulkley, Casson e Mizrahi & Berk, foram avaliados quanto à sua capacidade de descrever o comportamento reológico de ambos os sucos. Pode-se observar que todos os modelos descrevem de forma satisfatória o comportamento do suco pasteurizado, sendo o modelo Newtoniano o que apresenta os menores valores do coeficiente de determinação. Os valores de

índice de comportamento, n , presente nos modelos de Ostwald-De-Waele, Herchel-Bulkley e Mizrahi & Berk, são menores que a unidade, o que indica um comportamento tipicamente pseudoplástico para o suco pasteurizado.

Tabela 4.2.3 – Parâmetros reológicos para o suco de cenoura pasteurizado obtidos pelo ajuste aos diversos modelos reológicos.

		Modelo de Newton: $\tau = \mu(\dot{\gamma})$			Modelo de Ostwald-De-Waele: $\tau = K(\dot{\gamma})^n$			
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros			
(°C)		μ	R		k	n	R	
8		0,004348	0,83341794		0,119095	0,527931	0,97264237	
15 e 25		0,003041	0,79265851		0,095360	0,508716	0,95447771	
35 a 85		0,001957	0,92573104		0,010383	0,762692	0,94357951	
		Modelo de Bingham: $\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma}$			Modelo de Mizhari & Berk: $\tau^{1/2} = k_{0M} + k_M \dot{\gamma}^{n_M}$			
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros			
(°C)		τ_0	η_∞	R	k_{om}	k_m	n_m	R
8		1,464536	0,002978	0,98552727	1,111916	0,008292	0,693309	0,9874652
15 e 25		1,045840	0,002063	0,9491096	0,629280	0,057365	0,434198	0,95791971
35 a 85		0,308106	0,001669	0,94487175	0,400137	0,019792	0,569089	0,94573871
		Modelo de Casson: $\tau^{1/2} = K_{OC} + K_C \dot{\gamma}^{1/2}$			Modelo de Herschel-Bulkley: $\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n$			
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros			
(°C)		k_{oc}	k_c	R	τ_0	k	n	R
8		0,863525	0,039833	0,98506188	1,351256	0,005007	0,931192	0,98573976
15 e 25		0,740362	0,032780	0,95753036	0,477585	0,030671	0,648368	0,95708867
35 a 85		0,295602	0,035342	0,94545544	0,219304	0,003388	0,906335	0,94536179

A Figura 4.2.3 ilustra a adequação dos diferentes modelos aos resultados experimentais para o caso do suco de cenoura pasteurizado, à temperatura de 8 °C. As demais temperaturas mostraram comportamentos similares, como pode ser previsto pelos valores dos coeficientes de determinação, R .

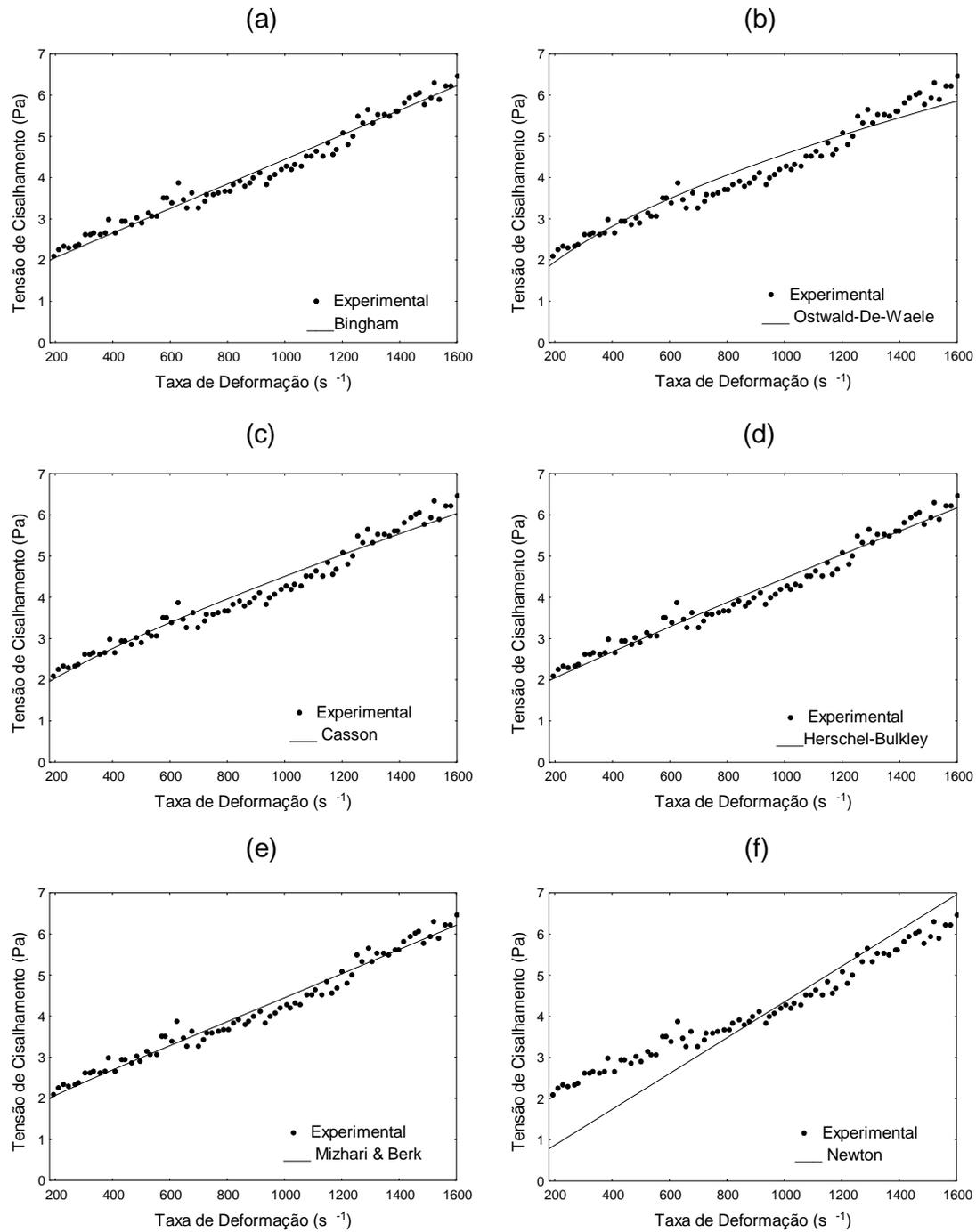


Figura 4.2.3 – Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Ostwald-De-Waele, (c) Casson, (d) Herschel-Bulkley, (e) Mizhari-Berk e (f) Newton para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o suco natural pasteurizado a 8 °C.

Essa mesma análise, feita para o suco natural, mostra um comportamento tipicamente newtoniano. Os dados experimentais ajustados, por exemplo, ao modelo de Ostwald-De-Waele, mostram que o índice de comportamento do fluido tem valor muito próximo a um, e a equação pode ser simplificada para a equação de Newton (Tabela 4.2.4).

Tabela 4.2.4 – Parâmetros reológicos para o suco de cenoura natural obtidos pelo ajuste aos modelos de Newton e Ostwald-De-Waele.

Temperatura (°C)	Modelo de Newton: $\tau = \mu(\gamma)$		Modelo de Ostwald-De-Waele: $\tau = K(\gamma)^n$		
	Parâmetros		Parâmetros		
	μ	R	k	n	R
8	0,002107	0,99007772	0,001372	1,060870	0,99079933
15	0,001779	0,98481679	0,001009	1,080389	0,98603931
25	0,001312	0,9815811	0,000515	1,132503	0,98462038
35 e 45	0,000998	0,94759711	0,000401	1,129058	0,95038861
55 a 85	0,000733	0,92386723	0,000112	1,066373	0,93357406

Essa diferença de comportamento pode ser justificada pela grande variação observada para os valores de viscosidade dos sucos, que sofreu grande aumento após a pasteurização, como mostra a Tabela 4.2.2. A Figura 4.2.4 ilustra a diferença entre os comportamentos dos sucos natural e pasteurizado na temperatura de 85 °C, onde nota-se uma relação linear entre a viscosidade e a taxa de deformação para o suco de cenoura natural.

Lombraña e Dias (1985) relatam as modificações no comportamento reológico em suco de cenoura armazenado por 1, 5, 9 e 14 dias e nas temperaturas de -20, -5, 6 e 20 °C, sendo que nas análises reológicas o suco foi centrifugado para remoção dos sólidos insolúveis. Os autores observaram um comportamento pseudoplástico na porção solúvel do suco de cenoura cru em todas as condições de estocagem. Eles estudaram comportamento reológico de suco de cenoura puro.

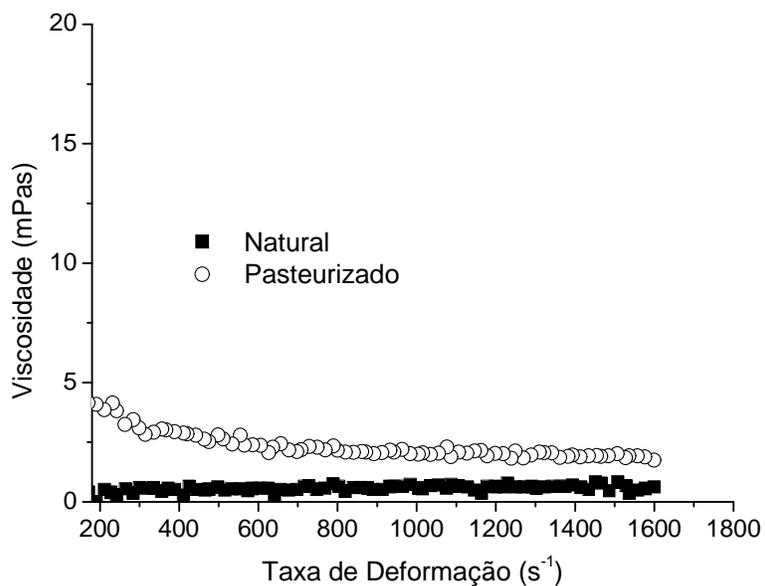


Figura 4.2.4 – Viscosidade em função da taxa de deformação para a comparação entre os tratamentos do suco de cenoura natural e pasteurizado a 85 °C.

Branco e Gasparetto (2003) aplicaram a metodologia da superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura, nas temperaturas de 10 e 60 °C. Os dados foram ajustados ao modelo de Ostwald-De-Waele. Todas as formulações estudadas, independente da temperatura, apresentaram comportamento pseudoplástico. Dando continuidade a esse trabalho, em 2005 esses autores estudaram o comportamento da mistura a 60 °C utilizando o modelo de Casson. Os parâmetros reológicos tensão inicial e viscosidade plástica aumentaram com a fração de manga e reduziram com o aumento da fração de suco de laranja e de cenoura.

Analisando as diferenças entre as viscosidades do suco natural e pasteurizado, acredita-se que os maiores valores encontrados para a viscosidade após a pasteurização se devam ao “inchamento” das partículas e penetração de água entre as cadeias da celulose com o aquecimento

(CHEFTEL & CHEFTEL, 1992). Além disso, Yeom et al. (2000) analisando o tamanho da partícula de suco de laranja, observaram que após a pasteurização com a técnica PEF, o suco não mostrou diferença significativa comparado ao suco não-pasteurizado, e que apresentou um tamanho de partícula maior quando pasteurizado pela técnica convencional. Isto indica um possível efeito da pasteurização no aumento do tamanho da partícula. Os autores observaram também que o material coloidal é usualmente coagulado pelo aquecimento, devido ao aumento da partícula.

Outro aspecto importante a ser analisado, é a diminuição da viscosidade conforme aumento da temperatura e da taxa de deformação. Podemos observar que, tanto para o suco natural quanto para o pasteurizado, de modo geral, ocorre uma diminuição da viscosidade em função do aumento da temperatura com taxas de deformação crescentes.

De acordo com Hassan e Hobani (1998), com o aumento da temperatura, a energia térmica e as distâncias moleculares aumentam devido à redução das forças intermoleculares. Associado ao aumento da temperatura, temos um aumento na tensão de cisalhamento, o que faz com que as partículas se reorganizem em direções paralelas, ocorrendo a quebra em partículas menores. As mesmas podem escoar mais facilmente, como um resultado da diminuição da interação partícula-partícula, a qual resulta na diminuição da viscosidade.

4.2.3 Efeito da temperatura nos parâmetros reológicos

Os resultados do ajuste à equação de Arrhenius aos dados de viscosidade são mostrados na Tabela 4.2.5, cujos valores dos coeficientes de determinação são bastante satisfatórios. A energia de ativação, E_a , não mostrou diferença estatística significativa entre os dados, de acordo com o teste de Duncan a 5 % de significância. Esse resultado pode ser explicado pela grande variabilidade dos desvios, principalmente para o suco pasteurizado,

fazendo com que a análise estatística não apresente diferença entre os resultados.

Tabela 4.2.5 - Parâmetros de Arrhenius para os sucos de cenoura natural e pasteurizado.

Parâmetro	Natural	Pasteurizado
E_a (kcal mol ⁻¹)	3,66 ± 0,18 ^a	3,07 ± 0,39 ^a
η_0 (Pa s)	2,87.10 ⁻³ ± 6,90.10 ⁻⁴	2,14.10 ⁻² ± 1,07.10 ⁻²
R	0,9885	0,9325

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

A equação do tipo Arrhenius indica a tendência geral observada de uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura. De acordo com Da Silva et al. (2005), de modo geral, quanto maior for a energia de ativação, maior será o efeito da temperatura sobre a viscosidade. Assim, este resultado concorda com aqueles obtidos para a viscosidade aparente, onde esta não mostra diferença significativa com o aumento de temperatura a partir de 45 °C para a polpa natural e a partir de 25 °C para a polpa pasteurizada.

4.2.4 Conclusão

O suco de cenoura natural mostrou ser adequadamente descrito pelo modelo Newtoniano, enquanto que o suco pasteurizado apresentou um comportamento pseudoplástico. Esses resultados estão intrinsecamente relacionados com os valores da viscosidade, que se mostraram maiores no suco pasteurizado. De acordo com as análises estatísticas, a partir de 35 e 55 °C, as viscosidades dos sucos pasteurizado e natural, respectivamente, não apresentam diferença significativa em temperaturas até 85 °C.

