

MARCOS TAGLIARI

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES HIDROCOLOIDES
NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
BEBIDAS LÁCTEAS NÃO FERMENTADAS**

SÃO CAETANO DO SUL

2011

MARCOS TAGLIARI

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES HIDROCOLOIDES
NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
BEBIDAS LÁCTEAS NÃO FERMENTADAS**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Otimização de Processos Industriais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Eliana Paula Ribeiro

SÃO CAETANO DO SUL

2011

Tagliari, Marcos

Influência de Diferentes Hidrocoloides no Comportamento Reológico de Bebidas Lácteas Não Fermentadas – Marcos Tagliari – São Caetano do Sul, SP : CEUN-EEM, 2011.75 p.

Dissertação de Mestrado — Programa de Pós-Graduação. Linha de Pesquisa: Análise e Otimização de Processos Industriais — Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2011.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Eliana Paula Ribeiro

1. Bebida láctea não fermentada. 2. Reologia. 3. Hidrocoloides I. Tagliari, Marcos II. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. III. Título.

DEDICO

**Aos meus pais, Alfredo e Sonia, e à
minha irmã Ana Maria.**

OFEREÇO

**À Professora Dra. Eliana Paula
Ribeiro, pela orientação, confiança
e apoio.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alfredo Riomonte Tagliari e Sonia M. Corassa Tagliari, pelo arrimo, dedicação, abnegação, presteza, enfim, por nunca terem deixado de acreditar em mim.

À minha irmã Ana Maria Tagliari, por toda orientação e apoio.

À minha namorada Alice Lie Shimizu, por toda a ajuda e motivação.

A todos os meus amigos que sempre estiveram me fomentando ao longo dessa árdua caminhada, especialmente Adilson Satoshi Hashimoto, Alfredo Holzer Jr. e Maurício Bacci Gouvea.

À Professora Dra. Eliana Paula Ribeiro, pela orientação, paciência, confiança, direcionamento e atenção diligente, e aos Professores Marcello Nitz e Darlila Gallina, pelas sugestões e apontamentos que elevaram a dissertação deste estudo.

A todos os técnicos que me apoiaram. Pela grande ajuda, me refiro, em especial, a Douglas Dalla Justina, Raquel da Silva Lima, Sidney Ribeiro Moraes, Edna Aparecida dos Santos e Marinêz dos Santos Nunes.

À técnica Inês Aparecida Santana pela realização das análises reológicas e por todo o subsídio necessário.

Ao Instituto Mauá de tecnologia que tornou exequível o trabalho.

À Vogler, pelo fornecimento das amostras dos hidrocoloides.

À ABIA, ABIQ e DCI (Diário Comércio Indústria), pelo fornecimento de todos os dados de mercado.

RESUMO

O trabalho realizou estudo reológico de bebidas lácteas não fermentadas com 70% de leite em pó desnatado e 30% de soro. Goma guar e goma xantana foram os hidrocoloides que apresentaram dados estatisticamente significativos. Obteve-se todos os resultados a partir do modelo da lei da Potência (Ostwald de Waele). Por meio de superfície de respostas foi possível definir a formulação que proporcionou as melhores propriedades reológicas, bem como o melhor emprego daqueles hidrocoloides. A formulação que possuía 0,060% de goma guar, e 0,074% de goma xantana, foi a combinação que proporcionou a viscosidade aparente média mais adequada (0,398 Pa.s; 5 rpm) dentre as opções testadas. Para todas as formulações, evidenciou-se comportamento não newtoniano com tixotropia.

Palavras-chave: Xantana. Bebidas lácteas. Reologia. Hidrocoloides.

ABSTRACT

This work non-fermented milk beverages formulated with 70% of skim milk and 30% of whey have been evaluated its rheological behaviors'. All results were analyzed using the Ostwald de Waele model or the power law. Guar gum and xanthan gum were applied in surface response experimental design to define the best formulation that provides the best rheological characteristics. The formulation that has contained 0,060% of guar gum and 0,074 % of xanthan gum was the combination that provided the suitable average apparent viscosity (0,398 Pa.s; 5 rpm) among the options of formulation that were tested. In all formulation the milk beverages were showed the non Newtonian behavior, with tixotrophy.

Key words: Xanthan. Milk beverages. Rheology. Hydrocolloids.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	Bebidas Lácteas.....	14
2.1.1	Ingredientes.....	16
2.1.1.1	Leite e Leite em pó.....	16
2.1.1.2	Soro.....	18
2.1.1.3	Estabilizantes/Espessantes.....	21
2.1.2	Processo de Fabricação.....	27
2.2	Reologia.....	27
2.2.1	Classificação dos Fluidos.....	28
2.2.1.1	Fluidos Independentes do Tempo.....	29
2.2.1.2	Fluidos Dependentes do Tempo.....	30
2.2.2	Fórmulas Reológicas.....	30
2.2.3	Instrumentos Reológicos.....	32
2.3	Reologia de Bebida Láctea.....	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1	Materiais.....	36
3.1.1	Materiais de Consumo.....	36
3.1.1.1	Leite em pó desnatado.....	36
3.1.1.2	Soro de Leite em pó.....	36
3.1.1.3	Sacarose.....	37
3.1.1.4	Goma Guar.....	37
3.1.1.5	Goma Xantana.....	37
3.1.1.6	Goma Carragena.....	37
3.1.1.7	Gelatina.....	37
3.1.1.8	Amido Modificado.....	37
3.1.2	Equipamentos.....	38
3.1.2.1	Balança analítica – Micronal S/A.....	38
3.1.2.2	Balança semianalítica – Sartorius.....	38
3.1.2.3	Centrífuga Beloinox.....	38
3.1.2.4	Centrífuga Fanem - Excelsa 2.....	38
3.1.2.5	Bloco digestor Tecnal mod. 40/25.....	38
3.1.2.6	Destilador de Nitrogênio Tecnal mod. TE-036/1.....	38
3.1.2.7	Estufa com renovação e circulação de ar Marconi mod. MA037.....	38
3.1.2.8	Mufla Fanen.....	38
3.1.2.9	Potenciômetro Micronal mod. B-474.....	38
3.1.2.10	Reômetro digital Brookfield modelo DV-III com banho termostático.....	38
3.1.2.11	Agitador Mecânico Digital IKA Modelo RW 20.....	38
3.1.3	Softwares.....	38
3.2	Métodos.....	38
3.2.1	Planejamento Experimental e Análise Estatística.....	39
3.2.2	Formulação.....	41
3.2.3	Processo de fabricação de bebida láctea.....	41
3.2.4	Análises Reológicas.....	43
3.2.5	Análises Físico-químicas.....	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Planejamento Experimental.....	45
4.1.1	Planejamento Experimental Fatorial Fracionário 2^{5-1}	45

4.1.2	Planejamento Experimental Fatorial Fracionário 2^{4-1}	48
4.1.3	Planejamento Composto com Pontos Centrais (Parte 2)	52
4.2	Análises Físico-químicas	61
4.3	Avaliação Período de Armazenagem	63
4.3.1	Acidez	63
4.3.2	pH	64
4.3.3	Viscosidade Aparente	65
4.3.4	Sinerese	67
5.	CONCLUSÃO	69
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 01 – Comparativo Composições, Acidez e pH - Bebidas Lácteas.....	15
TABELA 02 – Composição Leite Integral, Semidesnatado e Desnatado.....	17
TABELA 03 – Composição Leite em pó Integral e Desnatado	17
TABELA 04 – Composições - Soro Ácido e Soro Doce	18
TABELA 05 – Comparativo de efluentes em laticínios, com diferenças de processo...	18
TABELA 06 – Composição Soro em pó	20
TABELA 07 – Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-1}	39
TABELA 08- Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1}	40
TABELA 09 – Planejamento Composto 2^2 Com Pontos Centrais.....	40
TABELA 10 – Composições Leite Desnatado e Soro em pó	41
TABELA 11 – Planejamento Fatorial Fracionario 2^{5-1} (Parte I- Etapa I) - 5 rpm IDA .	45
TABELA 12 – Cálculo dos Efeitos e P (Fatorial Fracionário 2^{5-1})	46
TABELA 13 – Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} (1 rpm e 5 rpm – IDA)	49
TABELA 14 – Cálculo dos Efeitos e P (Fatorial Fracionário 2^{4-1}) - 5 rpm (Ida)	50
TABELA 15 – Cálculo dos Efeitos e P (Fatorial Fracionário 2^{4-1}) - 1 rpm (Ida)	50
TABELA 16 – Viscosidade Aparente – 5 rpm (ida) / -0,05 +0,07 (Parte 2).....	52
TABELA 17 – Tabela ANOVA / Viscosidade Aparente (Parte2).....	55
TABELA 18 – Tabela ANOVA / Viscosidade Média Aparente (Parte2).....	55
TABELA 19 – Cálculo dos Efeitos e P (Parte 2)	56
TABELA 20 – Índice de Consistência (κ) e Coeficiente de Comportamento Reológico (n) ..	57
TABELA 21– Cálculo de Área – Funções “Ida” e “Volta” e Δ Área	61
TABELA 22 – Resultados Físico-químicos	61
TABELA 23 – Análise de Acidez	64
TABELA 24 – Análise de pH (até 28° dia)	65
TABELA 25 – Medições de Viscosidade Aparente – 5 rpm (ida) – Até 28° dia.....	66
TABELA 26 – Medições de Sinésere – Até 28° Dia.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 01 - Diagrama de Blocos – Elaboração de Bebida Láctea Não Fermentada..	42
FIGURA 02 - Frequência Valores de Resíduos – 5 rpm Ida (Fatorial Fracionário 2^{5-1})	46
FIGURA 03 - Efeitos Principais 5 rpm Ida	47
FIGURA 04 - Frequência Valores de Resíduos – 5 rpm Ida.....	49
FIGURA 05 - Efeitos Principais 1 rpm Ida	51
FIGURA 06 - Frequência Valores de Resíduos (Viscosidade) – 5 rpm Ida (Parte 2)....	54
FIGURA 07 - Superfície de Resposta – Viscosidade Aparente (5 rpm / Ida).....	57
FIGURA 08 - Tensão de Cisalhamento = f (Taxa de Deformação).....	59
FIGURA 09 - Tensão de Cisalhamento = f (Taxa de Deformação) “Ida”	60
FIGURA 10 - Tensão de Cisalhamento = f (Taxa de Deformação) “Volta”	60
FIGURA 11 - Perfil de Acidez da Bebida Láctea – Até 28º Dia	64
FIGURA 12 - Perfil de pH da Bebida Láctea – Até 28º Dia.....	65
FIGURA 13 - Perfil de Viscosidade (5 RPM – IDA) - Até 28º Dia	67
FIGURA 14 - Perfil de Sinerese - Até 28º Dia.....	68

1. INTRODUÇÃO

Em 2008, no Brasil, foram fabricadas cerca de 410 mil toneladas de bebidas lácteas, gerando aproximadamente R\$ 829,9 milhões. Nos últimos dois anos houve um crescimento médio de cerca de 7,0% em termos de volume produzido, e de 8,0% em relação ao faturamento das empresas. Segundo o Setor de Estatística e Economia da Abia (2011), para 2011 está sendo projetado um crescimento de 6,5% para o volume produzido, e de até 10% em termos de faturamento, correspondendo a aproximadamente 500 mil toneladas, gerando um faturamento superior a R\$ 1 bilhão. Do total que é comercializado de bebidas lácteas no Brasil, cerca de 30% é consumido no estado de São Paulo. As razões para um crescimento consistente nos últimos anos no mercado brasileiro são o baixo custo da bebida, privilegiando o volume vendido em detrimento da margem de venda, e a melhor qualidade do produto (ABIA, 2011).

O aumento de preços projetado para os derivados de leite em 2011, além da tendência crescente e constante do aumento do valor agregado das bebidas lácteas nos últimos anos, são os principais fatores para que a projeção da taxa de faturamento seja maior do que a relacionada ao volume produzido (ABIA, 2011).

As bebidas lácteas representam 32,8% do mercado brasileiro no segmento que contempla produtos lácteos como iogurte e outras bebidas que possuem base láctea. Durante a última década houve uma grande expansão do volume de vendas de iogurtes prontos para beber e de bebidas lácteas (AC NIELSEN, 2007). A popularidade destas tem aumentado nos últimos anos devido à imagem comercializada de produto saudável, de bom valor nutritivo e sabor refrescante (PENNA; OLIVEIRA; TAMIME, 2003).