4.3 MODELAGEM REOLÓGICA DOS SUCOS DE CENOURA TRATADO ENZIMATICAMENTE E PASTEURIZADO

4.3.1 Caracterização físico-química

Na Tabela 4.3.1 encontram-se as médias e desvios padrão das propriedades físico-químicas para os sucos de cenoura natural, tratado com enzima e pasteurizado. Os resultados de cada parâmetro foram analisados estatisticamente através do teste de Duncan a um nível de 5 % de significância. Avaliando o efeito do tratamento enzimático sobre o suco de cenoura, observa-se uma redução nos valores de pH, densidade, proteínas, pectato e açúcares totais, quando comparados ao suco natural. Em contrapartida, ocorre aumento na acidez, teor de cinzas, açúcares redutores e sólidos solúveis. O teor de fibras e o os sólidos totais não apresentaram diferença significativa dos demais sucos estudados.

A diminuição de pH e aumento da acidez titulável nas amostras com enzima pode ser justificada, uma vez que o tratamento enzimático aumenta o conteúdo de ácido galacturônico do suco. Nesse processo protopectina e pectina são degradadas em ácido galacturônico, aumentando o conteúdo de ácido urônico e metanol e a acidez total do produto. Durante a mistura enzimática, pectina com alto e baixo grau de esterificação são despolimerizadas, e celulose, hemicelulose, amido e proteína são também parcialmente hidrolisados (DEMIR et al., 2004). Um aumento na acidez de suco tratado foi também observado por esses autores, apesar de não observarem uma variação no pH como visto em nosso trabalho. Os autores acreditam que alguns componentes do suco de cenoura funcionaram como uma solução tampão, o que justificaria a ausência de mudança no pH em seus resultados.

Tabela 4.3.1 – Médias e desvios padrão dos parâmetros físico-químicos para os sucos de cenoura natural, tratado com enzima e pasteurizado.

Parâmetros	Natural	Tratado com Enzima	Tratado com Enzima e Pasteurizado
pH	6,23 ± 0,01 ^a	6,13 ± 0,03 ^b	5,54 ± 0,01 ^c
Acidez Titulável (ácido málico/100g)	0,14 ± 0,01 ^a	0,15 ± 0,01 ^{a, b}	0,17 ± 0,01 ^b
Cinzas (%)	0,59 ± 0,01 ^a	0,94 ± 0,06 ^b	0,96 ± 0,02 ^b
Açúcares Redutores (g/100 mL)	2,44 ± 0,05 ^a	2,62 ± 0,09 ^b	2,56 ± 0,03 ^b
Açúcares Totais (g/100 mL)	5,47 ± 0,11 ^a	5,18 ± 0,17 ^b	6,05 ± 0,22 ^c
Sólidos Solúveis (°Brix)	7,57 ± 0,06 ^a	8,37 ± 0,06 ^b	8,42 ± 0,04 ^b
Sólidos Totais (%)	8,94 ± 0,39 ^a	9,16 ± 0,12 ^a	8,98 ± 0,10 ^a
Densidade (g.cm ⁻³)	1,035 ± 0,00 ^a	1,033 ± 0,00 ^b	1,032 ± 0,01 ^c
Pectato Cálcio (%)	0,15 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^b	0,11 ± 0,02 ^b
Proteínas (g/100 mL)	0,36 ± 0,06 ^a	0,15 ± 0,03 ^b	0,08 ± 0,01 ^c
Fibras Totais (%)	0,47 ± 0,12 ^a	0,41 ± 0,04 ^a	0,40 ± 0,02 ^a

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

Um conteúdo de cinzas relativamente maior para o suco com enzima é também explicado por Demir et al. (2004), que observou estes mesmos dados em seus resultados. O grupo, porém, detectou as quantidades de minerais dos sucos com e sem o tratamento enzimático, confirmando o acréscimo na quantidade de Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, K⁺ e Na⁺ no suco de cenoura. Acredita-se que os minerais do material cru passam para o suco em quantidades maiores após o rompimento do tecido dos vegetais com a mistura enzimática, levando ao aumento do conteúdo de cinzas das amostras tratadas com enzima.

Um acréscimo considerável nos sólidos solúveis também pode ser justificado devido ao tratamento enzimático, provavelmente devido à ação

hidrolítica das enzimas pectinolíticas nas ligações $\alpha(1\rightarrow4)$, que aumenta a quantidade de sólidos solúveis em solução. Tal efeito foi igualmente verificado por Brasil et al. (1995) na extração e clarificação de goiaba com o uso de 600 ppm de enzima a 45 °C, durante 120 minutos. Esse grupo também observou aumento no conteúdo de açúcares redutores após tratamento com enzima, como encontrado em nosso trabalho.

Besuzov et al. (1989) obtiveram um aumento de 20 % no teor de açúcares redutores utilizando uma combinação de enzimas pectinolíticas e celulolíticas para clarificar suco de maçã. A referida hidrólise enzimática aumentou os níveis de galactose, arabinose e xilose no suco clarificado.

A redução no conteúdo de proteínas torna-se maior quanto maior a temperatura aplicada ao suco. Com o tratamento enzimático, na temperatura de 50-55 °C, observa-se uma redução de 0,36 para 0,15 g/100 mL, enquanto que com a pasteurização ocorre diminuição para 0,08 g/100 mL. Este efeito pode ser devido à ocorrência de reações paralelas, como reações de Maillard. Este tipo de reação pode causar, entre outros, a redução no conteúdo de proteínas e no valor do pH. Reiter et al. (2003) observaram que a redução no pH do suco de cenoura resulta em uma coagulação das partículas do suco, a qual foi justificada pela presença de proteínas ácido-coaguláveis. Além disso, os autores atribuem também às proteínas termo-coaguláveis, a responsabilidade de aumentar a sedimentação do suco após tratamento térmico.

Gomes et al. (2007), explicam que a proteína em sua forma nativa é mantida por um balanço de forças não covalentes, como pontes de hidrogênio, pareamento de íons, interações hidrofóbicas e forças de van der Waals. Com o aumento da temperatura, essas interações são rompidas e a proteína se desdobra. As proteínas desenroladas formam estruturas dispersas que podem se agregar. Essa agregação ocorre quando resíduos hidrofóbicos, que normalmente ficam no interior da molécula nativa e são expostos ao solvente, em consequência do desenrolamento, interagem com outros resíduos hidrofóbicos de outras cadeias desenroladas. Esses agregados precipitam, caracterizando a enzima desnaturada.

Em nosso trabalho, após a centrifugação dos sucos natural, enzimático e pasteurizado, as massas de sedimento obtidas foram de, respectivamente, 0,3103 g, 0,5521 g e 1,1562 g. Esses resultados confirmam a hipótese de que após a pasteurização ocorre um aumento na sedimentação, atribuída, além de outros, à precipitação das proteínas.

A exposição de alguns resíduos mais susceptíveis a modificações químicas, decorrente do desenrolamento da molécula de proteína, também pode acelerar outras reações envolvendo outros resíduos de aminoácidos, como a reação da Lisina com açúcar redutor, que é também uma típica reação de Maillard (GOMES et al., 2007). Nossos resultados mostram que, após a pasteurização do suco, ocorreu um decréscimo no conteúdo deste açúcar, e que apesar de não ser significativa, esta pode ser uma possível explicação para sua redução.

A densidade dos sucos estudados também diminui significativamente após cada tratamento. Costa et al. (2006), avaliaram as características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona e observaram que a densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura. Segundo os autores, o comportamento decrescente obtido com o aumento da temperatura é típico de alguns fluidos newtonianos. Conforme Castro (1999), comportamento semelhante também foi obtido quando se estudou a densidade do azeite de babaçu.

Após a pasteurização do suco tratado com enzima, as caracterizações físico-químicas não são grandemente afetadas. Diferenças estatísticas significativas são observadas apenas para pH e açúcares totais, além da densidade e proteínas. Estes resultados podem ser explicados pelos mesmos motivos discutidos anteriormente.

4.3.2 Caracterização reológica

As Figuras 4.3.1 a 4.3.3 apresentam os gráficos de viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura nas etapas de processamento natural, tratado com enzima e pasteurizado, respectivamente, nas temperaturas de 8 a 85 °C. Foram levadas em consideração somente as viscosidades obtidas a taxas de cisalhamento acima de 180 s⁻¹, devido à instabilidade do equipamento nas medidas iniciais. Como podemos observar nos gráficos, existem classes de temperaturas onde ocorre a sobreposição dos dados. Desse modo, o teste de Duncan foi aplicado para as viscosidades nas diferentes temperaturas, para verificar se o efeito da temperatura sobre a viscosidade era estatisticamente significativo. O resultado desse teste é apresentado na Tabela 4.3.2.

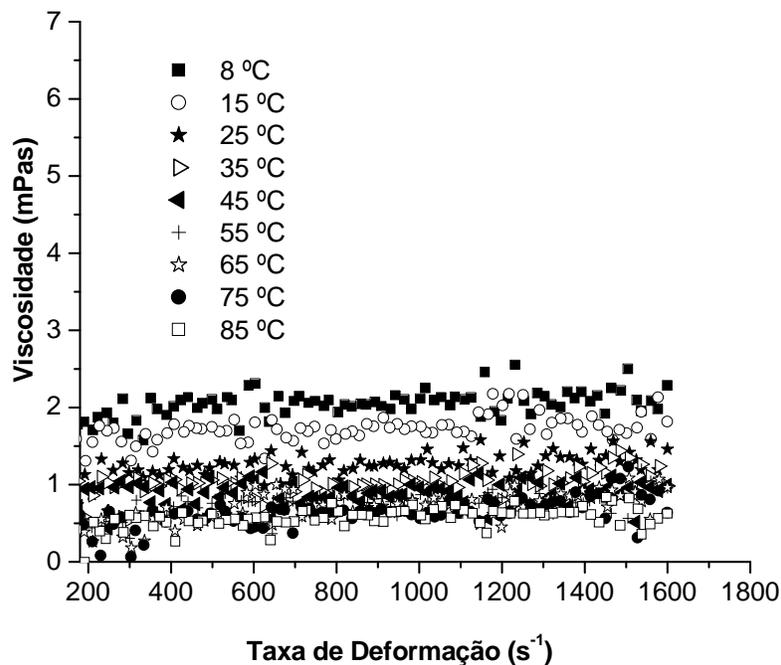


Figura 4.3.1 – Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura natural nas temperaturas estudadas.

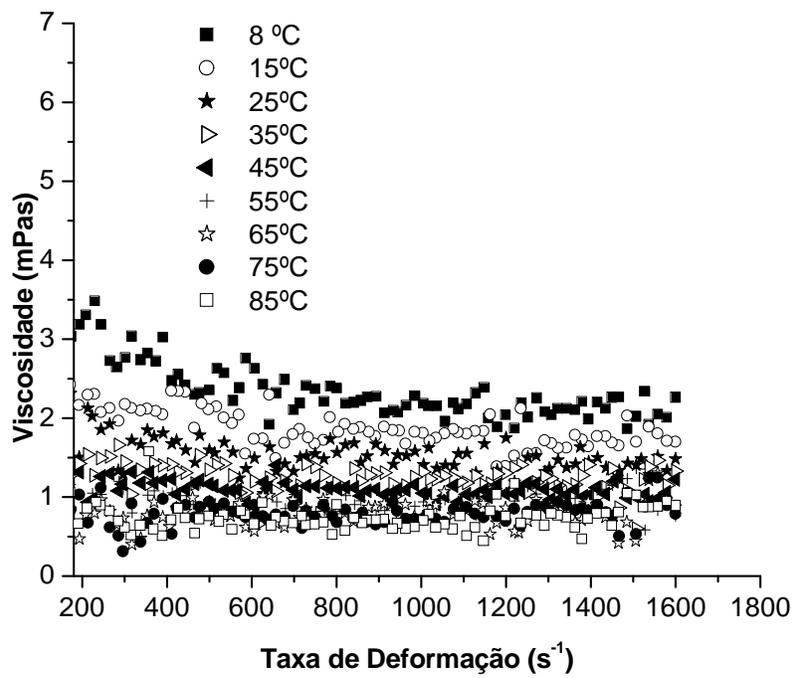


Figura 4.3.2 – Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura tratado enzimaticamente nas temperaturas estudadas.

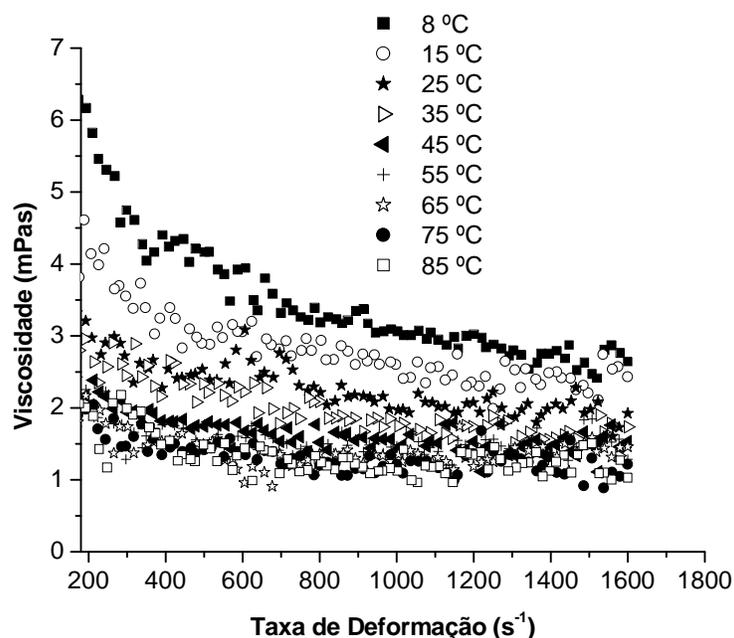


Figura 4.3.3 – Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de cenoura enzimático pasteurizado em todas as temperaturas estudadas.

Tabela 4.3.2 – Resultados do teste de Duncan para a viscosidade em função da temperatura, para os sucos de cenoura natural, tratado com enzima e pasteurizado.

Temperatura (°C)	Viscosidade (mPas)		
	Natural	Enzimática	Enzimática Pasteurizada
8	2,052 ± 0,174 ^a	2,343 ± 0,195 ^a	3,487 ± 0,861 ^a
15	1,721 ± 0,141 ^b	1,869 ± 0,091 ^b	2,827 ± 0,600 ^{a,b}
25	1,250 ± 0,072 ^c	1,525 ± 0,193 ^c	2,279 ± 0,725 ^{a,b,d}
35	1,017 ± 0,043 ^d	1,243 ± 0,110 ^d	1,976 ± 0,607 ^{b,d}
45	0,903 ± 0,026 ^{d,e}	1,099 ± 0,050 ^{d,e}	1,652 ± 0,451 ^{b,d}
55	0,745 ± 0,037 ^{e,f}	0,948 ± 0,042 ^{e,f}	1,552 ± 0,547 ^{b,d}
65	0,702 ± 0,084 ^{e,f}	0,801 ± 0,037 ^f	1,396 ± 0,451 ^{b,d}
75	0,638 ± 0,028 ^f	0,799 ± 0,030 ^{e,f}	1,332 ± 0,478 ^{c,d}
85	0,573 ± 0,027 ^f	0,746 ± 0,191 ^f	1,336 ± 0,341 ^{c,d}

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

De acordo com o teste de Duncan, não existe diferença significativa entre as temperaturas de 35 e 45 °C e de 55 a 85 °C, tanto para o suco natural como para o tratado com enzima. Para o suco tratado enzimaticamente e pasteurizado, o teste mostra que existem apenas duas classes de temperaturas significativamente diferentes: 8 e 15 °C que diferem da classe de 25 a 85 °C. Com base nesses resultados, os dados reológicos obtidos para cada tipo de suco foram ajustados aos modelos de Bingham, Casson, Herschel-Bulkley, Newton, Mizhari & Berk e Ostwald-De-Waele, para a caracterização do comportamento de cada fluido.

Nas Tabelas 4.3.3 a 4.3.5 temos os resultados dos parâmetros reológicos após ajuste aos modelos para os sucos de cenoura natural, tratado com enzima e pasteurizado, respectivamente.

Tabela 4.3.3 – Parâmetros reológicos para o suco de cenoura natural obtidos pelo ajuste aos modelos de Newton e Ostwald-De-Waele.

Temperatura (°C)	Modelo de Newton: $\tau = \mu(\gamma)$		Modelo de Ostwald-De-Waele: $\tau = K(\gamma)^n$		
	Parâmetros		Parâmetros		
	μ	R	k	n	R
8	0,002107	0,99007772	0,001372	1,060870	0,99079933
15	0,001779	0,98481679	0,001009	1,080389	0,98603931
25	0,001312	0,9815811	0,000515	1,132503	0,98462038
35 e 45	0,000998	0,94759711	0,000401	1,129058	0,95038861
55 a 85	0,000733	0,92386723	0,000112	1,066373	0,93357406

Após o ajuste a todos os modelos reológicos, observou-se que o suco natural apresenta um comportamento tipicamente newtoniano, uma vez que os resultados do índice de comportamento obtidos do ajuste ao modelo de Power-Law são próximos da unidade. Por essa razão, os resultados encontrados para os demais ajustes não são apresentados. Os valores do coeficiente de determinação são todos maiores que 0,92.

De acordo com a Tabela 4.3.4, o suco tratado com enzima também pode ser satisfatoriamente ajustado a todos os modelos, uma vez que os valores do coeficiente de correlação estão na mesma faixa de valores que para o caso anterior. Observa-se que com o aumento da temperatura e conseqüente diminuição da viscosidade, os valores do índice de comportamento do suco se tornam cada vez mais próximos da unidade. Isto indica que em temperaturas mais baixas, o suco mostra certa tendência ao comportamento pseudoplástico, e que com o aumento da temperatura o suco vai se comportando cada vez mais como um fluido newtoniano.

O suco pasteurizado, que apresenta maiores valores de viscosidade, pode ser classificado como um fluido pseudoplástico, mas a pseudoplasticidade também diminui com o aumento da temperatura. Nesta etapa de processamento, pode-se observar que os menores valores do coeficiente de correlação ocorrem com o ajuste ao modelo de Newton, e que os demais modelos se ajustam bem aos dados reológicos.

As Figura 4.3.4 e 4.3.5 ilustram a adequação dos diferentes modelos aos resultados experimentais para os sucos de cenoura tratado enzimaticamente e pasteurizado, respectivamente, na temperatura de 8 °C. As demais temperaturas mostraram comportamentos similares, como pode ser previsto pelos valores dos coeficientes de determinação, R.

Tabela 4.3.4 – Parâmetros reológicos para o suco tratado enzimaticamente, obtidos através do ajuste aos diferentes modelos.

		Modelo de Newton:			Modelo de Ostwald-De-Waele:		
		$\tau = \mu(\gamma)$			$\tau = K(\gamma)^n$		
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros		
(°C)		μ	R		k	n	R
8		0,002165	0,97834053		0,007451	0,824351	0,98733761
15		0,001759	0,97469118		0,004840	0,856203	0,98032144
25		0,001451	0,97562342		0,003355	0,880947	0,97935854
35 e 45		0,001140	0,96385676		0,001646	0,947794	0,96447529
55 a 85		0,000840	0,92169882		0,000390	1,008699	0,92363197

		Modelo de Bingham:			Modelo de Mizhari & Berk:			
		$\tau = \tau_o + \eta_\infty \gamma$			$\tau^{1/2} = K_{OM} + K_M \gamma^{n_M}$			
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros			
(°C)		τ_o	η_∞	R	k_{om}	k_m	n_m	R
8		0,263468	0,001919	0,98938334	0,421425	0,015057	0,615000	0,98969085
15		0,165459	0,001604	0,98084926	0,265429	0,022933	0,555758	0,98117098
25		0,122905	0,001336	0,98051787	0,263077	0,016427	0,586366	0,98039234
35 e 45		0,039274	0,001103	0,96457698	0,108537	0,023638	0,736174	0,96463643
55 a 85		-0,01855	0,000857	0,92195304	0,251405	0,002368	0,981952	0,92599519

		Modelo de Casson:			Modelo de Herschel-Bulkley:			
		$\tau^{1/2} = K_{oc} + K_c \gamma^{1/2}$			$\tau = \tau_o + K(\gamma)^n$			
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros			
(°C)		k_{oc}	k_c	R	τ_o	k	n	R
8		0,238495	0,039360	0,98894727	0,244063	0,002218	0,980749	0,98940431
15		0,172245	0,036767	0,98101062	0,118449	0,002408	0,946216	0,98101854
25		0,134253	0,034062	0,98002546	0,119864	0,001381	0,995605	0,98051903
35 e 45		0,051777	0,032205	0,96458332	0,030870	0,001231	0,985444	0,96458905
55 a 85		-0,06248	0,030854	0,9227512	0,081835	0,000098	1,091077	0,92531811

Tabela 4.3.5 – Parâmetros reológicos para o suco de cenoura tratado enzimaticamente e pasteurizado obtidos através dos diferentes modelos reológicos.

		Modelo de Newton: $\tau = \mu(\gamma)$			Modelo de Ostwald-De-Waele: $\tau = K(\gamma)^n$			
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros			
(°C)		μ	R		k	n	R	
8 e 15		0,002741	0,92970296		0,025847	0,680647	0,97058018	
25 a 85		0,001518	0,8974112		0,005075	0,828458	0,90515488	
		Modelo de Bingham: $\tau = \tau_o + \eta_\infty \gamma$			Modelo de Mizhari & Berk: $\tau^{1/2} = K_{0M} + K_M \gamma^{n_M}$			
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros			
(°C)		τ_o	η_∞	R	k_{om}	k_m	n_m	R
8 e 15		0,561571	0,002215	0,96705396	0,336515	0,062723	0,443696	0,9713161
25 a 85		0,173476	0,001356	0,90619	0,310295	0,016410	0,583883	0,90666537
		Modelo de Casson: $\tau^{1/2} = K_{OC} + K_C \gamma^{1/2}$			Modelo de Herschel-Bulkley: $\tau = \tau_o + K(\gamma)^n$			
Temperatura		Parâmetros			Parâmetros			
(°C)		k_{oc}	k_c	R	τ_o	k	n	R
8 e 15		0,454222	0,038669	0,97109316	0,191398	0,014462	0,753858	0,9712032
25 a 85		0,191815	0,033195	0,90630539	0,137717	0,001958	0,851264	0,90631291

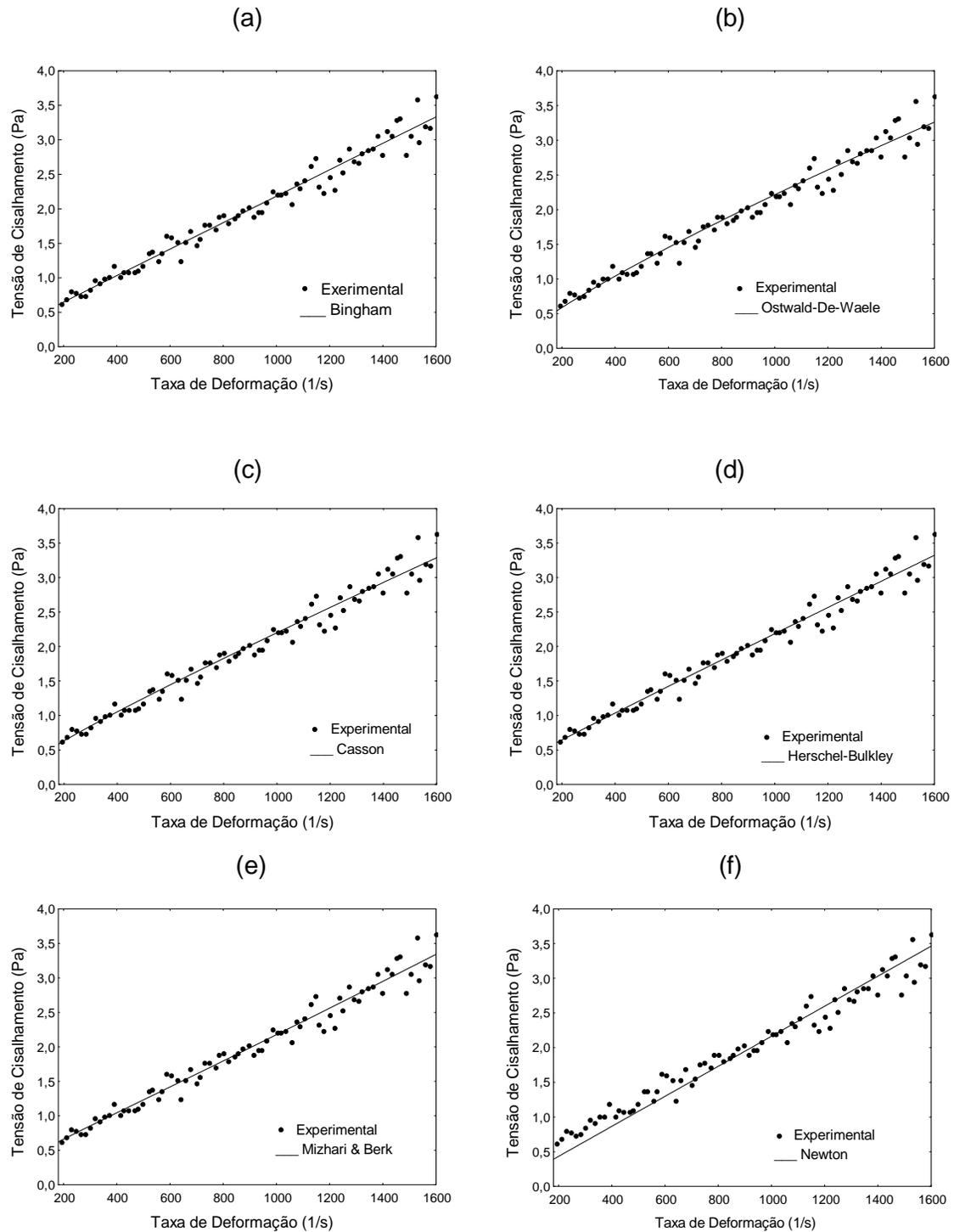


Figura 4.3.4 – Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Ostwald-De-Waele, (c) Casson, (d) Herschel-Bulkley, (e) Mizhari-Berk e (f) Newton para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o suco tratado enzimaticamente a 8 °C.

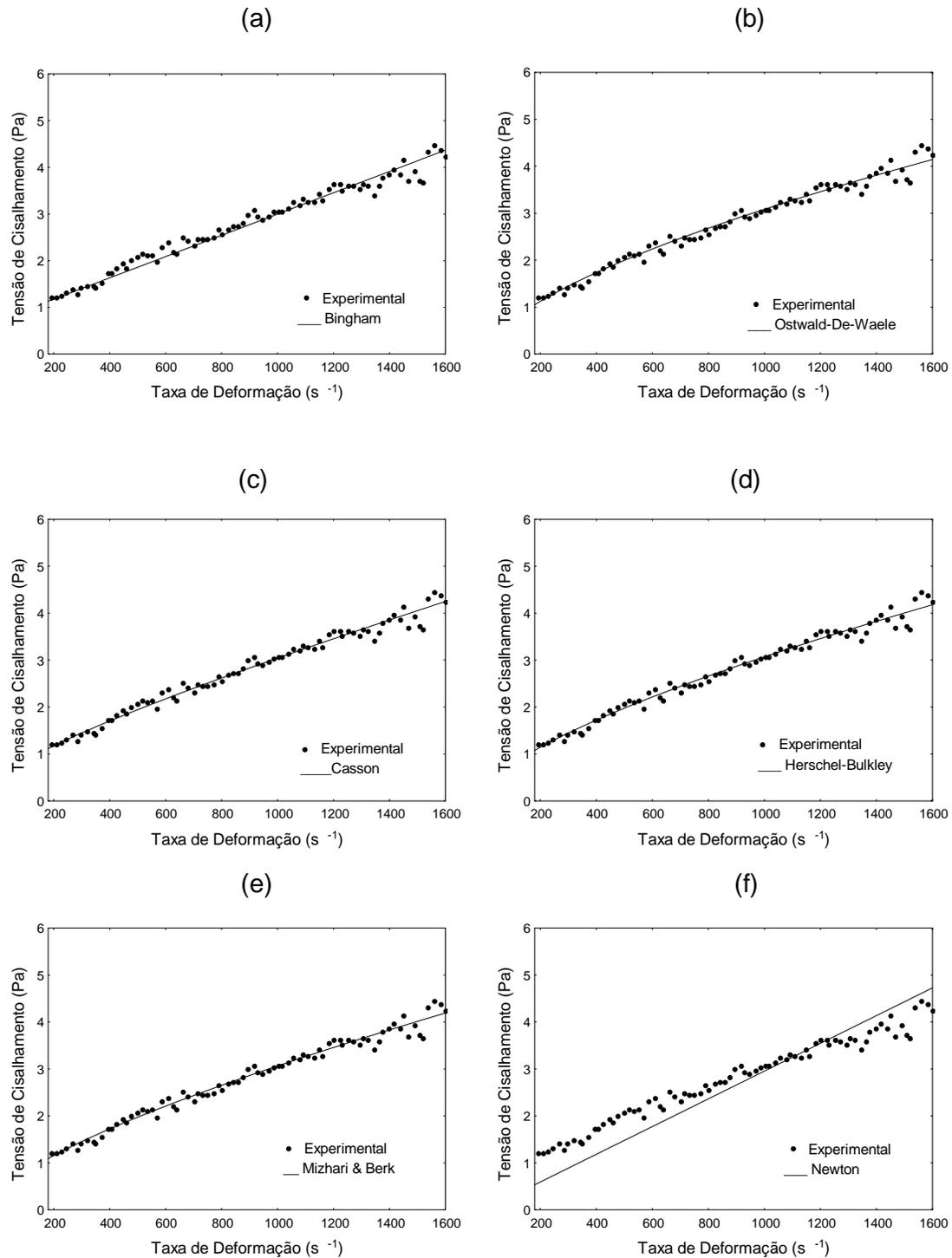


Figura 4.3.5 – Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Ostwald-De-Waele, (c) Casson, (d) Herschel-Bulkley, (e) Mizhari-Berk e (f) Newton para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o suco tratado enzimaticamente e pasteurizado a 8 °C

Analisando o efeito do tratamento enzimático e da pasteurização sobre a viscosidade do suco, pode-se observar que o suco natural apresentou um menor valor de viscosidade, comparado aos sucos tratados (Tabela 4.3.2). Esse comportamento pode ser verificado na Figura 4.3.6, que mostra o gráfico de viscosidade em função da taxa de deformação para os sucos natural, tratado com enzima e pasteurizado, na temperatura de 55 °C.