Em princípio, as indústrias utilizavam somente leite na produção de iogurtes e bebidas lácteas. Mas, após vários estudos, foram descobertas as propriedades funcionais do soro de leite, que passou, conseqüentemente, a ser adicionado também como fonte de proteínas. Além disso, há um problema ambiental que impede o descarte desse produto nos tratamentos de efluentes ou esgoto, aumentando a necessidade do seu aproveitamento. Atualmente a legislação de bebidas lácteas exige o uso do soro em suas formulações (AC NIELSEN, 2007).

A reologia é uma ciência que tem reconhecida importância para diversas aplicações em indústrias de diferentes segmentos. Profissionais de diversas áreas (físicos, químicos, biólogos, engenheiros e matemáticos) têm interesse nos aspectos teóricos e práticos da reologia (GUNASEKARAN & MEHMET, 2003).

No caso de bebidas lácteas, o estudo de reologia tem a finalidade de encontrar o valor de viscosidade para a obtenção de uma consistência adequada para o produto final, de forma que, durante o processo, a bebida possua propriedades que permitam um fácil bombeamento e que realize as trocas térmicas necessárias para que se tenha um produto seguro.

O objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento reológico de diferentes hidrocoloides (goma guar, goma xantana, goma carragena, gelatina e amido modificado) em formulação de bebida láctea, avaliando a viscosidade do produto final, bem como a definição da quantidade mais adequada para aplicação desses espessantes na formulação de bebidas lácteas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bebidas Lácteas

Segundo a legislação, entende-se por bebida láctea o produto lácteo resultante da mistura do leite (in natura, pasteurizado, esterilizado, UHT, reconstituído, concentrado, em pó, integral, semidesnatado (ou parcialmente desnatado) e desnatado) e soro de leite (líquido, concentrado e em pó), adicionado ou não de produtos ou substâncias alimentícias, gordura vegetal, leite fermentado, fermentos lácteos selecionados e outros produtos lácteos. A base láctea representa pelo menos 51% do total de ingredientes do produto (BRASIL, 2005).

As bebidas lácteas podem conter em sua formulação, além do soro, do leite e dos cultivos de bactérias lácticas já tradicionais (bebidas lácteas fermentadas), acidulantes, aromatizantes, reguladores de acidez, estabilizantes, espessantes, emulsificantes, corantes, conservantes, pedaços, polpa ou sucos de frutas e mel (Thamer & Penna, 2006).

Soro doce, ácido e desmineralizado têm sido igualmente usados extensivamente em aplicações industriais para a fabricação de bebidas, iogurtes e outros produtos com base láctea (PENNA; OLIVEIRA; TAMINE, 2003).

De acordo com o regulamento técnico de identidade e qualidade de bebida láctea (BRASIL, 2005), bebidas lácteas podem ser classificadas em:

- Não Fermentadas;
- Sem adição (ou sem produtos) ou com adição (ou com produtos);
- Fermentadas;
- Sem adição (ou sem produtos) ou com adição (ou com produtos);
- Sem adição de leites fermentados ou com adição de leites fermentados;
- Tratadas / Não Tratadas termicamente após fermentação.

O valor nutritivo é a principal diferença entre o iogurte e a bebida láctea. Esta pode ter teores mínimos de proteína variando de 1,0 a 1,7%, dependendo de sua classificação, enquanto que, para o iogurte, o teor mínimo é de 2,9%. No iogurte, o máximo de ingredientes não-lácteos é 30%, já em bebidas lácteas esse percentual pode chegar a 49% em relação ao teor de sólidos totais. O conservante sorbato de potássio,

contudo, pode estar presente no iogurte somente através da adição do preparado de frutas, enquanto que na bebida láctea sua adição é permitida (LAZZARINI, 2009).

Na realização de análises de bebidas lácteas, foi observado que o teor de sólidos, bem como os de carboidratos, proteínas e gordura apresentam grandes variações em função da porcentagem do soro em que é formulada a bebida láctea. No caso de bebidas lácteas fermentadas essas variações foram apresentadas nos trabalhos de Penna, Oliveira & Tamine (2003), Cunha et al (2009), Castro et al (2008) e Penna, Sivieri & Oliveira (2000), conforme demonstra a tabela 01:

TABELA 01- Comparativo Composições, Acidez e pH - Bebidas Lácteas

Trabalho	% Sólidos Totais	% Carboi dratos	% Gordura	% Proteína	pH	% Acidez
Penna, Oliveira & Tamine (2003)	15,25-17,96	-	0,20-1,43	-	4,02-4,66	-
Cunha et al (2009) 50% soro	14,83	11,02	1,43	1,74	4,24	0,71
Cunha et al (2009) 40% soro	16,66	12,21	1,71	2,08	4,26	0,72
Cunha et al (2009) 30% soro	18,08	13,29	1,91	2,23	4,27	0,72
Castro et al (2008) 30% soro	14,90	9,43	2,13	2,70	-	0,78
Penna, Sivieri & Oliveira (2000) Nestlé	21,71	-	1,00	-	4,08	-
Penna, Sivieri & Oliveira (2000) Danone	19,81	-	1,20	-	3,99	-
Penna, Sivieri & Oliveira (2000) Batavo	19,93	-	1,20	-	3,86	-
Penna, Sivieri & Oliveira (2000) Parmalat	19,01	-	1,80	-	4,01	-
Penna, Sivieri & Oliveira (2000) Vigor	19,99	-	1,10	-	3,94	-

A substituição parcial do leite da vaca por soro de leite tem se apresentado como uma boa alternativa para a preparação de bebidas lácteas. Tal substituição na fabricação de produtos alimentícios se apresenta, dessa forma, como uma alternativa bastante

viável devido ao seu alto valor nutricional e baixo custo (PENNA OLIVEIRA; TAMIME, 2003).

2.1.1 Ingredientes

Para se produzir bebida láctea de qualidade, a escolha dos ingredientes é muito importante.

Em bebidas lácteas, os ingredientes podem ser classificados em obrigatórios ou opcionais. Os primeiros são aqueles que compõem a base láctea, ou seja, leite, soro e iogurte, no caso de bebidas lácteas fermentadas. Já os segundos, de acordo com a legislação, podem ser lácteos, como manteiga e creme de leite, ou não-lácteos, como açúcar, polifosfatos, estabilizantes, e contar com a adição de corantes, aromas e polpas de frutas (BRASIL, 2005).

2.1.1.1 Leite e Leite em pó

O leite apresenta-se como uma emulsão líquida em que a fase contínua é formada de água e substâncias hidrossolúveis ao passo que a fase dispersa é formada, principalmente, de micelas de caseínas e de glóbulos de gordura (SGARBIERI, 2005).

O leite é uma solução aquosa diluída e se comporta como tal. Por causa de sua constante dielétrica, que é quase tão alta quanto à da água pura, substâncias polares se dissolvem bem no leite enquanto os sais tendem a se dissociarem. O pH do leite, a temperatura ambiente, é de aproximadamente 6,7. A viscosidade é baixa, variando de $1,404 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, para leite desnatado e $1,631 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, para leite integral, ressaltando-se, ambos a 20 °C. A atividade de água (a_w) do leite é muito alta, cerca de 0,995. A densidade é de aproximadamente $1029 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a 20 °C e varia especialmente de acordo com o conteúdo de gordura (WALSTRA et al, 2006).

Em relação aos sólidos totais contidos no leite, a lactose é o único carboidrato do leite, composto de galactose e glicose. A gordura do leite é formada predominantemente por triglicerídeos, porém há uma grande variedade de ácidos graxos com tamanho de cadeias variadas (2 a 20 átomos de carbono). Além dos triglicerídeos, são encontrados também fosfolipídeos, monoglicerídeos, diglicerídeos, ácidos graxos livres e colesterol. Entre os minerais são encontrados K, Na, Ca, Mg e Cl (WALSTRA et al, 2006) .

Cerca de 95% do total de nitrogênio presente no leite está na forma de proteínas. Estas podem ser classificadas em dois grupos: as caseínas e as proteínas do soro. As caseínas correspondem a aproximadamente 80% das proteínas do leite, sendo divididas em α_{s1} , α_{s2} , β e γ (FOX, 1989), e as proteínas do soro são aquelas que permanecem em solução em pH 4,6 (20 °C), formadas pela α -lactoalbumina, β -lactoglobulina, albumina do soro (sanguíneo) bovino, imunoglobulinas e peptídeos de baixo peso molecular procedentes da proteólise de algumas caseínas (WALSTRA et al/2006).

Na tabela 2 são apresentadas as composições de leite integral, semidesnatado e desnatado:

TABELA 02- Composição Leite Integral, Semidesnatado e Desnatado

COMPONENTE	Leite Integral (/100g)	Leite Semidesnatado (/100g)	Leite Desnatado (/100g)
Umidade	87,1 g	89,98 g	91,37 g
Proteína	3,30 g	3,30 g	3,30 g
Gordura	4,0 g	1,60 g	0,10 g
Carboidratos	4,60 g	4,70 g	4,80 g
Minerais	700 mg	419 mg	432 mg

Fonte: Walstra/2006

O leite em pó é definido como o produto da desidratação do leite de vaca. Ele pode ser integral, desnatado ou parcialmente desnatado. O leite em pó integral deve ter, no mínimo, 26% de gordura, e, no máximo, 3,5% de umidade enquanto que o desnatado deve ter, no máximo, 1,5% de gordura, e 4,0% de umidade (BRASIL, 1997).

Na tabela 03, são apresentadas as composições do leite em pó integral e desnatado:

TABELA 03- Composição Leite em pó Integral e Desnatado

COMPONENTE	Leite Integral em pó (/100g)	Leite Desnatado em pó (/100g)
Umidade	2,5 g	3,0 g
Proteína	24,8 g	33,6 g
Gordura	26,0 g	1,0 g
Carboidratos	38,0 g	51,0 g
Minerais	6,3 g	8,5 mg

Fonte: Walstra/2006

2.1.1.2 Soro

O soro do leite é um subproduto resultante da fabricação de queijos e é obtido por coagulação enzimática ou ácida das quais obtém-se o soro doce e o soro ácido, respectivamente (CAPITANI et al, 2005).

O soro de queijo é um líquido opaco de cor amarelo-esverdeado que representa cerca de 80 a 90% do leite, e contém cerca de 55% do total de sólidos existentes no leite integral (WALSTRA, 2006). O soro é fonte de lactose, cálcio, proteína e vitaminas solúveis, sendo assim considerado como fonte de nutrientes (MAGENIS et al, 2006).

O soro doce é obtido na fabricação de queijos como o cheddar, suíço e provolone. O soro ácido, por sua vez, é subproduto obtido na fabricação de produtos como o requeijão (CAPITANI et al, 2005). Soro doce, ácido e desmineralizado têm sido usados extensivamente em aplicações industriais para a fabricação de bebidas, iogurte e outros produtos com base láctea (PENNA, OLIVEIRA & TAMINE, 2003).

Os valores de composição do soro são apresentados na tabela 4:

TABELA 04 - Composições- Soro Ácido e Soro Doce

Componente	Soro Doce (%)	Soro Ácido(%)
Lactose	4,9	4,4
Proteínas	0,8	0,7
Minerais	0,5	0,8
Gordura	0,2	0,04
Ácido Lático	0,2	0,5
Água	93,4	93,6

FONTE: Fox, 1989

Em média, cada tonelada de soro não tratado despejado por dia no sistema de tratamento de esgoto equivale à poluição diária de cerca de 470 pessoas. Sua grande concentração de matéria orgânica dificulta a sua estabilização pelos processos convencionais de tratamento biológico, causando a inativação dos microrganismos. O soro possui DBO entre 30.000 e 60.000 mg de O₂/L dependendo do processo utilizado na elaboração do queijo, e DQO em torno de 50.000 mg de O₂/L (ANDRADE & MARTINS, 2002).

O descarte do soro de leite, gerado na produção de queijo, também afeta significativamente a qualidade dos efluentes, como indicado na tabela 5:

TABELA 05 - Comparativo de efluentes em laticínios, com diferenças de processo

Parâmetros	Instalação com recuperação do soro	Instalação sem recuperação do soro
	mg/L	
DBO	2.397	5.312
DQO	5.312	20.599
Gorduras	96	463
N _{total} (Nitrogênio)	90	159
P _{total} (Fósforo)	26	21

FONTE: EUROPEAN COMMISSION –JAN/2006 - ABIQ, 2006

Segundo Andrade & Martins (2002), aproximadamente 50% da produção do soro é tratada e empregada em vários produtos alimentícios, sendo que, deste total, quase a metade é usada diretamente na forma líquida.