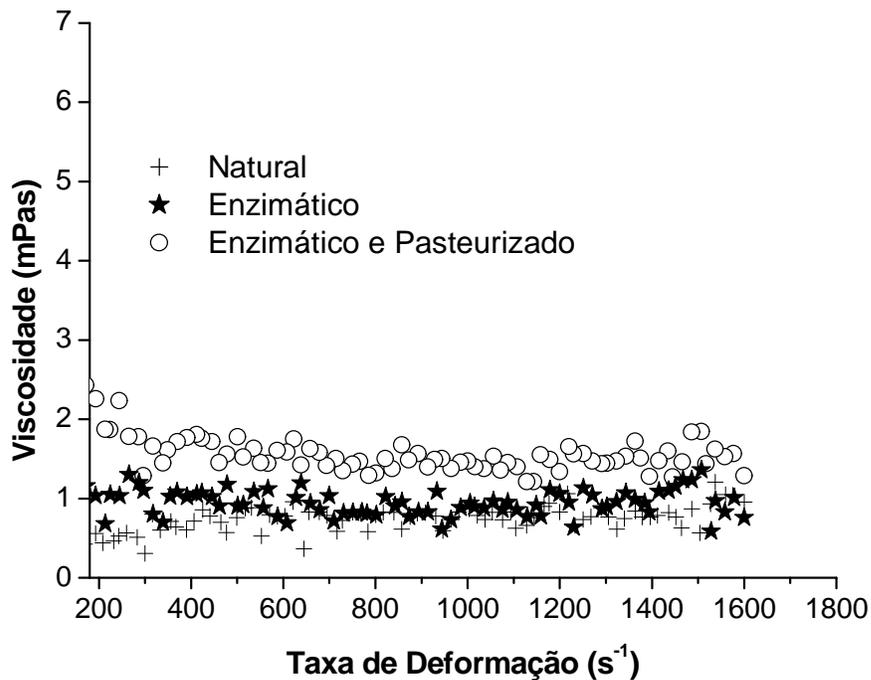


Figura 4.3.6 – Viscosidade em função da taxa de deformação para a comparação entre os tratamentos do suco de cenoura natural, enzimático e pasteurizado a 55 °C.

O aumento de viscosidade do suco após a pasteurização normalmente é observado, como relatam Brasil et al. (1995), que verificaram um pequeno acréscimo de viscosidade na fase final de processamento de suco de goiaba (aquecimento do suco a 95 °C por 2 minutos), após tratamento enzimático. Segundo os autores, esse aumento deve-se a uma provável gelatinização de

quantidades traços de amido, por ação da temperatura. Vendrúsculo (2005) estudando suco de carambola, também verificou tal efeito após a pasteurização de suco tratado com enzima.

De acordo com Zhang et al. (2001) e You et al. (2002), o aquecimento contínuo do grânulo de amido em excesso de água, além de causar a perda de cristalinidade, também resulta no inchamento do grão e solubilização parcial dos polímeros com aumento de viscosidade, gerando uma pasta. A gelatinização e a formação da pasta ocorrem porque, como a temperatura da suspensão amido-água aumenta, as moléculas no grânulo vibram e giram tão violentamente que as ligações de hidrogênio intermoleculares são quebradas e substituídas por ligações de hidrogênio da molécula de água, produzindo hidratação.

Por outro lado, a maioria dos trabalhos relata relativa diminuição da viscosidade após o tratamento enzimático aplicado ao suco, o que ocorre devido as reações de hidrólise causada pela ação das enzimas. Imungi et al. (1980) e Brasil et al. (1995), estudando suco de goiaba e Matta (1999) e Balisch et al. (2002), estudando suco de acerola, observaram redução na viscosidade de sucos após tratamento enzimático. Vendrúsculo (2005), também observou uma redução na viscosidade de suco de carambola, que passou de 1,84 mPas para 1,22 mPas, após tratamento enzimático com enzima Pectinex Ultra SP-L.

De acordo com Forgy e Ward (1972), citados por Brasil et al. (1995), a viscosidade depende do grau de polimerização e esterificação das substâncias pécicas, além do pH, de compostos eletrolíticos e da concentração do meio de suspensão. Balisch et al. (2002) compararam o efeito do tratamento enzimático de duas combinações de enzimas, a Pectinex Ultra SP-L e Citrozym Ultra L, em suco de acerola. Segundo os autores, melhores reduções, principalmente na viscosidade, foram encontradas para a mistura Citrozym Ultra L, que possui atividade pectinolítica, hemicelulolítica e celulolítica, enquanto que a Pectinex possui somente atividade pectinolítica e hemicelulolítica. Os pesquisadores justificam a melhor atuação da mistura Citrozym sobre a acerola, pelo fato da mesma conter 1,86 % de fibras, que são compostas principalmente de

celuloses, e que sofrem a ação das enzimas que as hidrolizam, afetando assim a viscosidade do suco.

Em nosso trabalho, podemos notar que apesar da diminuição, não foi observada diferença estatisticamente significativa para os resultados de fibras após tratamento enzimático, o que seria uma possível explicação da não redução da viscosidade após aplicação da enzima.

4.3.3 Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos

A variação da viscosidade com a temperatura pode ser representada por uma equação análoga à de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.3.1)$$

onde η é a viscosidade (Pa s), η_0 uma constante empírica (Pa s), E_a a energia de ativação (kcal mol⁻¹), R a constante dos gases e T a temperatura absoluta (K).

A Tabela 4.3.6 traz os parâmetros dessa equação para os sucos de cenoura natural, tratado com enzima e tratado com enzima-pasteurizado. Como se pode observar, os valores do coeficiente de correlação são elevados. O suco pasteurizado apresenta o menor valor de energia de ativação, ao contrário do suco natural.

Tabela 4.3.6 – Parâmetros de Arrhenius para os sucos natural, enzimático e enzimático pasteurizado.

Tipo de Suco	Parâmetros		
	E_a (kcal mol ⁻¹)	η_0 (Pa s)	R
Natural	3,66 ± 0,18 ^a	2,87.10 ⁻³ ± 6,90.10 ⁻⁴	0,9885
Enzimático	3,29 ± 0,11 ^{a,b}	6,24.10 ⁻³ ± 1,26.10 ⁻³	0,9761
Enzimático-pasteurizado	2,90 ± 0,32 ^b	2,11.10 ⁻² ± 1,54.10 ⁻²	0,9767

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

Vitali & Rao (1974) analisaram os valores de Energia de Ativação para suco concentrado de maracujá na faixa de 15,6 a 33,4 °Brix e temperaturas entre 30 e 50 °C. Os autores observaram que a E_a depende tanto da concentração, como da taxa de deformação, e que seu valor aumenta com o aumento do valor do índice de comportamento do fluido n . Esse resultado concorda com o obtido em nosso trabalho, já que os menores valores de n são obtidos para o suco pasteurizado, onde se observa também a menor Energia de Ativação.

4.3.4 Conclusão

Ocorreram modificações estatisticamente significativas entre os diferentes tipos de tratamento aplicados aos sucos de cenoura para todas as propriedades físico-químicas estudadas, exceto para os resultados de sólidos totais e fibras. Estes resultados são atribuídos principalmente aos efeitos do tratamento enzimático e aquecimento do suco. O modelo de Newton descreveu adequadamente o comportamento reológico dos sucos de cenoura natural e tratado com enzima. O suco com enzima-pasteurizado ajustou-se bem a todos os modelos, mas com valores mais baixos do coeficiente de determinação para o caso do modelo de Newton, e apresentando, conseqüentemente, um comportamento pseudoplástico. Os valores de energia de ativação encontrados foram de $3,66 \pm 0,18$, $3,29 \pm 0,11$ e $2,90 \pm 0,32$ kcal mol⁻¹ para os sucos de cenoura natural, tratado com enzima e pasteurizado, respectivamente, o que confirma que aumentando a pseudoplasticidade ocorre uma diminuição da energia de ativação.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MODELAGEM REOLÓGICA DO SUCO DE LARANJA E SUAS MISTURAS

4.4.1 Caracterização físico-química

A Tabela 4.4.1 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas dos sucos de laranja pasteurizado, e de cenoura tratado enzimaticamente e posteriormente pasteurizado. O suco de cenoura tratado enzimaticamente e pasteurizado foi escolhido para a mistura porque o tratamento enzimático aumenta o rendimento, e a pasteurização é um fator de fundamental importância para a conservação e industrialização de sucos, pois elimina microrganismos e aumenta a vida de prateleira. Além disso, um suco pronto é facilmente misturado a outros, podendo ser utilizado em diferentes proporções quando da formulação de um outro produto.

De acordo com a Tabela 4.4.1, os resultados de proteínas, fibras, carboidratos e sólidos totais obtidos neste trabalho, concordam com aqueles publicados pela USDA (2005) para suco de laranja. As demais propriedades determinadas não são apresentadas na referência acima citada. As informações nutricionais contidas no rótulo da embalagem do suco estudado, fornecidas pela empresa MACROVITA, também estão de acordo com os nossos resultados.

Sugai et al. (2002) fizeram uma análise físico-química e microbiológica do suco de laranja minimamente processado e armazenado em lata de alumínio. Seus resultados para acidez e pH de suco pasteurizado são menores que os encontrados neste trabalho. Os valores de sólidos totais e solúveis estão de acordo com aqueles da Tabela 4.4.1. Os teores de pectato, fibras, açúcares redutores e totais concordam com aqueles determinados por Branco e Gasparetto (2003).

Tabela 4.4.1 - Médias e desvios padrão das propriedades físico-químicas dos sucos de laranja pasteurizado e cenoura tratado com enzima e pasteurizado.

Parâmetros	Laranja	Cenoura
pH	3,23 ± 0,01	5,54 ± 0,01
Acidez Titulável (ácido málico/100g)	0,96 ± 0,01	0,17 ± 0,01
Cinzas (%)	0,51 ± 0,01	0,96 ± 0,02
Açúcares Redutores (g/100 mL)	4,53 ± 0,13	2,56 ± 0,03
Açúcares Totais (g/100 mL)	9,22 ± 0,03	6,05 ± 0,22
Sólidos solúveis (°Brix)	10,83 ± 0,06	8,42 ± 0,04
Sólidos Totais (%)	11,68 ± 0,01	8,98 ± 0,10
Densidade (g.cm ⁻³)	1,037 ± 0,01	1,032 ± 0,01
Pectato Cálcio (%)	0,23 ± 0,01	0,11 ± 0,02
Proteínas (g/100 mL)	0,67 ± 0,02	0,08 ± 0,01
Fibras Totais (%)	0,29 ± 0,04	0,40 ± 0,02

4.4.2 Caracterização reológica

4.4.2.1 Suco de laranja

A Figura 4.4.1 apresenta o gráfico de viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de laranja pasteurizado, nas temperaturas de 8 a 85 °C. Foram levadas em consideração somente as viscosidades obtidas a taxas de cisalhamento acima de 180 s⁻¹, devido à instabilidade do equipamento nas medidas iniciais.

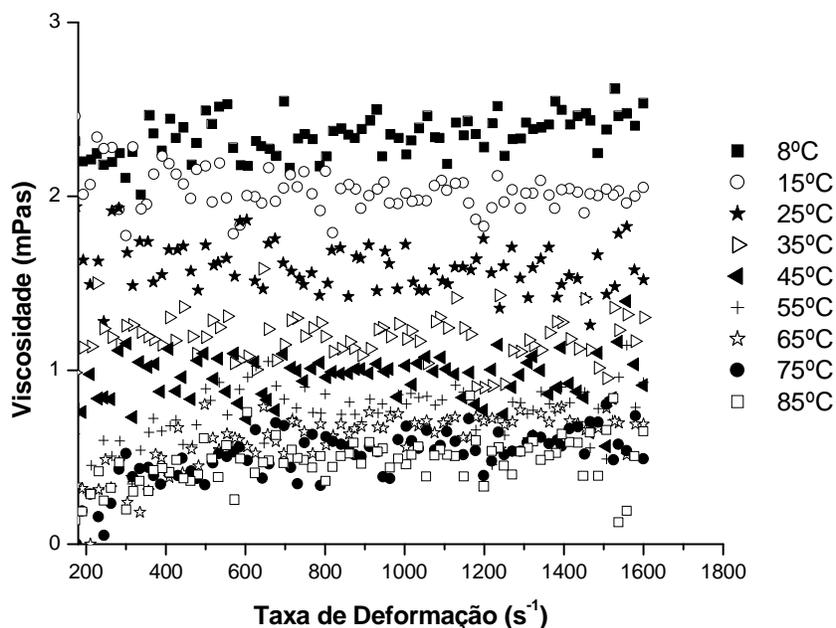


Figura 4.4.1 – Viscosidade em função da taxa de deformação para o suco de laranja pasteurizado nas temperaturas de 8 a 85 °C.