Ao longo de muito tempo, o soro foi considerado um produto indesejável durante o processo de fabricação do queijo (FITZSIMONS; MULVIHILL & MORRIS, 2007). Durante décadas, essa parte do leite era dispensada pela indústria de alimentos. Somente a partir da década de 70, os cientistas passaram a estudar as propriedades dessas proteínas (HARAGUCHI; ABREU & DE PAULA, 2006).

Vários trabalhos de pesquisa vêm sendo desenvolvidos em diversos países visando criar opções para a utilização do soro, evitando, assim, que ele funcione como agente de poluição ambiental, devido à sua alta demanda biológica de oxigênio (DBO) (CAPITANI et al, 2005).

No Brasil, alternativas para o uso do soro têm sido pesquisadas, uma vez que ao mesmo tempo em que é descartado como efluente, as empresas alimentícias importam isolado e concentrado de proteína do soro para usar na fabricação de produtos alimentícios (GAUCHE et al, 2008).

A utilização do soro permite o aproveitamento das propriedades funcionais de suas proteínas. As proteínas do soro representam, pois, 12-15% do extrato seco do soro, além de serem conhecidas por seu alto valor nutricional e propriedades funcionais (MAGENIS et al, 2006). As principais propriedades funcionais destas proteínas são emulsificação, formação de espumas, gelificação e aumento de viscosidade (GONZALEZ-MARTINEZ et al, 2002).

As estruturas dos produtos lácteos e das bebidas lácteas são influenciadas pelas proteínas, e, em alguns casos, pela gordura, além de fatores como pH e temperatura de processos. Esses componentes, incluindo sólidos de baixo peso molecular, e os processos aos quais eles são submetidos, determinam a textura e a microestrutura dos produtos (SCHKODA; HECHLER & KESSLER, 1999).

A substituição de leite por soro em produtos como iogurte ou bebidas lácteas provoca excessiva redução na concentração de sólidos totais, resultando em uma menor consistência bem como um maior índice de fluidez (GAUCHE et al, 2008).

Os níveis recomendáveis de adição de soro em pó em produtos lácteos estão em torno de 1-2%, sendo que teores superiores a esses níveis podem comprometer as propriedades sensoriais como o sabor (GONZALEZ-MARTINEZ et al, 2002).

Para a fabricação de bebidas lácteas fermentadas, o soro deve ser clarificado, pasteurizado, resfriado e estocado até o momento da utilização. Se necessário, deverá ter seu teor de sólidos corrigido com soro em pó ou concentrado. Além disso, não deve ter a presença de fungos, que podem inibir a fermentação. A quantidade de soro a ser adicionada vai depender das características do produto que se deseja fabricar, bem como da qualidade do estabilizante/espessante utilizado para que não haja separação de fases (LAZZARINI, 2009).

Em relação ao soro em pó, Gonzalez–Martínez et al (2002) afirmaram que seu principal componente é a lactose e que esta pode chegar a atingir um teor superior a 70%. Fox (1989) complementa ao mencionar que quantidades consideráveis de minerais como cálcio e potássio também se mostram presentes (Tabela 6):

TABELA 06 – Composição Soro em pó

Componente	Soro Doce (%)
Umidade	3,8
Lactose	74,6
Proteínas	10,9
N não protéico	2,7
Gordura	1,0
Cinzas	8,3
Ácido Lático	1,25

FONTE: Fox, 1989

Em 2008, a produção de queijo controlada pelo SIF (Serviço de Inspeção Federal) foi de aproximadamente 669 mil toneladas, produzidas a partir de 6,69 bilhões de litros de leite. Desse total de leite empregado na fabricação de queijos foram gerados em média 5,1 bilhões de litros de soro líquido (75,8%). Do total de soro líquido, estimou-se que apenas 50% tenha sido aproveitado industrialmente, ou seja, 2,55 bilhões de litros. Por fim, desse total, aproximadamente 1 kg para cada 16 kg de soro líquido foram transformados em soro em pó totalizando cerca de 159 mil toneladas.

Esse volume de soro em pó, ao preço médio de US\$ 600/tonelada, gerou cerca de US\$ 96 milhões no ano (ABIQ, 2008).

2.1.1.3 Estabilizantes/Espessantes

Segundo Ribeiro & Seravalli (2007), hidrocoloides são polímeros de cadeia longa, de alto peso molecular, extraídos de algas marinhas, sementes, exudados de árvores, colágeno animal, por sínteses microbianas ou pela modificação de polissacarídeos naturais. O desempenho dessas moléculas em solução varia de acordo com as condições físico-químicas do meio.

Ünal, Metin & Isikli (2003) afirmam que polissacarídeos, como carragena, gelatina, amidos modificados, goma xantana e goma guar são comumente adicionados a iogurtes e bebidas lácteas com a finalidade de desempenhar funções que podem variar de espessantes, estabilizantes a agentes de gelificação, trazendo benefícios como aumento de firmeza, prevenção da sinerese, além de conferir boa estabilidade e consistência adequada. Podem apresentar também outras propriedades como estabilização de emulsões e de sóis, controle de cristalização, inibição de sinerese, encapsulação e formação de filmes (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

A consistência dos produtos alimentícios pode ser influenciada por fatores como teor de sólidos, teor de proteínas, temperatura e concentração dos espessantes. Em relação aos produtos lácteos, as gomas são normalmente adicionadas com objetivo de se ajustar a viscosidade, alterando, dessa forma, a consistência do produto (THAIUDOM; GOFF, 2003). De acordo com Ünal, Metin & Isikli (2003), se as concentrações das proteínas e das gomas forem otimizadas, ocorrerá a máxima interação entre esses compostos. Caso não se atinja essa condição, as interações hidrocoloide-hidrocoloide ou proteína-proteína podem predominar, afetando, assim, a estabilidade do produto (RAO, 1999).

A goma guar é uma galactomanana neutra de peso molecular 220.000 D, extraída da *Cyamopsis tetragonolobus*, que contém em sua estrutura moléculas de manose e galactose ligadas por meio de ligações glicosídicas α -1,4, numa relação estimada de 1,8 e 2,1, respectivamente. A goma guar consiste em um polímero rígido de cadeia linear possuindo uma estrutura que evita associações de cadeias, facilitando a penetração de água entre as unidades dos monômeros (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). É estável ao calor, solúvel em água, hidrata-se rapidamente produzindo soluções de alta

viscosidade em baixas concentrações, porém não forma géis (JAIN, ANJIAH & BABBAR, 2005).

A goma guar, quando adicionada em mistura com polissacarídeos gelificantes, como agar-agar ou carragena, aumenta a força do gel modificando sua textura. Exibe sinergia com amido e com outras gomas, como a goma xantana, aumentando a viscosidade da solução (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Segundo Ribeiro & Seravalli (2007), a goma guar é uma goma natural que se apresenta como pó fino de coloração branco-creme, de odor fraco, que não requer aquecimento para desenvolver viscosidade. Uma dispersão de $1\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$ desse hidrocoloide pode apresentar uma viscosidade de até 60.000 Pa.s dependendo da temperatura, da força iônica e da presença de outros componentes. É normalmente utilizada em concentrações $\leq 1\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$, devido à sua capacidade de fornecer dispersões de alta viscosidade.

Soluções de goma guar apresentam comportamento não newtoniano, com propriedades de fluidos pseudoplásticos, indicando que a sua viscosidade diminui à medida em que se aumenta a taxa de deformação (PENNA, 1999). Koksoy & Kiliç (2003) afirmaram que a viscosidade de soluções contendo goma guar também se reduz quando há hidrólise. Normalmente essa goma é hidrolisada a monossacarídeos em altas temperaturas em meios ácidos.

Sandolo et al. (2009) declararam que a goma guar é amplamente usada em várias aplicações industriais devido ao seu baixo custo e sua habilidade de produzir soluções altamente viscosas mesmo em baixas concentrações.

Não é encontrada no seu estado nativo no Brasil, sendo a maior parte dela usada na indústria alimentícia nacional de origem indiana. Especifica-se ainda que em julho/2011 a goma guar apresentava preço em torno de US\$ 7,50/kg (VOGLER, 2011).

A goma carragena é um polissacarídeo de alto peso molecular, preparada por meio da extração alcalina (e modificação) de algas marinhas vermelhas. Consiste de uma galactana composta de unidades alternadas de 3- β -galactopirranose e 4- α -galactopirranose, sulfatadas ou não. São polímeros lineares de estrutura irregular com aproximadamente 25.000 unidades de galactose (DU TOIT; PILLAY & DANCKWERTS, 2006). É uma goma complexa separável em cinco frações: κ (kappa), λ (lâmbda), μ (mu), ι (iota) e ν (nu) (BOBBIO; BOBBIO, 2001). Dessas frações, a κ , ι e λ são as mais utilizadas em alimentos, sendo as duas primeiras gelificantes e a última não

gelificante. O peso molecular e a estrutura das frações determinam suas propriedades funcionais. A proporção das diferentes frações varia com a espécie da alga e seu habitat (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

A κ -carragena é um forte polímero gelificante que contém 25% de éster sulfato e, aproximadamente, 34% de 3,6 anidrogactose em função do peso molecular. Íons alcalinos como K^+ ou Ca^{2+} ligam-se a hélice da κ -carragena (DU TOIT; PILLAY & DANCKWERTS, 2006). Formam géis firmes e rígidos, porém instáveis aos processos de congelamento/descongelamento (DICKINSON & VAN VLIET, 2003).

A formação de géis com ι -carragena não é realizada por um íon específico, embora íons de cálcio sejam os mais efetivos na construção da estrutura do gel. Formam, todavia, géis fracos e de textura macia além de manter a estabilidade ao congelamento e ao descongelamento (DICKINSON & VAN VLIET, 2003).

Costell, Peyrolón & Durán (2000) observaram que a adição de sacarose aumenta a resistência à compressão, resultando géis de carragena mais fortes.

A goma carragena interage de forma sinérgica com muitas gomas, principalmente com a goma locusta, que, dependendo de sua concentração, pode trazer benefícios como o aumento da viscosidade, além do aumento da força e da elasticidade do gel. A carragena é usada em sistemas à base de leite ou de água para estabilizar as suspensões (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Carragenas são largamente usadas em empresas alimentícias e farmacêuticas como agentes espessantes, possuindo, em solução, caráter tixotrópico. São usadas por suas propriedades gelificantes, emulsificantes, espessantes e estabilizantes em produtos lácteos e outros tipos de alimentos (DU TOIT; PILLAY & DANCKWERTS, 2006).

É usualmente adicionada na relação de 0,01 e 0,03g.(100g)⁻¹ durante a fabricação de achocolatados, sorvetes, sobremesas e queijos (PENNA; OLIVEIRA; TAMIME, 2003).

Segundo Hernandez et al (2001), quando se comparou dispersões de goma locusta, λ -carragena e κ -carragena, a dispersão de κ -carragena apresentou a melhor consistência aproximadamente, quatro vezes maior do que dispersão de goma locusta e aproximadamente 45 vezes maior do que a formulação contendo λ -carragena.

Em emulsões lácteas, a carragena proporciona propriedades estabilizantes, gelificantes e espessantes para o produto, devido a suas interações com as proteínas do leite (CAMACHO; MARTÍNEZ-NAVARRETE & CHIRALT, 2004). Segundo

Artignan, Corrieu & Lacroix (1996), a solubilização do cálcio, particularmente o cálcio coloidal, proveniente das micelas de caseína, pode neutralizar cargas negativas dos grupos sulfatos na dupla hélice da κ -carragena. Esta não só é fortalecida pelo cálcio, como é aumentada em sua rigidez e característica quebradiça, provavelmente por ligar grupos sulfatos de cadeias de polissacarídeos adjacentes, o que conduz a um aumento do número de ligações internas entre as cadeias de polissacarídeos. Como resultado, o gel perde parte de sua flexibilidade, havendo ainda queda na coesão e na taxa de deformação.

De acordo com Artignan, Corrieu & Lacroix (1996), géis de κ -carragena se apresentam muito quebradiços quando submetidos a alguma tensão de cisalhamento. Para compensar essa característica, os autores supracitados formularam composições de κ -carragena com ι -carragena e com goma locusta, resultando em aumento da capacidade de absorção de tensão em ambos os casos sem modificar as propriedades de ruptura e resistência dos géis. No gel contendo ι e κ carragena, pelo fato de haver repulsão interna e externa entre esses grupos, não há a formação de um gel mais compacto. O que dispõe, por sua vez, de κ e ι -carragena apesar de apresentar menor rigidez e menor força para ruptura, demonstra uma maior elasticidade (ARTIGNAN; CORRIEU & LACROIX, 1996).

A carragena é um espessante que pode ser encontrada em território nacional a um custo aproximado de R\$ 34,50/kg (VOGLER, 2011).

Produzida pela *Xantomonas campestris*, a xantana tem em sua cadeia: D-glucose, manose e ácido glucurônico (BOBBIO; BOBBIO, 2001). As moléculas de goma xantana possuem uma conformação helicoidal (simples ou dupla hélice) comportando-se como um espessante (PENNA, 1999). Gelifica somente em presença de outras gomas, especialmente goma locusta; forma soluções e sua viscosidade é pouco afetada pelo pH e por variações de temperatura (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

É totalmente solúvel em água quente ou fria e produz dispersões de viscosidade muito alta em concentrações muito baixas. Com a goma guar aumenta-se a viscosidade, e com a goma locusta forma-se gel termorreversível (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

A capacidade de ligar água da goma xantana e sua associação em cadeias organizadas são propriedades importantes na estabilização de emulsões, suspensões e dispersões aquosas (SANCHEZ et al, 1997).

As soluções de goma xantana apresentam comportamento pseudoplástico, importante para a liberação de odores voláteis, maciez e aparência do produto. Operações de bombeamento e enchimento foram muito facilitadas por tal comportamento (PENNA, 1999).

A goma xantana não é encontrada no seu estado nativo no Brasil, sendo normalmente importada, provindo da China, e comercializada aqui por um preço aproximado de US\$ 8,00 /kg (VOGLER, 2011).

Além de gomas, existem também outros espessantes que são frequentemente empregados em processos de fabricação de bebidas lácteas.

A gelatina é uma proteína de origem animal amplamente utilizada na indústria alimentícia e farmacêutica (FAKHOURI et al, 2007). Com alto valor nutritivo, contém aminoácidos essenciais como a lisina. Em detrimento disso, a Comissão Europeia classificou a gelatina como um alimento na sua forma original (HARRIS,1990).

A gelatina comercial é um produto protéico solúvel em água quente, obtida por meio de hidrólise parcial do colágeno com ácido ou álcali diluídos, respectivamente designadas por gelatinas tipo A e B. Em virtude da variedade de fontes de colágeno e dos diferentes métodos de produção, as gelatinas comerciais apresentam diferenças em suas propriedades físicas e químicas. Elas podem variar tanto na composição e na sequência de aminoácidos nas cadeias polipeptídicas, quanto no ponto isoelétrico e massa molecular (ROMAN & SGARBIERI, 2007).

Segundo Shahiri Tabarestani et al (2010) 95% das gelatinas comerciais são derivadas de mamíferos, principalmente obtidas de peles de suínos e bovinos, e o restante, cerca de 5%, são obtidos a partir de ossos de suínos e bovinos. Por razões sócio-culturais, novas fontes alternativas têm sido exploradas, como a pele de peixe, por serem altamente requisitadas especialmente em produtos “kosher” e “halal”.

Do ponto de vista estrutural, gelatinas diferem de outras proteínas, pois há uma considerável ausência de ordem interna e uma configuração aleatória das cadeias dos polipeptídeos em solução aquosa. A característica mais marcante da gelatina é sua solubilidade em água, incomum em sistemas proteicos (SOBRAL, HABITANTE & MONTERREY-QUINTERO, 2003).

Segundo Fiszman, Lluch & Salvador (2000), em sistemas com leite sem adição de gelatina, o gel formado pelas proteínas do leite coagulado são muito fracos, apresentando alto grau de sinerese. Entretanto, em casos onde a gelatina é adicionada, o comportamento é similar aos géis de gelatina obtidos sem aquecimento, ou seja,

mostram um claro ponto de fissura e altos valores, em módulo, de rigidez. A força de ruptura do gel de gelatina em leite formado pelo calor é muito maior do que aquela correspondente ao gel de leite formado por acidificação ou mesmo quando comparado ao gel de gelatina em água, por haver um efeito de reforço mecânico na rede de gel com proteínas do leite em complexos com a presença de gelatina. Aqueles autores também registraram que géis de gelatina em leite coagulados pelo calor não apresentaram sinerese, devido à capacidade de retenção de água da gelatina.

A gelatina é um espessante de baixo custo e sabor neutro, podendo ser usada sozinha ou junto com outros espessantes como amido modificado e goma guar. Tem-se avaliado o potencial dela para usá-la na faixa de pH, quando ocorre a coagulação ácida, para formar géis lácteos (FISZMAN, LLUCH & SALVADOR, 2000).

Por fim, sobre a gelatina, pontua-se que se trata de um espessante que pode ser amplamente encontrado no território nacional a um custo relativamente baixo na faixa de R\$ 18/kg (VOGLER, 2011).

Amidos modificados também funcionam como alternativas de espessantes em produtos alimentícios. As necessidades industriais de amidos com propriedades especiais levaram ao desenvolvimento de amidos modificados. Essas modificações visam obter amidos com cadeias menores, ou que tenham suas ramificações alteradas por transglicosidação, ou, ainda, que sejam interligadas ou adquiram substituintes volumosos, etc. (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Cada amido modificado pode possuir diversas propriedades, em maior ou menor grau, prestando-se assim para usos específicos na indústria de alimentos. Amido sódico apresenta, em geral, bons resultados como um polímero hidrofílico, possuindo papel de agente espessante na preparação de suspensões para aplicações farmacêuticas e também alimentícia. Predominantemente composta de polissacarídeos ramificados, como a amilopectina, e polissacarídeos lineares, como a amilose, os amidos modificados usualmente conferem uma maior solubilidade em água fria, além de absorverem água mais rapidamente para formar gel (DU TOIT; PILLAY & DANCKWERTS, 2006).

Amido modificado é um espessante que pode ser amplamente encontrado no território nacional a um custo relativamente baixo, na faixa de US\$ 10,60/kg (VOGLER, 2011).

2.1.2 Processo de Fabricação

O processo de fabricação de bebidas lácteas não fermentadas e sem adição (seja de leites fermentados e/ou produto(s), substância(s) alimentícia(s) ou outros produtos lácteos) é iniciado pela adição de seus ingredientes, como leite, soro, açúcar, polifosfatos e estabilizantes.

Essa mistura normalmente é aquecida, para a melhor dissolução dos ingredientes adicionados, e homogeneizada antes de ser submetida ao tratamento térmico (LAZZARINI, 2009).

Após o aquecimento, a bebida é resfriada; nesse ponto é feita adição de preparados de frutas, aromas e corantes, sendo posteriormente homogeneizada para depois ser envasada e posteriormente distribuída (LAZZARINI, 2009).

2.2 Reologia

Reologia pode ser genericamente definida como o estudo da deformação da matéria ou ainda como o estado da mobilidade dos fluidos. As propriedades reológicas são baseadas no escoamento e deformação dos alimentos quando submetidos a uma tensão. Dados como força aplicada, princípios básicos do escoamento do fluido, além das equações de movimento e conservação da massa, são importantes para o estudo de reologia em alimentos (RAO, 1999).

A reologia dos fluidos é estudada, principalmente, por meio da medida de viscosidade. A medida desta é a medida da resistência ao movimento (deformação) das várias camadas paralelas de um fluido, movendo-se laminarmente com um gradiente de velocidade uniforme, D , de separação dessas camadas, quando sob a ação de uma tensão de cisalhamento τ (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Alimentos fluidos são aqueles que não retêm sua forma, mas adquirem a forma do reservatório em que está contido. Alimentos fluidos e semissólidos podem apresentar grandes variações de comportamento reológico se alternando de newtoniano a fluidos dependentes do tempo e viscoelásticos (RAO, 1999).

No estudo das propriedades reológicas de um alimento, o conhecimento da sua composição, especialmente dos importantes componentes estruturais (polímeros dissolvidos, sólidos suspensos), da estrutura do alimento em si (estrutura homogênea ou

fases separadas, emulsão), além das condições de processo e estocagem, pode ser útil porque tais itens sempre afetam o comportamento daquelas propriedades (RAO, 1999).

Na indústria alimentícia, a reologia pode desempenhar um papel fundamental em quatro áreas: controle de qualidade, controle de processo, concepção das linhas de fabricação e desenvolvimento de novos produtos. Durante o processamento dos alimentos, por ocasião do escoamento através de bombas, trocadores de calor, filtros, etc., os ingredientes alimentícios são expostos a vários tipos de tensão. As condições de processamento têm um efeito decisivo na microestrutura e propriedades reológicas de sistemas alimentares (DE CASTRO, 2002).

2.2.1 Classificação dos Fluidos

Os fluidos podem ser classificados em newtonianos e não newtonianos. Fluidos newtonianos são aqueles que, além de apresentar viscosidade constante a uma dada temperatura, também exibem uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação (STEFFE, 1996).

Quando a viscosidade do fluido não é constante, ele é classificado como fluido não newtoniano: compostos que se caracterizam por possuir comportamento reológico no qual suas curvas de escoamento (tensão de cisalhamento x taxa de deformação) não são lineares e não passam pela origem, sendo a viscosidade aparente desses fluidos não constantes. Muitas suspensões sólido-líquido e líquido-líquido são consideradas não newtonianas, como por exemplo, soluções de macromoléculas (polissacarídeos). Alimentos quase sempre estão classificados como fluidos não-newtonianos (RAO, 1999).

Os fluidos não newtonianos podem ser agrupados basicamente em três grandes grupos: (1) Fluidos Independentes do Tempo, (2) Fluidos Dependentes do Tempo e (3) Fluidos Viscoelásticos. Essa classificação é arbitrária uma vez que a maioria dos fluidos não newtonianos geralmente exibe uma combinação de dois ou até três tipos de características não newtonianas. Entretanto, geralmente é possível identificar a característica não newtoniana predominante no fluido, e usar essa informação como base para cálculos reológicos (CHHABRA, RICHARDSON, 2008).

2.2.1.1 Fluidos Independentes do Tempo

Esses fluidos podem ser classificados em três tipos: (1) Pseudoplásticos ou *shear thinning*, (2) Dilatantes ou *shear thickening* e (3) Viscoplasticos.

Fluidos Pseudoplásticos ou *Shear Thinning* – O tipo mais comum de fluidos não newtonianos independentes do tempo, os fluidos pseudoplásticos, são aqueles em que a viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão de cisalhamento (CHHABRA; RICHARDSON, 2008). Uma das teorias para essa queda frente à tensão de cisalhamento deve-se à quebra de unidades estruturais do alimento devido a forças hidrodinâmicas geradas durante o cisalhamento (RAO, 1999).

Fluidos Dilatantes ou *Shear Thickening* – Sistemas de fluidos dilatantes são similares aos fluidos pseudoplásticos, porém com a diferença de que há aumento da viscosidade à medida que se aumenta a tensão de cisalhamento (RAO, 1999). Uma das teorias para esse comportamento é o fato de que, para baixos valores de tensão de cisalhamento, o líquido presente é suficiente para preencher os espaços vazios entre as partículas tendo aquele, nessa condição, papel lubrificante no movimento das partículas, e, como consequência, as tensões resultantes aplicadas são pequenas. Em altas tensões de cisalhamento, por outro lado, o material expande e se dilata; por isso, nesse caso, não há líquido suficiente para preencher os espaços vazios, e não se consegue prevenir o contato sólido-sólido, o que resulta não só um atrito maior entre as partículas, como maiores tensões de cisalhamento. Esse mecanismo causa um aumento rápido na viscosidade aparente com aumento da tensão de cisalhamento (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

Fluidos Viscoplasticos – É interessante notar que um material viscoplastico também apresenta viscosidade aparente que diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Em taxas de cisalhamento muito baixas, a viscosidade aparente tende efetivamente ao infinito até o instante imediatamente anterior à ruptura do material, ou até mesmo quando é iniciado o escoamento. É possível considerar que esses materiais possuam uma classe particular de comportamento pseudoplástico (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

2.2.1.2 Fluidos Dependentes do Tempo

O comportamento reológico de muitos materiais tem sua viscosidade aparente dependendo não só da tensão de cisalhamento aplicada, mas também do tempo no qual o fluido está sendo submetido à essa tensão (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

Fluidos Tixotrópicos - Alimentos que exibem queda de viscosidade com o tempo são denominados fluidos tixotrópicos. A maior parte dos alimentos que exibem esse comportamento são sistemas heterogêneos. Quando as forças hidrodinâmicas são suficientemente altas durante o cisalhamento, as ligações interpartículas são quebradas, resultando na redução do tamanho de unidades estruturais que, por sua vez, oferecem menor resistência para escoarem durante o cisalhamento (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

Fluidos Reopéticos ou Antitixotrópicos - Fluidos que apresentam comportamento reológico dependente do tempo apresentando fenômeno inverso à tixotropia, ou seja, que constataam aumento da viscosidade com o tempo, são chamados de fluidos reopéticos ou antitixotropia (RAO, 1999).