A aplicação do teste de Duncan sobre as viscosidades para as diferentes temperaturas estudadas, permite dividir o comportamento do suco de laranja em sete faixas distintas de temperatura. O teste mostra que existe diferença significativa entre as viscosidades encontradas nas temperaturas de 8, 15, 25, 35 e 45 °C, e nas faixas de 55 e 65 e 75 e 85 °C. Isto pode ser melhor visualizado na Tabela 4.4.2 onde os subscritos mostram as diferenças significativas obtidas através desse teste.

Com os resultados do teste de Duncan para as viscosidades, ajustamos os dados reológicos do suco somente para as temperaturas que apresentaram diferença estatística significativa. Na Tabela 4.4.3 temos os resultados desses parâmetros ajustados aos modelos de Casson, Bingham, Herschel-Bulkley, Newton e Ostwald-De-Waele, para o suco de laranja pasteurizado.

Nesta tabela, o índice de comportamento do fluido apresenta valores próximos à unidade nos modelos de Ostwald-De-Waele e Herschel-Bulkley, indicando comportamento newtoniano para todas as temperaturas estudadas.

O modelo de Mizhari & Berk não apresentou bons parâmetros de ajuste, e por essa razão seus resultados não constam na referida tabela. Pode-se observar que os coeficientes de determinação são semelhantes para todos os modelos ajustados.

Tabela 4.4.2 – Viscosidades em função das diferentes temperaturas para o suco de laranja pasteurizado.

Temperatura (°C)	Viscosidade (mPas)
8	2,348 ± 0,168 ^a
15	2,033 ± 0,076 ^b
25	1,596 ± 0,088 ^c
35	1,189 ± 0,150 ^d
45	0,956 ± 0,094 ^e
55	0,742 ± 0,044 ^f
65	0,602 ± 0,015 ^{f,g}
75	0,506 ± 0,056 ^g
85	0,471 ± 0,049 ^g

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

Ibarz et al. (1994) determinaram o comportamento reológico de suco de laranja despectinizado nas temperaturas de 5 – 70 °C e concentrações de 30,7 – 63,5 °Brix, utilizando um viscosímetro de cilindros concêntricos. Os resultados indicaram que o suco se comporta com um fluido de Newton. A caracterização reológica do suco de laranja natural foi também realizada por Varshney e Kumbar (1978), entre outros autores, que verificaram igual comportamento.

A Figura 4.4.2 ilustra a adequação dos diferentes modelos aos resultados experimentais para o suco de laranja pasteurizado, na temperatura de 8 °C. As demais temperaturas mostraram comportamentos similares, como

pode ser previsto pelos valores dos coeficientes de determinação, R, na Tabela 4.4.3.

Tabela 4.4.3 – Parâmetros obtidos dos ajustes aos diferentes modelos reológicos para o suco de laranja natural pasteurizado.

Temperatura (°C)	Modelo de Newton: $\tau = \mu(\gamma)$		Modelo de Ostwald-De-Waele: $\tau = K(\gamma)^n$		
	μ	R	k	n	R
8	0,002393	0,99652293	0,001564	1,060295	0,9972315
15	0,002008	0,9967598	0,002401	0,994654	0,99690442
25	0,001568	0,98642755	0,002068	0,990713	0,98677928
35	0,001182	0,97506679	0,001194	0,998572	0,97506721
45	0,000960	0,95182893	0,000994	0,995149	0,95183385
55 e 65	0,000727	0,95222846	0,000297	1,126819	0,95502908
75 e 85	0,000540	0,91813718	0,000146	1,184982	0,92344294

Temperatura (°C)	Modelo de Casson: $\tau^{1/2} = K_{OC} + K_C \gamma^{1/2}$			Modelo de Herschel-Bulkley: $\tau = \tau_0 + K(\gamma)^n$			
	k_{oc}	k_C	R	τ_0	k	n	R
8	-0,07341	0,051115	0,99711504	0,036509	0,001308	1,083637	0,99727144
15	0,039206	0,043635	0,99699166	0,084729	0,001495	1,036096	0,99720747
25	0,043376	0,038301	0,986798	0,015120	0,001868	0,993921	0,98679377
35	0,005122	0,034231	0,9750731	0,024257	0,000950	1,028341	0,97513540
45	0,004974	0,030840	0,9518361	0,013945	0,000848	1,015716	0,95186768
55 e 65	-0,10488	0,030099	0,95564819	-0,04159	0,000557	1,045177	0,95556026
75 e 85	-0,12582	0,026996	0,92401205	-0,02307	0,000241	1,119696	0,92374747

Temperatura (°C)	Modelo de Bingham: $\tau = \tau_0 + \eta_\infty \gamma$		
	τ_0	η_∞	R
8	-0,06111	0,002450	0,99688807
15	0,049430	0,001962	0,99713244
25	0,036348	0,001534	0,98675345
35	0,007552	0,001175	0,97509048
45	0,006319	0,000954	0,95185349
55 e 65	-0,059090	0,000782	0,95543875
75 e 85	-0,055770	0,000592	0,92296921

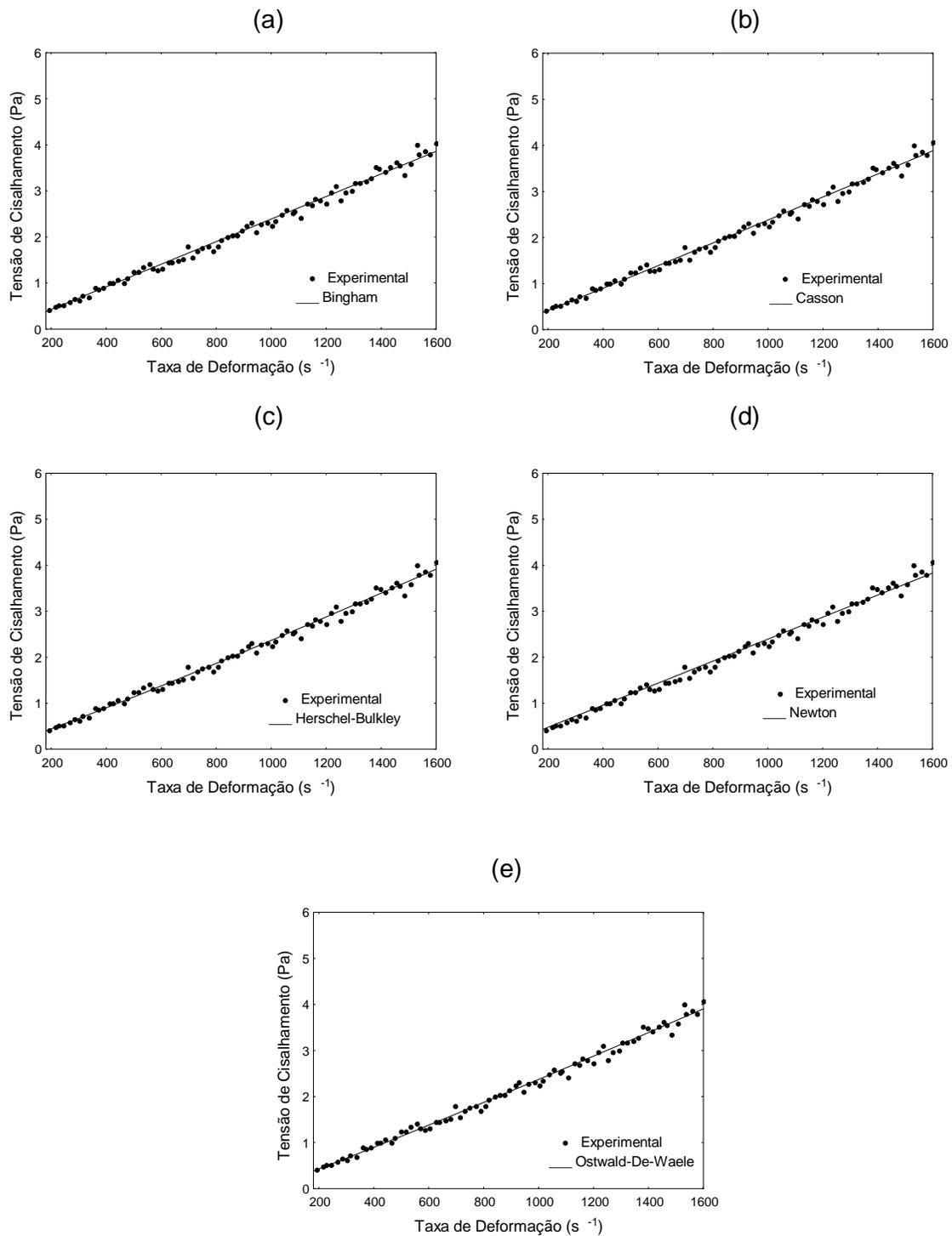


Figura 4.4.2 – Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Casson, (c) Herschel-Bulkley, (d) Newton e (e) Ostwald-De-Waele, para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o suco de laranja natural pasteurizado a 8 °C.

4.4.2.2 Misturas de sucos de cenoura e laranja

Na Tabela 4.4.4, são apresentados os resultados de viscosidade das diferentes misturas de sucos de laranja e cenoura. A tabela traz também os resultados para os sucos de laranja e cenoura puros, para comparação dos dados.

Analogamente ao que fizemos com o suco de laranja puro, o mesmo teste estatístico foi aplicado às viscosidades das diferentes misturas de sucos, permitindo que o seu comportamento pudesse ser dividido em faixas de temperaturas, para posteriormente serem ajustados aos diferentes modelos reológicos. De acordo com o teste de Duncan, podemos dividir os sucos, conforme a porcentagem de cenoura, nas seguintes faixas:

- para a mistura com 75 % cenoura, o teste mostra que de 8 a 55 °C as viscosidades são estatisticamente diferentes entre si, e que não há diferença significativa na faixa de 65 – 85 °C;
- para 50 % cenoura, as viscosidades a 8 e 15 °C são iguais e diferem da classe de 25 e 35 °C e de 45 a 85 °C;
- para a mistura com 25 % de cenoura, o teste indica que 8, 15, 25 e 35 °C apresentam diferença significativa, enquanto 45 e 55 °C são iguais, assim como 65, 75 e 85 °C.

Tais resultados podem ser observados na Tabela 4.4.4 pelas letras em sobrescrito, e nas Figuras 4.4.3, 4.4.4 e 4.4.5.

Tabela 4.4.4 – Médias e desvios das viscosidades para os sucos de cenoura e laranja e suas misturas em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Viscosidade (mPas)*				
	Cenoura	75 % #	50 %	25 %	Laranja
8	3,487 ± 0,861 ^a	2,578 ± 0,042 ^a	2,162 ± 0,372 ^a	2,292 ± 0,096 ^a	2,348 ± 0,168 ^a
15	2,827 ± 0,600 ^{a,b}	2,016 ± 0,067 ^b	2,036 ± 0,236 ^a	1,967 ± 0,047 ^b	2,033 ± 0,076 ^b
25	2,279 ± 0,725 ^{a,b,d}	1,554 ± 0,020 ^c	1,489 ± 0,265 ^b	1,677 ± 0,080 ^c	1,596 ± 0,088 ^c
35	1,976 ± 0,607 ^{b,d}	1,285 ± 0,037 ^d	1,178 ± 0,104 ^{b,c}	1,283 ± 0,205 ^d	1,189 ± 0,150 ^d
45	1,652 ± 0,451 ^{b,d}	1,098 ± 0,047 ^e	0,906 ± 0,122 ^c	0,973 ± 0,153 ^e	0,956 ± 0,094 ^e
55	1,552 ± 0,547 ^{b,d}	0,978 ± 0,078 ^f	0,742 ± 0,112 ^c	0,809 ± 0,043 ^{a,f}	0,742 ± 0,044 ^f
65	1,396 ± 0,451 ^{b,d}	0,809 ± 0,010 ^g	0,752 ± 0,038 ^c	0,705 ± 0,062 ^f	0,602 ± 0,015 ^{f,g}
75	1,332 ± 0,478 ^{c,d}	0,783 ± 0,021 ^g	0,774 ± 0,163 ^c	0,639 ± 0,025 ^f	0,506 ± 0,056 ^g
85	1,336 ± 0,341 ^{c,d}	0,821 ± 0,030 ^g	0,727 ± 0,276 ^c	0,565 ± 0,062 ^f	0,471 ± 0,049 ^g

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância. # As porcentagens referem-se à quantidade de cenoura.

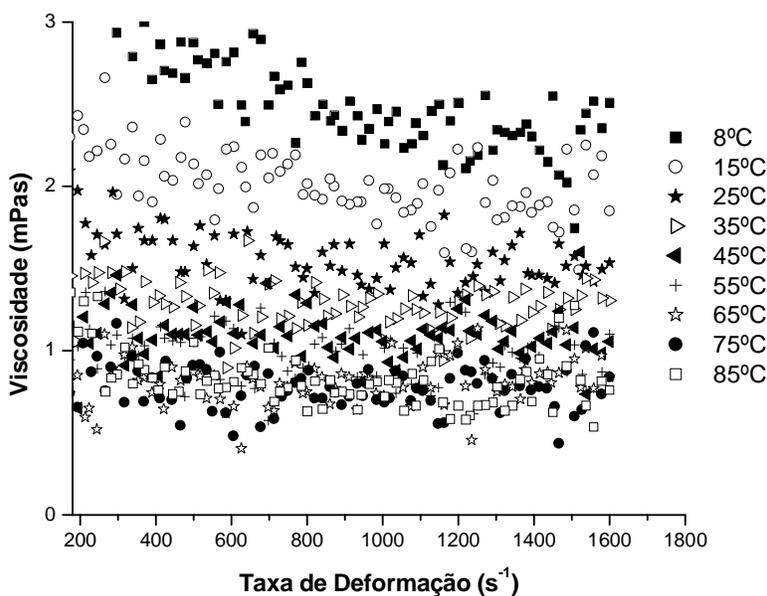


Figura 4.4.3 – Viscosidade em função da taxa de deformação para a mistura com 75 % cenoura nas temperaturas de 8 a 85 °C.

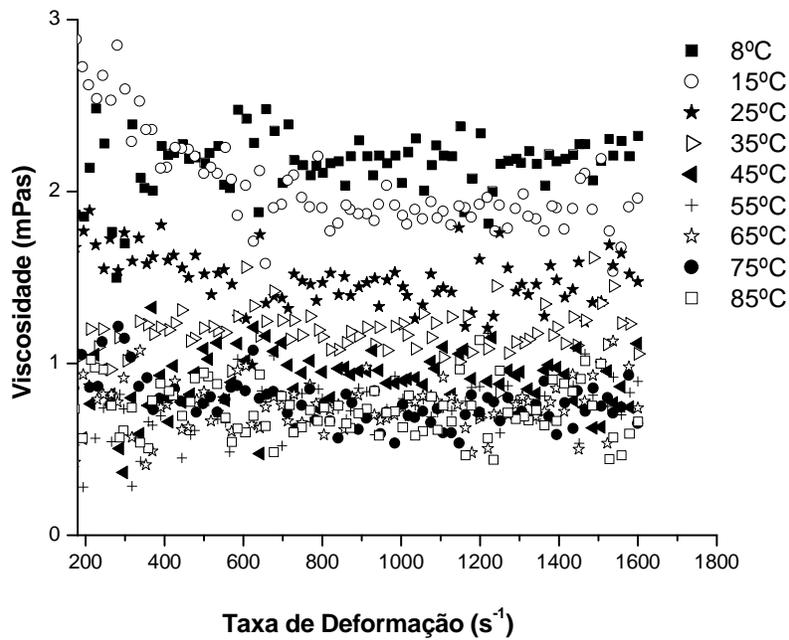


Figura 4.4.4 – Viscosidade em função da taxa de deformação para a mistura com 50 % cenoura nas temperaturas de 8 a 85 °C.

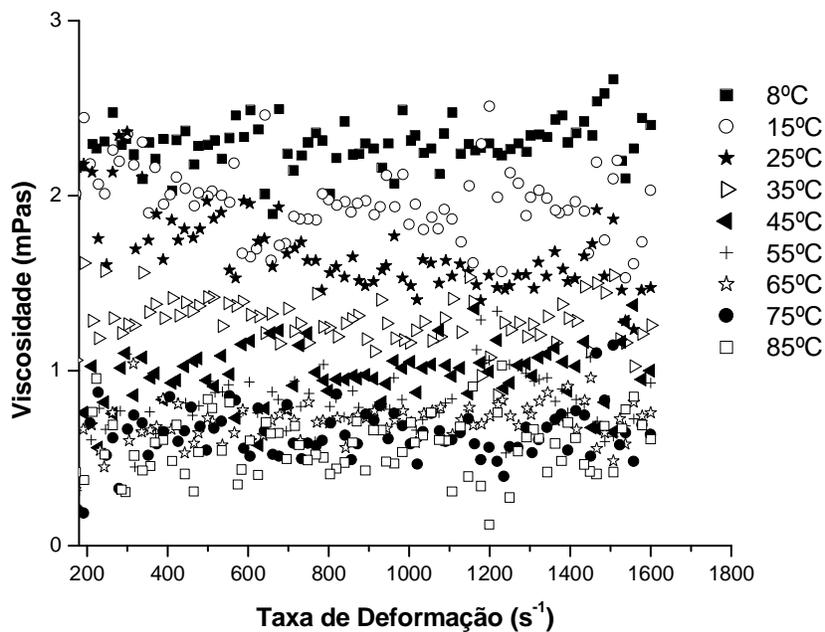


Figura 4.4.5 – Viscosidade em função da taxa de deformação para a mistura com 25 % cenoura nas temperaturas de 8 a 85 °C.

Após a análise estatística das viscosidades, podemos ajustar os dados reológicos aos diferentes modelos, somente nas temperaturas que apresentam diferença significativa.

A Tabela 4.4.5 mostra os resultados dos ajustes aos diferentes modelos reológicos apenas para a temperatura de 25 °C, que ilustra o comportamento dos sucos puros e das misturas em suas diferentes proporções. Novamente o modelo de Mizhari & Berk não apresentou resultados satisfatórios para os parâmetros de ajuste, enquanto os demais modelos se mostram adequados para a representação do comportamento reológico.

O que se observa na Tabela 4.4.5 é que, a medida em que se aumenta a quantidade de laranja, o comportamento do suco torna-se cada vez mais newtoniano. A pseudoplasticidade é observada apenas no suco de cenoura puro e na mistura com 75 % de cenoura, como mostram os índices de comportamento (n) menores que a unidade. A partir da mistura de 50 % laranja e 50 % cenoura, o suco pode ser considerado como um fluido newtoniano.

Branco e Gasparetto (2003) estudaram o comportamento reológico da mistura ternária de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura nas temperaturas de 10 e 60 °C, através da metodologia de superfície de resposta. Os autores observaram um comportamento pseudoplástico para as misturas em ambas as temperaturas, mas verificaram que o maior índice de comportamento (n) e menor valor de índice de consistência (k) foi para a formulação com maior proporção de suco de laranja. Observaram também que, tanto o aumento da fração de laranja como de cenoura, pouco contribuíram para o aumento da viscosidade aparente.

A Tabela 4.4.6 apresenta os resultados dos parâmetros obtidos para o ajuste ao modelo de Ostwald-De-Waele, das misturas de sucos nas proporções de 75, 50 e 25 % de cenoura, conforme sua divisão em faixas de temperaturas, estabelecidas pelo teste de Duncan. A escolha do referido modelo se deve ao fato do mesmo ter descrito satisfatoriamente os dados, com parâmetros de correlação na mesma ordem dos outros modelos, e além disso, oferece maior simplicidade nos ajustes que os demais testados.

Tabela 4.4.5 – Parâmetros obtidos dos ajustes aos diferentes modelos reológicos para os sucos puros e misturas na temperatura de 25 °C.

	Modelo Reológico de Newton:			Modelo Reológico de Ostwald-De-Waele:			
Cenoura	$\tau = \mu(\dot{\gamma})$			$\tau = K(\dot{\gamma})^n$			
	Parâmetros			Parâmetros			
(%)	μ	R		k	n	R	
100	0,001518	0,8974		0,005075	0,828458	0,9051	
75	0,001510	0,9866		0,002092	0,913715	0,9871	
50	0,001323	0,9572		0,001224	1,011022	0,9573	
25	0,001574	0,9753		0,004242	1,001222	0,9807	
0	0,001568	0,9864		0,002068	0,990713	0,9868	
	Modelo Reológico de Bingham:			Modelo Reológico de Herschel-Bulkley:			
Cenoura	$\tau = \tau_o + \eta_{\infty} \dot{\gamma}$			$\tau = \tau_o + K(\dot{\gamma})^n$			
	Parâmetros			Parâmetros			
(%)	τ_o	η_{∞}	R	τ_o	k	n	R
100	0,173476	0,001356	0,9062	0,137717	0,001958	0,851264	0,9063
75	0,054542	0,001459	0,9874	0,068844	0,001261	0,919330	0,9874
50	0,009872	0,001314	0,9573	0,062906	0,000695	1,084793	0,9576
25	0,143897	0,001439	0,9811	0,098222	0,002230	1,109415	0,9813
0	0,036348	0,001534	0,9867	0,015120	0,001868	0,993921	0,9868
	Modelo Reológico de Casson:						
Cenoura	$\tau^{1/2} = K_{oc} + K_c \dot{\gamma}^{1/2}$						
	Parâmetros						
(%)	k_{oc}	k_c	R				
100	0,191815	0,033195	0,9063				
75	0,057129	0,037145	0,9873				
50	0,000564	0,036356	0,9572				
25	0,158799	0,034904	0,9813				
0	0,043376	0,038301	0,9868				

Como já comentado anteriormente, a mistura com 75 % de suco apresenta caráter pseudoplástico, enquanto que as proporções com 50 e 25 % são consideradas fluidos newtonianos. Podemos observar também que na mistura 75 % cenoura e 25 % laranja a pseudoplasticidade diminui com o aumento da temperatura.

A Figura 4.4.6 ilustra o ajuste dos diferentes modelos aos resultados experimentais para a mistura com 25 % de suco de cenoura, na temperatura de 8 °C. As demais temperaturas mostraram comportamentos similares, como pode ser previsto pelos valores dos coeficientes de determinação, R.

Tabela 4.4.6 – Parâmetros obtidos através do ajuste ao modelo de Ostwald-De-Waele para as misturas de sucos com 75 %, 50 % e 25 % de cenoura, de acordo com as faixas de temperaturas estatisticamente diferentes.

75 % Cenoura			
Modelo Reológico de Ostwald-De-Waele:			
$\tau = k(\gamma)^n$			
Temperatura (°C)	Parâmetros		
	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>R</i>
8	0,008998	0,810364	0,98532805
15	0,003596	0,912247	0,98071448
25	0,002092	0,913715	0,98709571
35	0,001119	0,918068	0,98500381
45	0,001264	0,948743	0,96442422
55	0,001102	0,950517	0,95257732
65 a 85	0,000612	0,957927	0,93883977

50 % Cenoura			
Modelo Reológico de Ostwald-De-Waele:			
$\tau = k(\gamma)^n$			
Temperatura (°C)	Parâmetros		
	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>R</i>
8 e 15	0,002856	0,992624	0,98073825
25 e 35	0,001224	1,011022	0,95726669
45 a 85	0,000739	1,008102	0,93206452

25 % Cenoura			
Modelo Reológico de Ostwald-de-Waele:			
$\tau = k(\gamma)^n$			
Temperatura (°C)	Parâmetros		
	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>R</i>
8	0,001621	0,999165	0,99411222
15	0,002597	0,997608	0,97827849
25	0,004242	1,001222	0,98069536
35	0,001596	0,996667	0,97474233
45 e 55	0,000651	1,049757	0,93035937
65 a 85	0,000395	1,072044	0,90753878

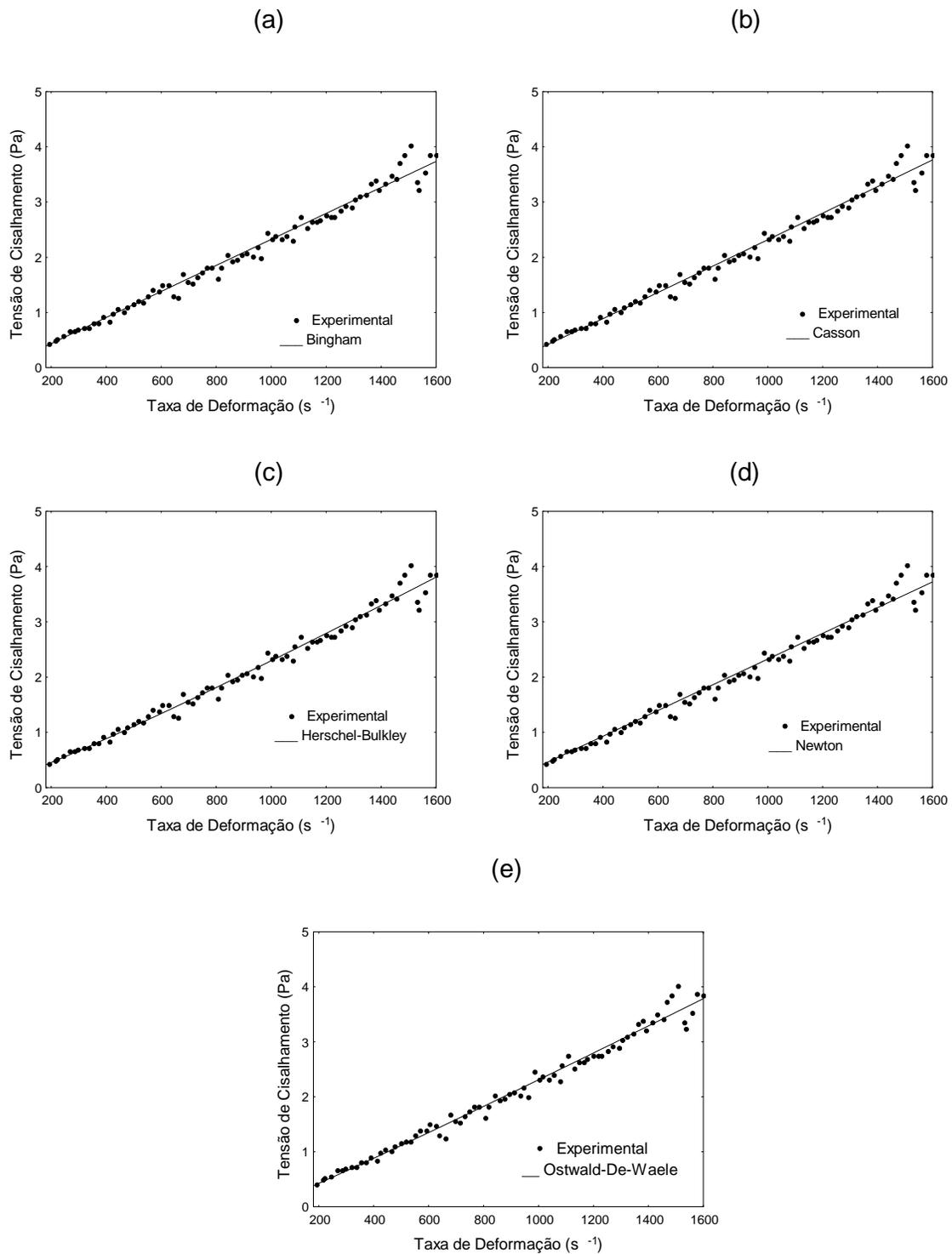


Figura 4.4.6 – Resultado dos ajustes aos modelos de (a) Bingham, (b) Casson, (c) Herschel-Bulkley, (d) Newton e (e) Ostwald-De-Waele, para os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a mistura com 25 % de suco de cenoura com enzima e pasteurizado na temperatura de 8 °C.

4.4.3 Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos

A Tabela 4.4.7 traz os resultados de energia de ativação, do parâmetro η_o e do coeficiente de determinação para os sucos puros e suas misturas, obtidos nas temperaturas de 8 a 85 °C através da equação do tipo Arrhenius. Os valores de R são superiores a 0,97 em todas as determinações, indicando um bom ajuste dos dados.

Tabela 4.4.7 – Parâmetros de Arrhenius para os sucos de cenoura e laranja puros e suas diferentes misturas.

Tratamento (% Cenoura)	E_a (kcal mol ⁻¹)	η_o (Pa s)	R
0	4,41 ± 0,12 ^c	9,02.10 ⁻⁴ ± 1,57.10 ⁻⁴	0,9943
25	3,87 ± 0,20 ^b	2,39.10 ⁻³ ± 9,35.10 ⁻⁴	0,9939
50	3,58 ± 0,08 ^b	3,68.10 ⁻³ ± 1,04.10 ⁻³	0,9732
75	3,56 ± 0,10 ^b	4,17.10 ⁻³ ± 6,47.10 ⁻⁴	0,9816
100	2,90 ± 0,32 ^a	2,11.10 ⁻² ± 1,54.10 ⁻²	0,9767

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

Como pode ser observado na Tabela 4.4.7, a energia de ativação apresenta o maior valor para o suco de laranja pasteurizado puro (0 % cenoura). À medida que aumenta a proporção do suco de cenoura, menores também os valores de E_a . O suco de cenoura puro é, portanto, o que mostra o mais baixo valor, com uma E_a de 2,90 kcal mol⁻¹.