2.2.2 Fórmulas Reológicas

- Ostwald-de Waele (Lei da Potência)

Comportamento Reológico Independente do Tempo

A relação entre tensão de cisalhamento (Pa - em escala logarítmica) e taxa de deformação (s^{-1}) para fluidos pseudoplásticos pode frequentemente ser aproximada por uma linha reta, quando projetada em escala logarítmica, passando pela faixa limitada de tensão de cisalhamento.

Para essa parte da curva de escoamento, a seguinte fórmula para o cisalhamento é aplicável:

$$\tau_{yx} = \kappa(\gamma_{yx})^n \quad \text{ou} \quad \tau_{yx} = \kappa|\dot{\gamma}_{yx}|^{n-1} \cdot \dot{\gamma}_{yx} \quad (\text{Equação 1})$$

(CHHABRA; RICHARDSON, 2008)

Onde:

τ é a tensão de cisalhamento, ou seja, o componente de tensão aplicada paralelo a área tangencial considerada;

γ a correspondente taxa de deformação;

n é o índice de comportamento e

κ índice de consistência do fluido (STEFFE, 1996).

Com fluidos newtonianos, a viscosidade aparente e a viscosidade newtoniana são idênticas, mas μ pela lei da potência é definida como sendo:

$$\mu = \frac{\tau_{yx}}{\gamma_{yx}} = k(\gamma_{yx})^{n-1} \quad (\text{Equação 2})$$

(STEFFE, 1996)

Para fluidos pseudoplásticos, o índice de comportamento pode assumir valores entre 0 e 1. Quanto menor o valor de n , maior o grau de pseudoplasticidade. Para fluidos dilatantes, o índice deverá ser superior a 1. Quando $n = 1$, o modelo da lei da potência descreve o comportamento newtoniano (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

Em outras palavras, μ aumenta com a elevação da tensão aplicada para fluidos dilatantes e substâncias plásticas de Bingham. Viscosidade aparente diminuirá com o aumento da tensão aplicada quando $0 < n < 1,0$, mas se comporta de maneira contrária quando $n > 1,0$. A viscosidade aparente é constante para materiais newtonianos ($n=1$) (STEFFE, 1996).

Embora a lei da potência ofereça a representação mais simples de comportamento pseudoplástico, há uma série de limitações nela.

Geralmente esse modelo é aplicado apenas a uma limitada faixa de taxa de cisalhamento e, portanto, os valores ajustados de κ e n dependerão desta faixa considerada. Esse modelo também não se aplica a tensões de cisalhamento próximo de zero e tendendo a infinito (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

Os valores do coeficiente de consistência do fluido κ dependem do valor numérico de n e, portanto, os valores de κ não podem ser comparados quando valores de n forem diferentes da faixa de n analisada. Apesar destas limitações, a lei da potência

talvez seja ainda a mais empregada na literatura em aplicações relacionadas com a engenharia (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

2.2.3 Instrumentos Reológicos

Os instrumentos reológicos capazes de medir propriedades reológicas de alimentos fluidos e semissólidos podem ser classificados como rotacionais e cilíndricos. (STEFFE, 1996).

Segundo Steffe (1996), sistemas cilíndricos (tubo) permitem apenas uma passagem de material e podem ser empregados em aplicações para fluidos newtonianos. Instrumentos rotacionais, que são os mais indicados para aplicação em fluidos não newtonianos, podem, por sua vez, ser operados em velocidade angular constante ou no modo oscilatório. São equipamentos usados geralmente para avaliar o comportamento de dependência do tempo dos fluidos. Há quatro tipos de instrumentos rotacionais: cone, placa, placas paralelas e cilindros concêntricos. O modo de tensão controlada é bastante empregado em instrumentos rotacionais, pois facilita a coleta de dados e a correta interpretação do fenômeno estudado, ajudando a entender a estrutura interna dos materiais em questão. Na reologia de alimentos, os viscosímetros rotacionais são os mais comumente usados (PENNA, 1999).

2.3 Reologia de Bebida Láctea

Segundo Penna, Oliveira & Tamine (2003), as bebidas lácteas podem ser caracterizadas como fluidos não newtonianos com comportamento tixotrópico resultante da quebra estrutural durante o ciclo de ruptura.

O conteúdo de sólidos totais frequentemente apresenta maior influência no comportamento reológico desses produtos quando comparado aos níveis adicionados de um espessante como a κ -carragena (PENNA; OLIVEIRA & TAMINE, 2003).

Segundo Ünal, Metin & Isikli (2003), além da carragena, as proteínas do soro também são capazes de interagir com outros tipos de gomas, como a goma guar e a goma xantana. Cunha et al (2009) observaram que bebidas lácteas são fluidos não newtonianos com comportamento pseudoplástico e que, quanto menor o teor de soro em bebidas lácteas, maior o teor de sólidos. Consequentemente, quanto menor o teor de

soro, maiores serão os teores de proteínas, lipídios e carboidratos. O maior teor proteico numa bebida láctea está relacionado a uma maior viscosidade. Castro et. al. (2008) também apreenderam comportamento pseudoplástico ($0 \leq n \leq 1$) para bebidas lácteas com ou sem adição de oligofrutose.

Cunha et al (2009) realizaram ensaios com bebidas lácteas variando os teores de soro em 50%, 40% e 30% em suas respectivas formulações. A taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), para bebidas lácteas com composição de 50 e 40% de soro, variou entre 3,67 e 111,29 s^{-1} ; e para bebidas lácteas com composição de 30% de soro, oscilou entre 1,86 e 38,13 s^{-1} , levando-se em consideração que todos os ensaios foram realizados na temperatura de $(4,0 \pm 0,1) ^\circ C$. A velocidade rotacional variou entre 3 e 91 rpm para as bebidas com 50% a 40% de soro, aumentando 2 rpm a cada 20 segundos, e variou entre 2 e 41 rpm, aumentando 1 rpm para cada 1 minuto no caso da bebida láctea com 30% de soro.

Os resultados obtidos para κ ($Pa.s^n$) demonstraram que os valores foram menores nas bebidas lácteas em que foram adicionados proporções maiores de soro (0,064 para 50% de soro; 0,171 para 40% de soro; e 0,923 para 30% de soro), enquanto que os resultados obtidos para índice de comportamento de fluxo (n) demonstraram que todas as bebidas, independentes de seu teor de soro, apresentaram comportamento pseudoplástico (0,74, 0,64 e 0,45, respectivamente). Quanto maior a concentração de soro na formulação, maior o comportamento pseudoplástico e, conseqüentemente, menor será a viscosidade aparente. Os valores de viscosidade aparente das bebidas foram 0,036 Pa.s, 0,075 Pa.s e 0,263 Pa.s, determinados a partir da taxa de deformação de 10/s (CUNHA et. al. (2009). O modelo da lei da potência foi perfeitamente aplicado nesse experimento, visto que os valores de R^2 foram superiores a 0,98 (CUNHA et. al., 2009).

Em relação à sinerese, Cunha et al (2009) afirmaram que em um gel em que a estrutura é mais aberta, portanto, com maior probabilidade de haver sinerese, ela pode estar relacionada com um maior teor de soro e menor de caseína, pois há redução de interações intermoleculares e maior separação do soro. Os maiores índices de sinerese foram obtidos em bebidas lácteas que possuíam os maiores teores de soro (50%).

Castro et. al. (2008) produziram bebida láctea com 30% de soro e obtiveram valores de κ ($Pa.s^n$), n e μ ($Pa.s$) numa faixa de temperatura de 2 a 8 $^\circ C$. Para sua amostra-controle, sem adição de oligofrutose, os valores de κ variaram de 47,38 $Pa.s^n$ a 20,75 $Pa.s^n$; os valores de n ; de -0,260 a -0,116, enquanto μ variou de \square 0,345 Pa.s a 0,269

Pa.s. O comportamento reológico dessas medições foi descrito pela lei de potência, onde σ foi expresso em (Pa), $\dot{\gamma}$ em (/s), κ como o fator de consistência, em (Pa.sⁿ), e n, o índice de fluidez. Os valores de viscosidade foram medidos com uma taxa de deformação de 50/s. Em concentrações de oligofrutose (2 e 5%) uma queda de índice de consistência (κ) e viscosidade foram verificadas.

Bebidas lácteas incluindo ayran, na presença ou na ausência de espessantes apresentaram comportamento pseudoplástico e tixotrópico, verificado através da lei da potência. Para se fazer esse estudo reológico, realizaram-se ensaios com e sem a presença de hidrocoloides. Os hidrocoloides empregados, no caso, foram a gelatina e a pectina de alto teor de metoxila (0,25% e 0,50%), além de goma guar e goma locusta em concentrações de 0,10% e 0,25% de cada um. No ensaio em que nenhum espessante foi utilizado, os parâmetros reológicos κ , n, μ_{ap} foram 37.10⁻³ Pa.sⁿ, 0,77 e 15.10⁻³ Pa.s, respectivamente. Todos os valores de viscosidade aparente foram obtidos a partir de taxa de deformação de 55/s.

Goma guar e goma locusta em baixas concentrações aumentaram o índice de comportamento reológico (n) do ayran, tornando-o próximo do newtoniano. Porém, essas mesmas concentrações de ambas as gomas, em contato com proteínas do leite, proporcionaram ao fluido um comportamento não newtoniano. A pseudoplasticidade da bebida láctea aumentou com a elevação da concentração dos hidrocoloides. Para todos eles, um aumento na concentração foi acompanhado pelo aumento da pseudoplasticidade mostrada pela diminuição do índice de comportamento reológico. Aumentando a concentração de goma guar para 0,25%, o n diminuiu. No presente estudo, o aumento da viscosidade pelo uso de hidrocoloides está associado também à redução da separação do soro. Usando-se concentrações iguais de ambos os estabilizantes, goma guar e goma locusta, o aumento de viscosidade se mostrou maior quando comparado à ação isolada só da goma guar ou da goma locusta (KOKSOY; KILIÇ, 2003).

Penna, Oliveira e Tamine (2003) fizeram avaliações reológicas variando os níveis adicionados de carragena e de teor de sólidos totais em formulações de bebidas lácteas. Por meio da lei da potência, a bebida láctea foi também caracterizada como fluido não newtoniano com tixotropia e pseudoplasticidade. Os ensaios foram feitos a 5 °C e 25 °C, onde através da lei da potência se determinou valores de κ (Pa.sⁿ) e n. A 5 °C, os valores de κ oscilaram entre 0,018 Pa.sⁿ e 3,137 Pa.sⁿ, dispondo de,

respectivamente, 7,50 e 9,91 g.(100g)⁻¹ de sólidos totais; os valores de n variaram entre 0,202 e 0,851, contendo 0,25 e 0,05 g/100g de carragena, respectivamente. A 25 °C, os valores de κ convergiram entre 0,008 Pa.s⁻ⁿ e 2,738 Pa.s⁻ⁿ; os de n, entre 0,266 e 0,871. Na maior parte dos casos em que foi empregada a metodologia de superfície de respostas variando diferentes teores de sólidos totais e carragena, o conteúdo de sólidos de bebidas lácteas teve influência maior no comportamento reológico do que na presença de carragena (PENNA; OLIVEIRA & TAMINE, 2003).

Iogurtes prontos para beber (*Stirred Yoghurts*), assim como as bebidas lácteas, apresentam comportamento não newtoniano. Nesses produtos, o soro pode substituir parte do leite em sua formulação, alterando o produto final, com redução de sua viscosidade. Essa mudança pode causar uma excessiva redução na concentração de sólidos totais, conduzindo o iogurte a uma menor consistência, exibindo também valores de tensão de cisalhamento menores (GAUCHE et al, 2008).

A adição de soro na formulação de iogurte contribui para que o produto tenha uma melhor coesão em sua estrutura, o que pode ser explicado pelo aumento da capacidade de ligar água de iogurtes enriquecidos com proteínas do soro, comparado aos iogurtes sem adição de proteínas do soro (GAUCHE et al , 2008).

O modelo adotado para avaliar o comportamento não newtoniano de iogurtes prontos para beber foi a lei da potência: $\mu = \kappa \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$. (GAUCHE et al , 2008, e SODINI; MONTELLA & TONG , 2005).

Guggisberg, Eberhard e Albrecht (2007) realizaram adições de concentrados de proteínas de soro, após tratamento térmico, nas proporções de 3%, 6%, 9% e 12% em iogurtes prontos para beber. O resultado do ensaio foi de uma expressiva redução da força do gel, quando comparado com a amostra controle (0% proteína do soro), embora a quantidade de sólidos tenha aumentado. Os resultados indicaram que as proteínas do soro não contribuem para a matriz do gel, atuando como quebrador da estrutura, ou como preenchedor destrutivo ou inerte, por causa de sua inabilidade para formar rede coesa com a matriz do iogurte. Os autores realizaram medições reológicas oscilatórias em iogurtes após 6 dias de armazenamento a 5 °C, e o índice de consistência (κ^* (Pa.s)) apresentou valores de 693 (0% soro), 544 (3% soro), 491 (6% de soro), 343 (9% do soro) e 194 (12% de soro). O fator de potência dinâmico (n^*) variou de 0,151 (0% de proteína do soro) a 0,115 (12% proteína do soro), apresentando pequeno aumento nas propriedades elásticas com o aumento do teor de proteínas do soro. Em relação à tensão

de cisalhamento ($G'=G''$) e viscosidade complexa (μ^*), assim como em κ^* e n^* , os valores diminuiram à medida que houve aumento dos teores de proteína do soro. Tanto para tensão de cisalhamento e viscosidade complexa, a maior queda ocorreu em valores de 0 a 3% de isolado de proteína do soro. Entre 3% e 12%, para ambos os casos, a queda de tensão de cisalhamento diminuiu seguindo uma tendência linear.

Sodini, Montella e Tong (2005) realizaram ensaios em iogurtes prontos para beber, onde foi padronizaram o teor de gordura em 10g/kg, misturando leite desnatado pasteurizado e leite integral pasteurizado (35g/kg de gordura), além de fixarem o teor de proteína em 45g/kg. Para se chegar a tal teor de proteína, foram efetuadas ou adições de concentrado de proteína de soro (concentração de 340g /kg de soro) ou de leite em pó, o que os conduziu à premissa de que a capacidade de ligar água de iogurtes enriquecidos com soro foi maior do que o iogurte controle, enriquecido com leite em pó. Os ensaios foram realizados num reômetro de cilindros concêntricos mantendo as amostras a 10 °C. Os resultados de capacidade de ligar água dos iogurtes enriquecidos com concentrados de proteínas do soro variaram de 601 a 638g/kg, enquanto que a amostra enriquecida com leite em pó apresentou valor de 501g/kg. Entretanto, de acordo com às medições de viscosidade (viscosidade brookfield, viscosidade complexa e viscosidade aparente), a amostra enriquecida com leite em pó apresentou valores superiores aos valores correspondentes às amostras enriquecidas com concentrados de proteínas do soro.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Material de Consumo

3.1.1.1 Leite em pó desnatado

Foi utilizado leite desnatado Molico – Embalagem: Latas com capacidade de 300 g – Fabricante Nestlé.

3.1.1.2 Soro de Leite em pó

Foi utilizado soro de leite em pó Alibra – Embalagem: Saco de papelão com capacidade de 25 kg.

3.1.1.3 Sacarose

Foi utilizado Açúcar União Refinado “Especial” – Embalagem: Filme plástico de PEBD impresso, com capacidade de 1 kg – Fabricante Cosan Alimentos S.A.

3.1.1.4 Goma Guar

Foi utilizada amostra de 50 g de goma guar Higung HV400F Hindustan, procedente da Índia, em embalagem do tipo “*Stand Pouch*”, metalizada, gentilmente cedida pela Vogler.

3.1.1.5 Goma Xantana

Foi utilizada amostra de 50 g de goma xantana F80 Deosen, procedente da China, em embalagem do tipo “*Stand Pouch*”, metalizada, gentilmente cedida pela Vogler.

3.1.1.6 Goma Carragena

Foi utilizada amostra de 50 g de goma carragena Biomar 30 (κ_2 predominante - híbrido de κ e ι), procedente do Chile, em embalagem do tipo “*Stand Pouch*”, metalizada, gentilmente cedida pela Vogler.

3.1.1.7 Gelatina

Foi utilizada amostra de 50 g de gelatina pele bovina 180 Bloom, 30 mesh Gelnex, procedente Santa Catarina, Brasil, em embalagem do tipo “*Stand Pouch*”, metalizada, gentilmente cedida pela Vogler.

3.1.1.8 Amido Modificado

Foi utilizada amostra de 50 g de Amido Modificado Rezista Tate & Lyle (RVA Viscosity @ 50 ° C 850 - 1300 cps), procedente dos Estados Unidos, em embalagens do tipo “*Stand Pouch*”, metalizada, gentilmente cedida pela Vogler.

3.1.2 Equipamentos

3.1.2.1 Balança analítica – Micronal S/A

3.1.2.2 Balança semianalítica – Sartorius

3.1.2.3 Centrífuga Beloinox

3.1.2.4 Centrífuga Fanem - Excelsa 2

3.1.2.5 Bloco digestor Tecnal mod. 40/25

3.1.2.6 Destilador de Nitrogênio Tecnal mod. TE-036/1

3.1.2.7 Estufa com renovação e circulação de ar Marconi mod. MA037

3.1.2.8 Mufla Fanem

3.1.2.9 Potenciômetro Micronal mod. B-474.

3.1.2.10 Reômetro digital Brookfield modelo DV-III com banho termostático

3.1.2.11 Agitador Mecânico Digital IKA Modelo RW 20

3.1.3 Softwares

3.1.3.1 Minitab 15.1

O software Minitab 15.1 foi utilizado para realização dos cálculos estatísticos ao longo do trabalho.

3.2 Métodos

3.2.1 Planejamento Experimental e Análise Estatística

O trabalho foi desenvolvido em duas partes. Na primeira etapa foram realizados dois planejamentos experimentais, com objetivo de se realizar uma triagem das variáveis que foram testadas, e, na segunda etapa, realizou-se outro planejamento experimental somente com a presença dos hidrocoloides selecionados, com intenção de se escolher a melhor formulação.

O primeiro planejamento foi o fatorial fracionário 2^{5-1} , no qual foi avaliado o desempenho de cada um dos hidrocoloides (gomas guar, xantana, carragena, gelatina e amido modificado), e suas interações na bebida láctea, para identificar quais hidrocoloides exerciam influência significativa ao nível de 5% de significância, apresentado na tabela 07:

TABELA 07 – Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-1}

Ensaio	Codificado					Valores Reais				
	GUA	XAN	CAR	GEL	AMI	GUA	XAN	CAR	GEL	AMI
1	-	-	-	-	+	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07
2	+	-	-	-	-	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05
3	-	+	-	-	-	0,05	0,07	0,05	0,05	0,05
4	+	+	-	-	+	0,07	0,07	0,05	0,05	0,07
5	-	-	+	-	-	0,05	0,05	0,07	0,05	0,05
6	+	-	+	-	+	0,07	0,05	0,07	0,05	0,07
7	-	+	+	-	+	0,05	0,07	0,07	0,05	0,07
8	+	+	+	-	-	0,07	0,07	0,07	0,05	0,05
9	-	-	-	+	-	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05
10	+	-	-	+	+	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07
11	-	+	-	+	+	0,05	0,07	0,05	0,07	0,07
12	+	+	-	+	-	0,07	0,07	0,05	0,07	0,05
13	-	-	+	+	+	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07
14	+	-	+	+	-	0,07	0,05	0,07	0,07	0,05
15	-	+	+	+	-	0,05	0,07	0,07	0,07	0,05
16	+	+	+	+	+	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07

Onde: GUA: Guar; XAN: Xantana; CAR: Carragena, GEL: Gelatina e AMI: Amido Modificado

No segundo planejamento foi empregado o fatorial fracionário 2^{4-1} , com objetivo de se selecionar os hidrocoloides significativos a partir do universo das gomas que haviam sido pré-selecionadas na etapa anterior, o que pode ser observado na tabela 08:

TABELA 08- Planejamento Fatorial Fracionário 2⁴⁻¹

Ensaio	Codificado				Valores Reais			
	GUA	XAN	CAR	AMI	GUA	XAN	CAR	AMI
1	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05
2	+	-	-	+	0,07	0,05	0,05	0,07
3	-	+	-	+	0,05	0,07	0,05	0,07
4	+	+	-	-	0,07	0,07	0,05	0,05
5	-	-	+	+	0,05	0,05	0,07	0,07
6	+	-	+	-	0,07	0,05	0,07	0,05
7	-	+	+	-	0,05	0,07	0,07	0,05
8	+	+	+	+	0,07	0,07	0,07	0,07

Onde: GUA: Guar; XAN: Xantana; CAR: Carragena, e AMI: Amido Modificado

Na segunda parte do trabalho foi realizado planejamento composto central com três pontos centrais, utilizando-se os hidrocoloides selecionados na fase anterior – goma xantana e goma guar. Nessa fase foram testadas as concentrações de hidrocoloides de 0,100%, 0,106%, 0,120%, 0,134% e 0,140%, demonstradas na tabela 09:

Tabela 09 – Planejamento Composto 2² Com Pontos Centrais

Ensaio	GUAR	XANT	GUAR	XANT
1	-1	-1	0,05%	0,05%
2	+1	-1	0,07%	0,05%
3	-1	+1	0,05%	0,07%
4	+1	+1	0,07%	0,07%
5	0	0	0,06%	0,06%
6	0	0	0,06%	0,06%
7	0	0	0,06%	0,06%
8	-1,41	0	0,046%	0,06%
9	0	+1,41	0,06%	0,074%
10	+1,41	0	0,074%	0,06%
11	0	-1,41	0,06%	0,046%

Onde: XANT: Xantana

Os cálculos foram realizados a um nível de significância de 5% e, a partir disso, foi possível identificar quais hidrocoloides se mostraram significativos, bem como o desempenho de cada um deles. Os cálculos e as análises estatísticas foram realizados com o auxílio do Minitab 15.1.