Na Tabela 4.4.7, temos ainda o resultado do teste de Duncan para as energias de ativação de cada suco. As letras em sobrescrito diferentes correspondem aos valores que são diferentes estatisticamente, a um nível de significância de 5 %.

O teste mostra que os sucos de cenoura e laranja puros são diferentes de todos os outros, enquanto que as misturas não apresentam diferença significativa entre si, no que se refere a Energia de Ativação.

4.4.4 Conclusão

O suco de laranja apresentou um comportamento tipicamente newtoniano, de acordo com o citado na literatura, enquanto que suas misturas com suco de cenoura dependem grandemente da quantidade adicionada deste suco. As misturas com maiores proporções de laranja mostraram um comportamento igualmente newtoniano, enquanto que a mistura com 75 % cenoura e o seu suco puro apresentaram um comportamento pseudoplástico, apesar do índice de comportamento do fluido ser da ordem de 0,8 - 0,9. A equação de Arrhenius mostra que o efeito da temperatura sobre o suco de laranja puro é maior que para os demais, uma vez que este apresentou a maior energia de ativação, $4,41 \pm 0,12 \text{ kcal mol}^{-1}$.

CONCLUSÕES

No estudo do comportamento físico-químico e reológico dos sucos de cenoura e laranja e suas misturas, analisamos primeiramente a influência da temperatura e do tratamento enzimático sobre as propriedades de diferentes tipos de suco de cenoura. De acordo com os testes estatísticos aplicados, praticamente todas as propriedades físico-químicas sofreram alteração, principalmente após o tratamento enzimático. O que comprova uma dessas mudanças é um aumento de 11,70 % no rendimento do suco com a aplicação da enzima, alterando a quantidade de suco de 61,35 % para 73,05 %. Acredita-se que as alterações químicas dos componentes presentes no tecido da cenoura sejam as principais responsáveis por estas mudanças. O tipo de tratamento térmico aplicado ao suco também se mostrou importante, afetando grandemente suas características. Reações secundárias como a reação de Maillard e outras que normalmente ocorrem com o aquecimento prolongado, como a precipitação de proteínas, podem ser as responsáveis por estas mudanças, principalmente após a pasteurização.

No que se refere ao comportamento reológico destes sucos, observamos novamente que o tratamento enzimático e a temperatura de pasteurização afetaram suas características reológicas, principalmente a viscosidade. O suco de cenoura natural apresentou um comportamento newtoniano, que após a pasteurização, mostrou características pseudoplásticas. O suco tratado enzimaticamente também mostrou ser adequadamente descrito por um modelo newtoniano, enquanto o suco com enzima e pasteurizado apresentou comportamento pseudoplástico. Fica evidente que a temperatura aplicada é fator determinante na descrição do comportamento dos sucos estudados.

No presente trabalho foi observado que o comportamento reológico dos sucos avaliados não mostra diferença significativa entre todas as temperaturas estudadas. Assim, sucos submetidos a diferentes temperaturas cujas viscosidades não mostraram diferença significativa, podem ser agrupados por ter um comportamento reológico similar. Assim podem ser descritos por um único grupo de parâmetros referente ao modelo mais adequado à faixa de temperatura estudada.

A caracterização físico-química e reológica do suco de laranja, amplamente estudado na literatura, mostrou resultados concordantes com os já publicados, e apresentou comportamento tipicamente newtoniano.

No estudo das misturas de sucos de cenoura e laranja, foi observado que o comportamento das diferentes proporções obedeceu as características dos fluidos presentes em maior quantidade. A mistura com 75 % de suco de cenoura tratado com enzima e pasteurizado apresentou características tipicamente pseudoplásticas, assim como o suco de cenoura puro. As demais proporções apresentaram comportamento newtoniano, igual ao suco de laranja puro. É importante ressaltar que após o estudo de cada tipo de suco de cenoura, o suco com enzima e pasteurizado foi o escolhido para a mistura, pois além de ser pasteurizado apresentou os maiores rendimentos, fatores que são indispensáveis em uma indústria.

Avaliamos também o efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos para cada tipo de suco puro estudado e suas misturas. De acordo com a equação de Arrhenius, o suco de laranja puro apresentou o maior valor de Energia de Ativação, $4,41 \pm 0,12 \text{ kcal mol}^{-1}$. Entre os sucos de cenoura estudados, foram observados os valores de $3,07 \pm 0,39 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o suco natural-pasteurizado e $2,90 \pm 0,32 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o suco enzimático-pasteurizado. O suco que não sofreu nenhum tipo de tratamento apresentou a maior energia de ativação, $3,66 \pm 0,18 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo o suco tratado com enzima o de segundo maior valor: $3,29 \pm 0,11 \text{ kcal mol}^{-1}$. Entre as misturas de sucos, quanto maior a proporção de laranja, maiores foram as energias de ativação, apesar do teste de Duncan mostrar que não há diferença estatística significativa entre todas as proporções estudadas. Seus valores foram de 3,87

$\pm 0,20$, $3,58 \pm 0,08$ e $3,56 \pm 0,10$ kcal mol⁻¹ para as misturas com 75, 50 e 25 % de suco de cenoura com enzima pasteurizado, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKORTA, I., GARBISU, C., LLAMA, M.J.; SERRA, J.L. Industrial applications of pectic enzymes: a review. **Process Biochemistry**, v. 33, p. 21-28, 1998.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (1996). Approved Methods, AACC. Saint Paul, Minnesota, 9 ed. (Método 32-07).

ANASTASAKIS, M.; LINDAMOOD, J.B.; CHISM, G.W.; HANSEN, P.M.T. Enzymatic hydrolysis of carrot for extraction of a cloud-stable juice. **Food Hydrocolloids**, v.1, n.3, p. 247-261, 1987.

ASPINALL, G.O. Chemistry of cell wall polysaccharides. In: STUMPF, P.K.; COON, E.E. (Ed). The biochemistry of plants: a comprehensive treatise. New York: Academic Press, 1980. cap.12, p.473-500.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis of A.O.A.C. International**. 16 ed., Arlington, Virgínia, VA, 1997, 2v.

AWAD, M. Fisiologia pós-colheita de frutas. Ed. Nobel. SP, 1993.

BALISCHI, L.; PEREIRA, N.C.; LIMA, O.C.M.; DE BARROS, T.D.; DAMASCENO, J.W.; MENDES, E.S. Influência do tratamento enzimático sobre as características reológicas e microscópicas da polpa de acerola. **Acta Scientiarum**, v. 24, n.6, p. 1649-1658, 2002.

BASTOS, M.S.R.; GURGEL, T.E.P.; SOUSA, M.S.M.F.; LIMA, I.F.B.; SOUZA, A.C.R.; SILVA, J.B. Efeito da aplicação de enzimas pectinolíticas no rendimento da extração de polpa de cupuaçu. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal, v. 24, n. 1, p. 240-242, abril 2002.

BAWA, A.S.; SAINI, P.S. Effect of method of preservation on the storage quality

of carrot juice. **Indian Food Packer**, v. 41, n. 1, p. 42-46, 1987.

BERTO, M.I. Modelagem Matemática e Simulação Dinâmica de Trocadores de Calor de Placas para o Resfriamento de Sucos de Laranja Natural e Concentrado. Tese de Mestrado. Campinas (SP): UNICAMP, 2000. 110p.

BEZUSOV, A.T.; ZUERKOUS, A.S.; UTRINA, O.U.; GRUBA, Z. Effect of enzymes on the polysaccharides of apple juice. **Pishch Prom-st**, v.3, p.72-73, 1989.

BHATTACHARYA, S.N. Rheology: fundamentals and measurements. Australia: Royal Melbourne Institute of Technology. 1997.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. Transport Phenomena. **John Wiley & Sons Inc**, New York – London, 1960.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. 3ª ed. São Paulo, 2001.

BORGUINI, R.G. Tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill) Orgânico: O conteúdo nutricional e a opinião do consumidor. Dissertação de Mestrado. Piracicaba, 2002. 110p.

BRADFORD, M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, p. 248-254, 1976.

BRANCO, I.G. **Suco de Laranja Concentrado - Comportamento Reológico a Baixas Temperaturas**. Campinas (SP), 1995. 91p. Tese de Mestrado, UNICAMP.

BRANCO, I.G; GASPARETTO, C.A. Aplicação da metodologia de superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura. Campinas, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, p. 166-171, 2003.

BRANCO, I.G; GASPARETTO, C.A. Comportamento reológico de suco de

laranja concentrado congelado. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.5, n.2, p. 173-178, 2003.

BRANCO, I.G. Estudo do comportamento reológico de misturas ternárias com manga, laranja e cenoura. Dissertação de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

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

BRANCO, I.G.; TELIS, R.J.; GASPARETTO, C.A. **Reologia de suco de laranja concentrado a baixas temperaturas**. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS. Campinas-SP: Unicamp. Anais. Valência: UPV, 1995.

BRASIL, I.M.; MAIA, G.A.; DE FIGUEIREDO, R.W. Mudanças físico-químicas durante a extração e clarificação de suco de goiaba (*Psidium Guajava* L. Var. *Pomífera*). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 30, n. 8, p. 1097-1106, 1995.

BRAVO, C.E.C.; CARVALHO, E.P.; SCHWAN, R.F.; GÓMEZ, R.J.H.C.; PILON, L. Determinação de condições ideais para produção de poligalacturonase por *Kluyveromyces marxianus*. **Ciência Agrotécnica**, v. 24, p.137-152, 2000.

CASSON, N. "A flow equation for pigment-oil suspensions of the printingink type, in rheology of disperse suspensions" C. C. Mill (ed), Pergaman press, New York. 1959, 613p.

CASTRO, A.A. Extração, caracterização físico-química, nutricional e reológica do azeite do coco babaçu (*Orbignya spp*). Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. 1999. 65p.

CHADHA, R.; KUMBHAR, B.K.; SARKAR, B.C. Enzymatic hydrolysis of carrot for increased juice recovery. **Journal of Food Science and Technology-Mysore**, v. 40, p. 35-39, 2003.

CHEFTEL, J.C.; CHEFTEL, H. Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. Zaragoza: Editorial Acribia, 1992. v.1, 333 p.

CHEN, C.S.; SHAW, P.E.; PARISH, M.E. Orange and tangerina juices. In: NAGY, S.; CHEN, C.S.; SHAW, P.E. **Fruit juice processing technology**. Florida: Agscience, 1993. cap.5, p. 110-165.

CHEN, H.E.; PENG H.Y.; CHEN, H.B. Stability of carotenoids and vitamin A during storage of carrot juice. **Food Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 497-503, 1996.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras, FAEPE, 1990. 293 p.

CORTÉS, C.; ESTEVE, J.M.; FRÍGOLA, A.; TORREGROSA F. Changes in carotenoids including geometrical isomers and ascorbic acid content in orange-carrot juice during frozen storage. **European Food Research and Technology** v.221, p. 125-131, 2005.

COSTA, L.T. Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2006. 112p.

CRANDALL, P.G.; CHEN, C.S.; CARTER, R. D. Models for predicting viscosity of orange juice concentrate. **Food Technology**, v. 5, n. 36, p. 245-252, 1982.

DA SILVA, R.; FRANCO, C.M.L.; GOMES, E. Pectinases, hemicelulases e celulasas, ação, produção e aplicação no processamento de alimentos: Revisão. **Boletim Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, p. 249-260. 1997.

DA SILVA, F.C.; GUIMARÃES, D.H.P.; GASPARETTO, C.A. Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura. Campinas, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n. 1, p. 121-126, 2005.

DEMIR, N.; ACAR, J.; BAHCECI, K.S. Effects of storage on quality of carrot juices produced with lactofermentation and acidification. **European Food Research and Technology** v. 218, p. 465-468, 2004.

DHALIWAL, M.; HIRA, C.K. Effect of storage on physico-chemical and nutritional characteristics of carrot-beetroot and carrot-black carrot juices. **Journal of Food Science and Technology-Mysore** v.38, n.4, p. 343-347, 2001.

DOWN, J.M.; DAVIES, H.A.; DANIELS, M.J. A metalloprotease from *Xanthomonas campestris* that specifically degrades proline/hydroxyproline-rich glycoproteins of the plant extracellular matrix. **Molecular Plant Microbe Interactions**. v.11, n.11, p.1085-1093, 1998.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3. p. 350-428, 1956.

EMBRAPA HORTALIÇAS: Disponível em:

<http://www.cnph.embrapa.br/paginas/hortaliças_em_numeros>. Acesso em 08/01/2007.

EZEL, G.H. Viscosity of concentrated orange and grapefruit juices. **Food Technology** v.13, n.1, p 9-13, 1959.

FALCONE, P.M.; CHILLO, S. GIUDICI P. DEL NOBILE, M.A. Measuring rheological properties for applications in quality assessment of traditional balsamic vinegar: description and preliminary evaluation of a model. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 234-240, 2007.

FERREIRA, G.M.; QUEIROZ, A.J.M.; CONCEIÇÃO, R.S.; GASPARETTO, C.A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 4, n. 2, p. 175-189, 2002.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. Annual reports. Rome, v.52, 1998.

FORGATY, W.M.; WARD, O.P.; Pectic substances and pectinolytic enzymes. **Process Biochemistry**, v. 7, p.13-17, 1972.

FUNDECITRUS - FUNDAÇÃO DE DEFESA DA CITRICULTURA DO ESTADO DE SÃO PAULO. Industrialização da laranja. Disponível em: <<http://www.fundecitrus.com.br>> acesso em 31/08/2005.

GALIOTOU-PANAYOTOU, M.; KAPANTAI, M.; KALANTZI. Growth conditions of *Aspergillus* sp. ATHUM-3482 for polygalacturonases production. **Applied Microbiology and Biotechnology** v. 47, p. 425-429, 1997.

GARDE-CERDÁN, T.; ARIAS-GIL, M.; MARSELLÉS-FONTANET, R.; ANCÍN-AZPILICUETA, C.; MARTÍN-BELLOSO, O. Effects of thermal and non-thermal processing treatments on fatty acids and free amino acids of grape juice. **Food Control**, v. 18, p. 473-479, 2007.