3.2.2 Formulação

A formulação da bebida láctea adotada foi composta por uma base láctea contendo 70% de leite desnatado (7,70 kg leite desnatado pó/100 kg produto) e 30% de soro (1,95 kg soro em pó/100 kg produto), que correspondeu a um teor de sólidos solúveis de 9,65 g para cada 100 g de produto. A essa base láctea foram adicionados os espessantes, nas concentrações determinadas pelos delineamentos experimentais e 6% de açúcar. Seguem na tabela 10 as composições de soro em pó e de leite desnatado em pó, de acordo com a ficha técnica fornecida pelos respectivos fabricantes:

TABELA 10 – Composições Leite Desnatado e Soro em pó

Componente	Leite em pó (porção 100 g)	Soro em pó (porção 100 g)
Carboidratos	74 g	50 g
Proteínas	11 g	33,5 g
Gorduras Totais	1,0 g	0
Gorduras Saturadas	0,5 g	0
Gordura Trans	0 g	0
Colesterol	6,0 mg	0
Fibras Alimentares	0 g	0
Cálcio	796 mg	470 mg
Ferro	0,90 mg	-
Sódio	620 mg	-

Fonte: Nestlé (Leite Molico) / Alibra (SW 1108)

3.2.3 Processo de fabricação de bebida láctea

O processo de fabricação da bebida láctea foi realizado conforme descrito por Cunha et. al.(2009) e Castro et. al. (2008), com modificações. Leite desnatado e soro em pó foram reconstituídos, sendo gradualmente dispersos em água previamente aquecida a 40 °C. Essa mistura ficou sob agitação de 1400 rpm a 40 °C por 20 minutos, para obter a

sua total dissolução. Concluída a dissolução do leite e do soro em pó, a base láctea preparada foi levada para ser aquecida no Bico de Merck até 90 °C. Nesse momento, os hidrocoloides e o açúcar foram adicionados à base láctea e mantidos sob agitação de 1400 rpm. Cada formulação de hidrocoloides foi aplicada em 500 g de base láctea preparada. Uma vez atingida a temperatura de 90 °C, a mistura foi mantida por mais 10 minutos a essa mesma temperatura. Em seguida, foi resfriada à temperatura ambiente, envasada e armazenada a 8 °C, como demonstrada na figura 01:

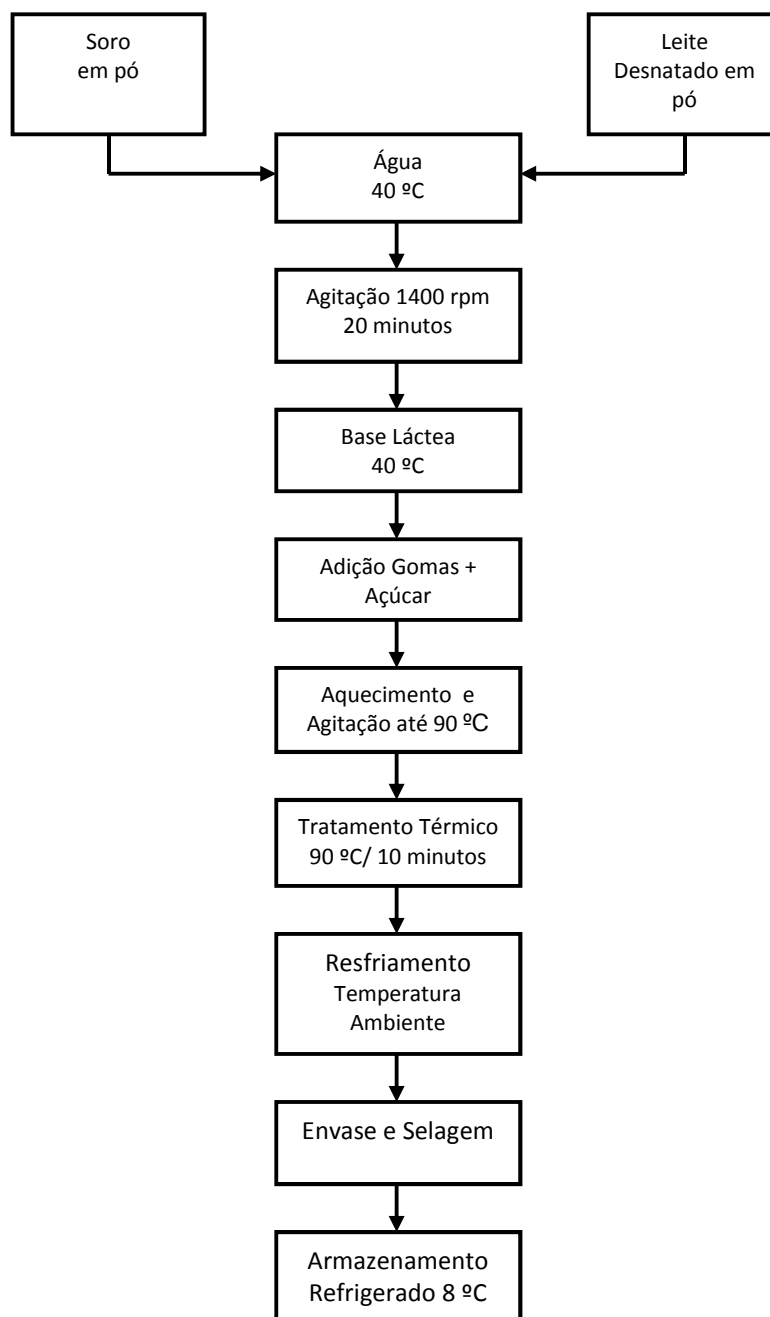


FIGURA 01 – DIAGRAMA DE BLOCOS – ELABORAÇÃO DA BEBIDA LÁCTEA NÃO FERMENTADA

3.2.4 Análises Reológicas

As análises reológicas foram realizadas a (8 ± 1) °C, em triplicata, usando reômetro rotacional Brookfield modelo DVIII com banho termostático e velocidade angular variando de 1 a 10 rpm, com acréscimo de 1,0 rpm a cada quatro segundos. As medidas foram realizadas após 24h de produção.

Essas medições foram realizadas no modo “rampa”, partindo da velocidade inicial 1 rpm até 10 rpm (ida), e, posteriormente, de 10 rpm até 1 rpm (volta).

O probe selecionado foi o spindle SC4-18, e o programa, o Rheocalc V1.0 (Brookfield Engineering Laboratories, 1995). Por recomendação do fabricante, os valores de torque estiveram entre 10 e 90% para uma maior confiabilidade dos dados obtidos (BRASEQ, 1998).

Dado um valor de velocidade angular em rpm, por meio do software Rheocalc 1.0, foram obtidos os valores de torque (%), viscosidade (cp), tensão de cisalhamento (D/cm^2) e taxa de deformação (1/s). As determinações experimentais dos parâmetros reológicos foram feitas de acordo com a Lei da Potência (Ostwald-de Waele).

A viscosidade e a tensão de cisalhamento foram definidas através da aplicação das seguintes fórmulas descritas a seguir:

$$\tau = \kappa \cdot \gamma^n \quad (\text{Equação 3})$$

$$\mu = \kappa \cdot \gamma^{n-1} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

γ – Taxa de Deformação

τ – Tensão de Cisalhamento

μ – Viscosidade Aparente

κ – índice de consistência

n – índice de consistência

A condição de taxa de deformação em que foram desenvolvidos os cálculos foi de 6,60/s, que correspondeu à velocidade de 5 rpm (ida). Considerando que as medições de viscosidade aparente foram conduzidas pelo método “rampa”, variando de 1 rpm a 10 rpm, e retornando a 1 rpm, o valor de 5 rpm corresponde, portanto, a um valor de

taxa de deformação médio, proporcionando valores de viscosidade aparente, além das grandezas reológicas κ e n para uma condição intermediária.

Os valores de κ e n foram obtidos a partir da lei da potência em função do gráfico Tensão de Cisalhamento = f (Taxa de Deformação) alcançada para cada amostra analisada.

3.2.5 Análises físico-químicas

- Acidez em Solução Normal, medida conforme descrito na A.O.A.C. (1995).
- pH: Medido num potenciômetro Micronal modelo V conforme descrito na A.O.A.C. (1995).
- Determinação do Teor de Gordura – Método de Gerber conforme descrito por Atherton & Newlander (1977).
- Determinação de Sólidos Totais – Foi realizada em uma estufa a 105°C, conforme descrito na A.O.A.C. (1995).
- Determinação de Cinzas – Foi realizada numa mufla a 550°C conforme descrito na A.O.A.C. (1995).
- Determinação de Proteína – Foi realizada pelo método de Kjeldahl conforme descrito pelo A.O.A.C. (1995).
- Determinação de Carboidratos - Foi realizada por diferença entre sólidos totais e o somatório dos teores de gordura, proteínas e cinzas, conforme Thamer & Penna (2006).
- Determinação da Sinerese - Foi realizada pelo método da centrifugação utilizado por Gauche (2008) com modificações – 10 g de amostra a $(8 \pm 1) ^\circ\text{C}$ centrifugadas sob refrigeração a aproximadamente 459 g por 10 minutos. O líquido sobrenadante foi separado, pesado e calculado como sinerese. O resultado foi expresso através da seguinte expressão:

$$\text{Sinérese} = 100. \left(\frac{P_{\text{amostra}} - P_{\text{soro}}}{P_{\text{amostra}}} \right) \text{ (Equação 5)}$$

- Avaliação do Produto durante Período de Armazenagem - As amostras foram armazenadas em um refrigerador a $(8 \pm 1) ^\circ\text{C}$, durante 30 dias, e realizadas determinações de viscosidade, sinerese, pH e acidez nos intervalos de 7, 14, 21 e 28 dias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento Experimental

4.1.1 Planejamento Experimental Fatorial Fracionário 2^{5-1}

Foram adotadas para os ensaios as concentrações de -0,05% e +0,07%.

Na primeira etapa foi realizado planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} considerando os hidrocoloides goma guar, goma xantana, goma carragena, gelatina e amido modificado. Seguem na tabela 11, os valores de viscosidade obtidos experimentalmente nessa fase do trabalho:

TABELA 11 – Planejamento Fatorial Fracionario 2^{5-1} (Parte I- Etapa I) - 5 rpm IDA

Ensaio	GUA	XAN	CAR	GEL	AMI	Viscosidade Aparente (Pa.s)	
1	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,07%	0,221	0,190
2	0,07%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,249	0,222
3	0,05%	0,07%	0,05%	0,05%	0,05%	0,286	0,264
4	0,07%	0,07%	0,05%	0,05%	0,07%	0,540	0,494
5	0,05%	0,05%	0,07%	0,05%	0,05%	0,194	0,211
6	0,07%	0,05%	0,07%	0,05%	0,07%	0,252	0,230
7	0,05%	0,07%	0,07%	0,05%	0,07%	0,362	0,344
8	0,07%	0,07%	0,07%	0,05%	0,05%	0,377	0,342
9	0,05%	0,05%	0,05%	0,07%	0,07%	0,185	0,164
10	0,07%	0,05%	0,05%	0,07%	0,07%	0,255	0,240
11	0,05%	0,07%	0,05%	0,07%	0,07%	0,242	0,264
12	0,07%	0,07%	0,05%	0,07%	0,05%	0,359	0,343
13	0,05%	0,05%	0,07%	0,07%	0,07%	0,346	0,300
14	0,07%	0,05%	0,07%	0,07%	0,05%	0,251	0,246
15	0,05%	0,07%	0,07%	0,07%	0,05%	0,349	0,374
16	0,07%	0,07%	0,07%	0,07%	0,07%	0,381	0,388

Para condição de velocidade de 5 rpm (ida), a um nível de significância de 5%, a disposição dos resíduos em torno da curva normal obedeceu a uma distribuição normal, indicando que não existem valores discrepantes e que seus resultados podem ser

analisados por análises de variância. A distribuição dos resíduos em torno da curva normal pode ser observada na figura 02:

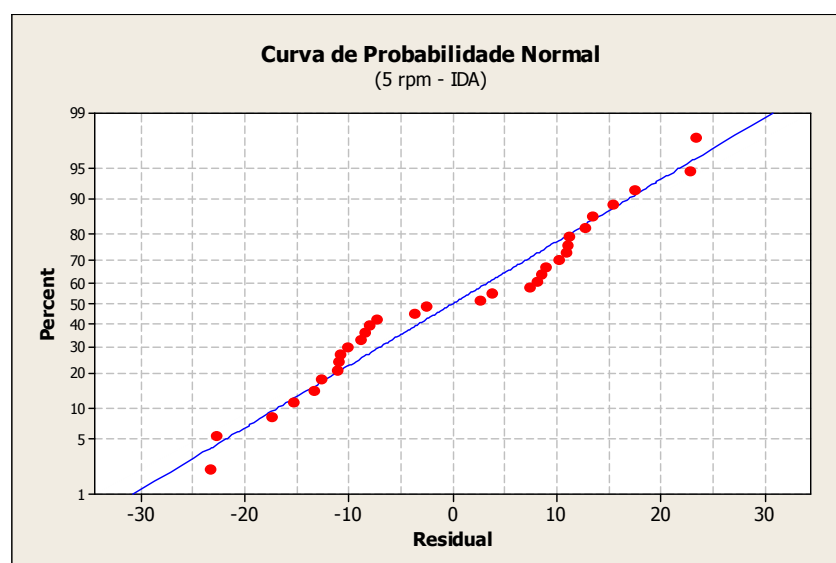


FIGURA 02- Frequência Valores de Resíduos – 5 rpm Ida (Fatorial Fracionário 2^{5-1})

A um nível de significância de 5%, foram calculados os efeitos e os valores de p de cada um dos hidrocoloides. Com base nos valores de p, foi possível concluir que a gelatina foi o único hidrocoloide que não se mostrou estatisticamente significativo em relação às medições de viscosidade aparente, relatadas nesse planejamento experimental, para velocidade de 5 rpm (ida), como pode ser observado na tabela 12:

TABELA 12 – Cálculo dos Efeitos e P (Fatorial Fracionário 2^{5-1})

Hidrocoloides	5 rpm (Ida)	
	Efeito	P
GUAR	0,05464	0,000
XANTANA	0,12206	0,000
CARRAGENA	0,02693	0,001
GELATINA	-0,00544	0,415
AMID. MODIF.	0,03942	0,000

Esses resultados se estenderam também para as velocidades 10 rpm e 5 rpm (volta). Apenas em baixas velocidades (1 rpm, ida e volta), a gelatina se mostrou estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

O método gráfico também contribuiu na análise de cada um dos hidrocoloides no tocante às formulações consideradas. Com base nos gráficos, foi evidenciado que a gelatina não somente teve desempenho estatisticamente inferior aos demais

hidrocoloides testados nesse planejamento, como não se mostrou estatisticamente significativa ($p>0,05$). A goma xantana, por sua vez, apresentou o maior efeito entre todos os hidrocoloides, enquanto que goma guar, goma carragena e amido modificado, embora tenham se declarados estatisticamente significativos ($p<0,05$), denunciaram efeitos muito mais discretos comparados à goma xantana na condição de 5 rpm (ida). Os maiores valores de efeitos atribuídos a esta resultaram em maiores variações de efeito partindo de uma condição de concentração menor para uma condição de concentração maior, portanto, a inclinação da reta, ou seja, a derivada da função de seu efeito a 5 rpm (ida) é maior quando comparada às inclinações de retas observadas nos demais hidrocoloides para a mesma condição. Isso significa que, para menores quantidades de goma xantana que são adicionadas, maiores variações de viscosidade podem ser obtidas. Já para a gelatina, a inclinação da reta foi negativa, e, conseqüentemente, a derivada da função de seu efeito também foi negativa.