GEOCITIES. Disponível em:

<<http://www.geocities.com/atine50/frutas/laranjas.htm>> acesso em 25/08/2005.

GOMES, E.; GUEZ, M.A.U.; MARTIN, N.; DA SILVA, R. Enzimas termoestáveis: fontes, produção e aplicação industrial. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 136-145, 2007.

HASSAN, B.H. e HOBANI, A.I. Flow properties of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v.35, n.4, p.459-470, 1998.

HASUNUMA, T.; FUKUSAKI, E.I.; KOBAYASHI, A. Methanol production is enhanced by expression of an *Aspergillus niger* pectin methyltransferase in tobacco cells. **Journal of Biotechnology**, v. 106, p. 45-52, 2003.

HENDRIX, C.M.; REDD, J.B. Chemistry and technology of citrus juices and by-products. In: ASHURST, P.R. **Production and packaging non-carbonates fruit juices and fruit beverages**. London: Blackie academic & Professional, 1995. Cap. 2, p. 53-87.

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

IBARZ, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. **Operaciones unitarias en la**

ingeniería de alimentos. Technomic. Publishing companing, Inc. Pennsylvania – USA: 85 – 204, 1996.

IBARZ, A.; GONZALEZ, G.; ESPLUGAS, S. Rheology of clarified fruit juices. III: orange juices. **Journal of Food Engineering**, v. 21, p. 485-494, 1994.

ICEPA – Instituto de Planejamento e Economia Agrícola de Santa Catarina. Disponível em: <<http://www.icepa.com.br/>> acesso em 31/08/2005.

IMUNGI, J.K.; SCHEFFELDT, P.; SAINT-HILARE, Physical-chemical changes during extraction and contraction of clear guava juice **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie (Food Science and Technology-LWT)**, v. 13, n.5, p. 248-251, 1980.

IPPA – INTERNATIONAL PECTINS PRODUCERS ASSOCIATION – What is pectin? Disponível em: <http://www.ippa.info/what_is_pectin.htm> Acesso em 12/01/2007.

JAYANI, R.S.; SAXENA, S.; GUPTA R. Microbial pectinolytic enzymes: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2931-2944, 2005.

KASHYAP, D.R.; VOHRA, P.K.; CHOPRA, S.; TEWARI, R. Applications of pectinases in the commercial setor: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 215-227, 2001.

KAUR, G.; KUMAR, S.; SATYANARAYANA, T. Production, characterization and application of a thermostable polygalacturonase of a thermophilic mould *Sporotrichum thermophile* Apinis. **Bioresource Technology**, v. 94, p. 239–243, 2004.

KAYA A. & SÖZER N. Rheological behaviour of sour pomegranate juice concentrates (*Punica granatum* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, p. 223-227, 2005.

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

LABA, D. **Rheological properties of cosmetics and toiletries**. New York: Marcel Dekker, p. 09-33, 1993.

LEA, A.G.H. **Enzymes in production of beverages and fruit juices**. In: Tucker, G.A.; Woods, L.F.J., *Enzymes in Food Processing*, Blackie Academic & Professional, p. 223 - 249, 1998.

LEONARDI, G.R.; MAIA CAMPOS, P.M.B.G. Estabilidade de formulações cosméticas. **International Journal of Pharmaceutical Compounding**, v. 3, n. 4, p. 154-156, 2001.

LEWIS, M.J. *Propriedades físicas dos alimentos y de los sistemas de procesado*. 1 ed. Ed. Acribia: Zaragoza, 1993.

LIMA, K.; GROSSI J.; LIMA, A.; ALVES P.; CONEGLIAN, R.; GODOY, R.; SABAA-SRUR, A. Efeito da irradiação ionizante γ na qualidade pós-colheita de cenouras (*Daucus carota* L.) cv. Nantes. Campinas, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 21, n.2, 2001.

LOMBRANÃ, J.I.; DIAS, J.M. Rheological and chemical changes in stored carrot juice. **Canadian Institute of Food Science and Technology journal**, v.18, n. 3, p. 213-2119, 1985.

MALDONADO, M.C.; STRASSER de SAAD, A.M. Production of pectinesterase and polygalacturonase by *Aspergillus niger* in submerged and solid state systems. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 20, p. 34-38, 1998.

MATTA, V.M. Estudo da utilização dos processos de separação por membrana para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado. Tese (Doutorado) – FEA/Unicamp. Campinas, 1999.

MAZZAFERA, P.; GONÇALVES, K.V.; SHIMIZU, M.M. Extração e dosagem da atividade da polifenoxidase do café. **Scientia Agrícola**, v. 59, n.4, p.695-700, 2002.

MCCLEMENTS, J. Food Biopolymers and Colloids Research Laboratory,

University of Massachusetts Amherst. Disponível em:

<<http://www.unix.oit.umass.edu/~mcclemen/581Rheology.html>> Acesso em 03/12/2005.

McCOMB, E.A; McCREADY, R.M. Extraction and determination of total pectic materials in fruits. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 12, Dec. 1952.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v.31, n.3. p. 426-428, 1959.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. "Flow behaviour of concentrated orange juice: mathematical." **Journal of Texture**, v.3, n.1, p. 69-79, 1972.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. Flow behaviour of concentrated orange juice: mathematical treatment. **Journal of Texture Studies**, v. 3, n. 1, p. 69-79, 1971.

MIZRAHI, S.; FIRSTENBERG, R. Effect of orange composition on flow behaviour of six fold concentrate. **Journal of Texture Studies**, v. 4, n. 6, p. 523-532, 1975.

NETO, R.S.C.; FARIA, J.A.F. Fatores que influem na qualidade do suco de laranja. Campinas, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n. 1, p. 153-160, 1999b.

NOGUEIRA, I.R. Processo de obtenção de inulina de chicória (*Chicorium intybus*) em pó. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia de Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002. 113p.

OLSON, J.A. Bioavailability of carotenoids. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 49, p. 21S-25S, 1999.

ÖZDEMİR-ALPER, N.; ACAR J. **Flüssiges Obst** v.63 p.521-523, 1996.

ÖZKAN, M.; KIRCA A.; CEMEROGLU, B. Effects of hydrogen peroxide on the stability of ascorbic acid during storage in various fruit juices. **Food Chemistry**. v. 88, p. 591-597, 2004. 163 p.

PELEGRINE, D.H. Comportamento reológico das polpas de manga e abacaxi. Campinas (SP): UNICAMP, 1999. 115p. Tese de Mestrado.

PELEGRINE, D.H.; VIDAL, J.R.M.B.; GASPARETTO, C.A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). Campinas, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 20, n.1, 2000.

PILNIK, W.; VORAGEN, A.G.J. **Pectic enzymes in fruit juice and vegetable juice manufacture**. In: Reeds, G. (Ed), Food and Science Technology, enzymes in Food Processing, Academic Press, New York, p. 363-399, 1993.

POSSA, M.V.; de LIMA, J.R.B. Comportamento reológico de polpas de minério, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 37 p. 2000. (Série Tecnologia Mineral, 77).

PRADE, R.A.; ZANGH, D.F.; AYOUBI, P.; MORT, A.J. Pectins, pectinases and plant-microbe interactions. *Biotechnology of Genetic Engineering Reviews*, v.16, p.361-391, 1999.

RANGANNA, S. **Manual of analysis of fruit and vegetable products**. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited New Dehi. 634p. 1977.

RAO, K.L.; EIPESON, W.E.; RAO, P.N.S.; PATWARDHAN, M.V.; RAMANATHAN, P.K.; Rheological properties of mango pulp and concentrates. **Journal of Food Science and Technology**, v. 22, n.1, p. 30-33, 1985.

RAO, M.A. and ANANTHESWARAN, R.C. Rheology of fluids in food processing. **Food Technology**. v. 36, n.2, 116, 1982.

RAO, M. A. Predicting the flow properties of food suspensions of plant origin: mathematical models help clarify the relationship between composition and rheological behavior. **Food Technology**, p. 85-88, 1987.

RAO, M. A. Rheological properties of fluid foods. In: RAO, M.A.; RIZVI, S.S.H. **Engineering properties of foods**. New York: MARCEL DEKKER, Cap. 5, p. 1-47, 1986.

RAO, M.A.; COOLEY, H.J.; VITALI, A.A. Flow properties of concentrated juices

at low temperatures. **Food Technology**, v. 38, n. 3, p. 113-119, 1984.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; CURTIS, H. **Biologia Vegetal**. 2ed, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976. 724p.

REITER, M.; NEIDHART, S.; CARLE, R. Sedimentation behaviour and turbidity of carrot juices in relation to the characteristics of their cloud particles. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 83, p.745-751, 2003.

REITER, M.; STUPARIC, M.; NEIDHART, S.; CARLE, R. The role of process technology in carrot juice cloud stability. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie (Food Science and Technology-LWT)** v. 36, p. 165-172, 2003.

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

RIVAS, A.; RODRIGO, D.; MARTÍNEZ, A.; BARBOSA-CANOVAS, G.V.; RODRIGO, M. Effect of PEF and heat pasteurization on the physical-chemical characteristics of blended orange and carrot-juice. **Food Science and Technology -LWT**, v. 39, p. 1163-1170, 2006.

SALDANA, G.; STEPHENS, T.S.; LIME, B.J. Carrot beverages. **Journal of Food Science**, v. 41, p. 1243-1244, 1976.

SANTOS, F.J.C. Análise de reologia e filtração de fluidos de fraturamento hidráulico e sua influência na otimização de projetos. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2004. 105p.

SATHISH-KUMAR, S.; PALANIVELU, P. Purification and characterization of an extracellular polygalacturonase from the thermophilic fungus, *Thermomyces lanuginosus*. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 15, p. 643 - 646, 1999.

SETOR 1. Disponível em:

<http://www.setor1.com.br/analises/reologia/cla_ssi.htm> acesso 14/01/2007.

SHARMA, A.K.; SARKAR, B.C.; SHARMA; H.K. Optimization of enzymatic process parameters for increased juice yield from carrot (*Daucus carota* L.) using response surface methodology. **European Food Research and**

Technology. v. 221, p. 106-112, 2005.

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

SILVA, D.; TOKUIOSHI, K.; MARTINS, E.S.; DA SILVA, R.; GOMES, E. Production of pectinase by solid-state fermentation with *Penicillium viridicatum*. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2885-2889, 2005.

SKELLAND, A.H. Asymptotic rates of heat or mass transfer in non-newtonian laminar flow. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**. 6(1): 148, 1967.

SPAGNOL, W.A.; PARK, K.J.; SIGRIST, J.M.M. Respiration rate of storage processed carrots at different temperatures. Campinas, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 26, n.3, 2006.

STATSOFT. **STATISTICA for Windows – Computer program manual**. Tulsa: Statsoft, Inc., 1995.

STREETER, V.L. **Mecânica de fluidos**. México: McGraw Hill. 594p. 1996.

Suco de Laranja: inovações no mercado interno - **Revista Agroanalyses**, vol.16, n.1, 1996;

SUGAI, A.Y.; SHIGEOKA, D.S.; BADOLATO, G.G.; TADINI, C.C. Phisico – chemical and microbiological analyses of minimally processed orange juice stored in aluminium cans. Campinas, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.3, 2002.

SUN, Y.; WANG, Z.; WU, J.; CHEN, F.; LIAO, X.; HU, X. Optimising enzymatic maceration in pretreatment of carrot juice concentrate by response surface methodology. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 1082-1089, 2006.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Rheology for the food

industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 147-156, 2005.

TAVARES, V.B.; SIVIERI, T.S. et. al. Utilização do resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de *Penicillium Citrinum*: depuração biológica do resíduo e produção de enzima. **Química Nova**, v. 21, n. 6, 1998.

TORREGROSA, F.; ESTEVE, J.M.; FRÍGOLA, A.; CORTÉS, C. Ascorbic acid stability during refrigerated storage of orange-carrot juice treated by high pulsed electric field and comparison with pasteurized juice. **Journal of Food Engineering**. v.73, p. 339-345, 2006.

TRIBESS, T.B. Estudo da cinética de inativação térmica da pectinesterase em suco de laranja natural minimamente processado. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.

USDA. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, AGRICULTURAL RESEARCH SERVICE. Nutrient Database for Standard Reference, Release 18. Disponível em <<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/>> Acesso em: 18/11/ 2005.

VARSHNEY, N.N.; KUMBHAR, B.K. Effect of concentration and temperature on rheological properties of pineapple and orange juices. **Journal of Food Science and Technology**, v. 15, n.2, p. 53-55, 1978.

VENDRÚSCOLO, A.T. Estudo do comportamento reológico e da estabilidade física de polpa de carambola (*Averrhoa carambola* L.). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.90p.

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

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

VIDAL, J.R.M.B.; GASPARETTO, C.A. Comportamento reológico da polpa de

manga (*Mangífera indica* L) – efeito dos sólidos insolúveis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.20, n.2, 2000.

VIDAL-BEZERRA, J.R.M. **Comportamento reológico da polpa de manga (*Mangífera indica* LKeitt)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2000. 159p.

VITALI, A.A. **Comportamento reológico do suco de laranja concentrado congelado à baixas temperaturas**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, EPUSP. 1983.

VITALI, A.A. & RAO, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: serum viscosity and effect of pulp content. **Journal Food Science**, v.49, n.3, p 876-881, 1984a.

VITALI, A.A.; ROING, S.M. & RAO, M.A. Viscosity behavior of concentrated passion fruit juice. **Confrutca**, v. 19, n. 5, p. 201-206, 1974.

WANG, H.; HU, X.; CHEN, F.; WU, J.; ZHANG, Z.; LIAO, X.; WANG, Z. Kinetic analysis of non-enzymatic browning in carrot juice concentrate during storage. **European Food Research and Technology**, v. 223, p. 282-289, 2006.

YEOM, H.W.; STRECKER, C.B.; ZHANG, Q.H.; MIN, D.B. Effects of pulsed electric fields on the quality of orange juice and comparison with heat pasteurization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 4597-4605, 2000.

YOU, S.; IZIDORCZYK, M.S. Molecular characteristics of barley starches with variable amylose content. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n.1, p. 33-42, 2002.

YOUNG, A.J.; LOWE, G.M. Antioxidant and prooxidant properties of carotenoids. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 385, p. 20-27, 2001.

ZHANG, G.C.J.; WANG, J.; DING, S. Cultivar and environmental effects on (1-3, 1-4)- β -D-glucan and protein content in malting barley. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p.295-301, 2001.