Na figura 03, observamos os efeitos de cada um dos hidrocoloides para a velocidade de 5 rpm (ida):

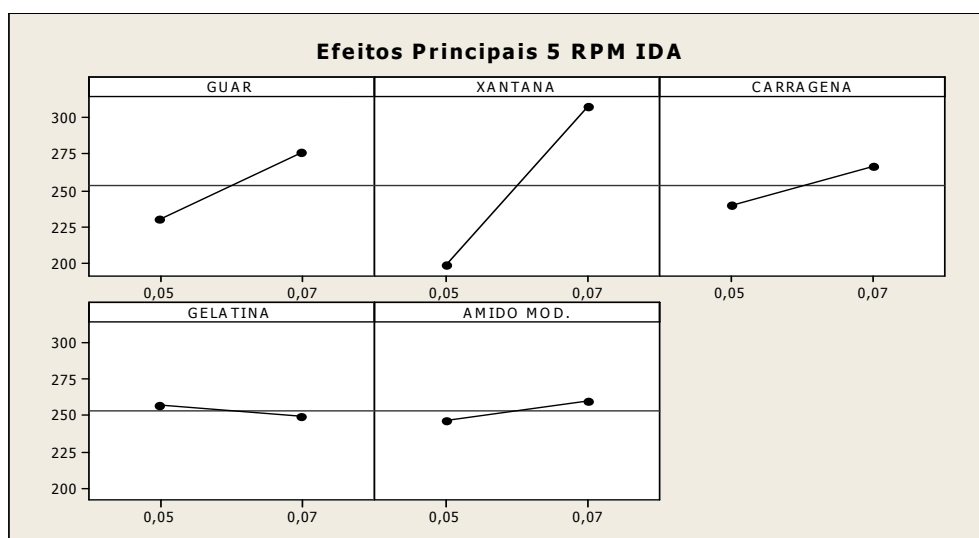


FIGURA 03 – Efeitos Principais 5 rpm Ida

A goma xantana foi o hidrocoloide que destacadamente mais contribuiu com o aumento de viscosidade, tanto individualmente, como em sinergia com outras gomas. Dentre as dezesseis amostras que foram produzidas, oito, entre as nove que apresentaram maiores valores de viscosidade, possuíam a goma xantana na concentração de 0,07%. Dentre as oito formulações com os maiores valores de

viscosidade, goma guar, goma carragena, gelatina e amido modificado, figuraram em no máximo cinco formulações em concentrações de 0,07%.

A goma xantana também foi a goma que melhor contribuiu para o desempenho dos outros espessantes. Os melhores desempenhos da goma guar foram a formulações onde esteve junto à goma xantana, ambas em concentrações de 0,07%. O mesmo ocorreu para a goma carragena, gelatina e amido modificado.

Nessa primeira fase, as amostras BL 07 (0,353 Pa.s; 5 rpm), BL 12 (0,351 Pa.s; 5 rpm), BL 15 (0,362 Pa.s; 5 rpm) e BL 16 (0,385 Pa.s; 5 rpm) foram as que mais se aproximaram aos valores de viscosidade registrados por Cunha et al (2009) (0,263 Pa.s; 10/s), e Castro et al (2008) (0,269 Pa.s; 50/s), em formulações de bebidas lácteas com 30% de soro. As amostras BL 05 (0,203 Pa.s) e BL 09 (0,175 Pa.s) também foram as que apresentaram viscosidades mais próximas à relatada no trabalho de Koksoy & Kiliç (2003), com 0,25% de goma guar em ayran (0,125 Pa.s; 55/s).

A razão para o melhor desempenho da goma xantana nessa formulação de bebida láctea pode ser explicada de acordo com a afirmação de Fitzsimons et al (2008), que analisou a associação de polissacarídeos a β -lactoglobulina desnaturada termicamente, e observou que goma xantana, quando comparada a λ -carragena e goma guar, forma agregados com diâmetros maiores, resultando numa maior viscosidade. Essa afirmação é consistente aos resultados apresentados nesse trabalho. O complexo formado β -lactoglobulina e polissacarídeos contém moléculas de caseínas segundo Tijssen, Canabady-Rochelle & Mellena (2007), que afirmaram que, durante o tratamento térmico, as proteínas do soro desnaturadas se ligam às micelas de caseínas, formando, assim, complexo caseínas – β -lactoglobulina. Os autores ainda atestam que as proteínas do soro podem se ligar entre elas, sendo que a quantidade de desnaturação e subsequente agregação das mesmas é dependente do tratamento térmico aplicado e o pH da bebida.

4.1.2 Planejamento Experimental Fatorial Fracionário 2^{4-1}

Nessa etapa, foi realizado planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com os quatro hidrocoloides pré-selecionados na fase anterior (goma guar, goma xantana, goma carragena e amido modificado). Os valores de viscosidade aparente, obtidos experimentalmente a 1 e 5 rpm (ida) nessa parte do trabalho, podem ser observados na tabela 13:

TABELA 13- Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} (1 rpm e 5 rpm – IDA)

Ensaio	Hidrocoloides				Viscosidade (Pa.s)			
	GUA	XAN	CAR	AMI	1 rpm (ida)		5 rpm (ida)	
1	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,492	0,495	0,199	0,198
2	0,07%	0,05%	0,05%	0,07%	0,699	0,675	0,224	0,228
3	0,05%	0,07%	0,05%	0,07%	0,834	0,948	0,271	0,263
4	0,07%	0,07%	0,05%	0,05%	1,236	1,062	0,509	0,511
5	0,05%	0,05%	0,07%	0,07%	0,597	0,534	0,199	0,189
6	0,07%	0,05%	0,07%	0,05%	0,585	0,621	0,235	0,229
7	0,05%	0,07%	0,07%	0,05%	1,032	0,912	0,324	0,318
8	0,07%	0,07%	0,07%	0,07%	0,903	0,957	0,332	0,326

Os resíduos foram distribuídos de maneira normal em torno da curva normal, com nível de significância de 5%, evidenciando que não houve nenhum ponto discrepante e que os resultados obtidos obedeceram ao modelo da distribuição normal, requisito necessário para a análise dos dados por análise de variância. Na figura 04, é observado a curva de probabilidade normal para 5 rpm (ida):

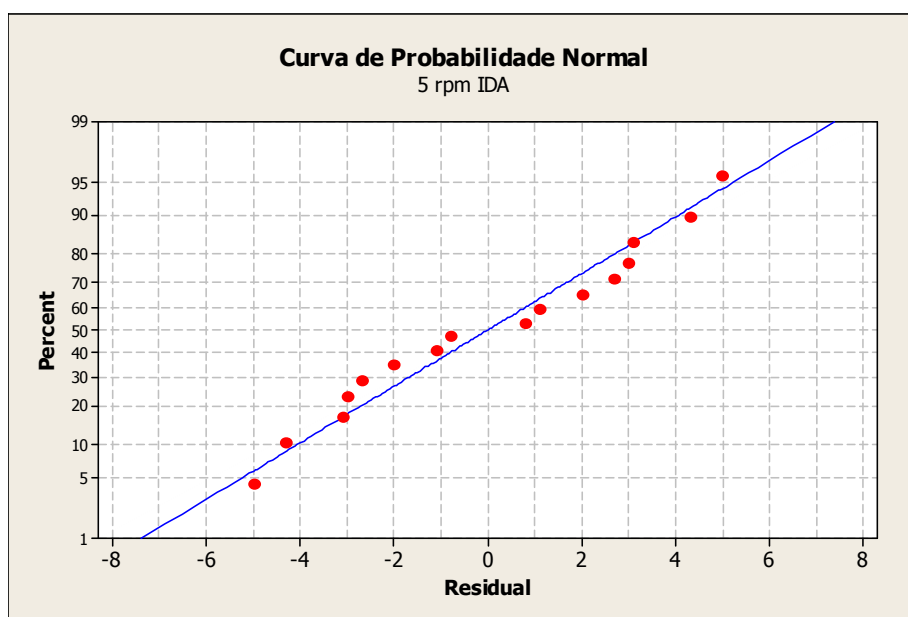


FIGURA 04- Frequência Valores de Resíduos – 5 rpm Ida

Baseado nos cálculos dos efeitos e do p, para 5 rpm (ida), todos os hidrocolóides testados se mostraram estatisticamente significativos ($p < 0,05$), conforme valores de p. Porém, em relação aos valores dos efeitos, houve uma grande discrepância entre os do amido modificado e carragena em relação aos valores dos efeitos apresentados pelos hidrocolóides goma xantana e goma guar. Resultados, como os apresentados para 5 rpm (ida), voltaram a se repetir para as condições de velocidade 10 rpm, 5 rpm (volta) e 1 rpm (volta). Na tabela 14 são demonstrados os valores de efeito e p para condição 5 rpm (ida) :

TABELA 14 – Cálculo dos Efeitos e P (Fatorial Fracionário 2^{4-1}) - 5 rpm (Ida)

Hidrocoloide	5 rpm (ida)	
	Efeito	P
GUAR	0,06509	0,000
XANTANA	0,13977	0,000
CARRAGENA	0,03194	0,000
A. MODIFICADO	-0,02115	0,002

Para a condição de velocidade de 1 rpm (ida), os valores dos efeitos permaneceram apresentando desproporção entre os valores apresentados por carragena e amido modificado em relação as gomas guar e xantana. Entretanto, referente aos valores de p, goma carragena e amido modificado não se apresentaram estatisticamente significativos ($p > 0,05$), como demonstrados na tabela 15:

TABELA 15 – Cálculo dos Efeitos e P (Fatorial Fracionário 2^{4-1}) - 1 rpm (Ida)

Hidrocoloide	1 rpm (ida)	
	Efeito	P
GUAR	0,11210	0,008
XANTANA	0,39779	0,000
CARRAGENA	-0,03787	0,273
A. MODIFICADO	-0,03562	0,301

Essa diferença ocorreu por se tratar de um fluido não newtoniano que não mantém viscosidade constante frente às diferentes taxa de deformação e tensão de cisalhamento; nesse caso, as mudanças foram suficientes para levar carragena e amido modificado à condição de estatisticamente não significativo. Portanto, os únicos hidrocolóides que permaneceram apresentando resultados estatisticamente significativos

($p < 0,05$), para todas as condições de taxa de deformação consideradas, foram a gomas guar e a goma xantana. Embora, apenas na condição de velocidade 1 rpm (ida), a goma carragena e amido modificado não tenham se mostrados estatisticamente significativos ($p > 0,05$), nas demais condições de taxa de deformação, também com base nos valores dos efeitos, ficou evidenciado que goma guar e goma xantana tiveram desempenho superior. O método gráfico também pôde ilustrar que goma carragena e amido modificado exibiram desempenho inferior aos apresentados por goma guar e goma xantana, como exemplificado na figura 05:

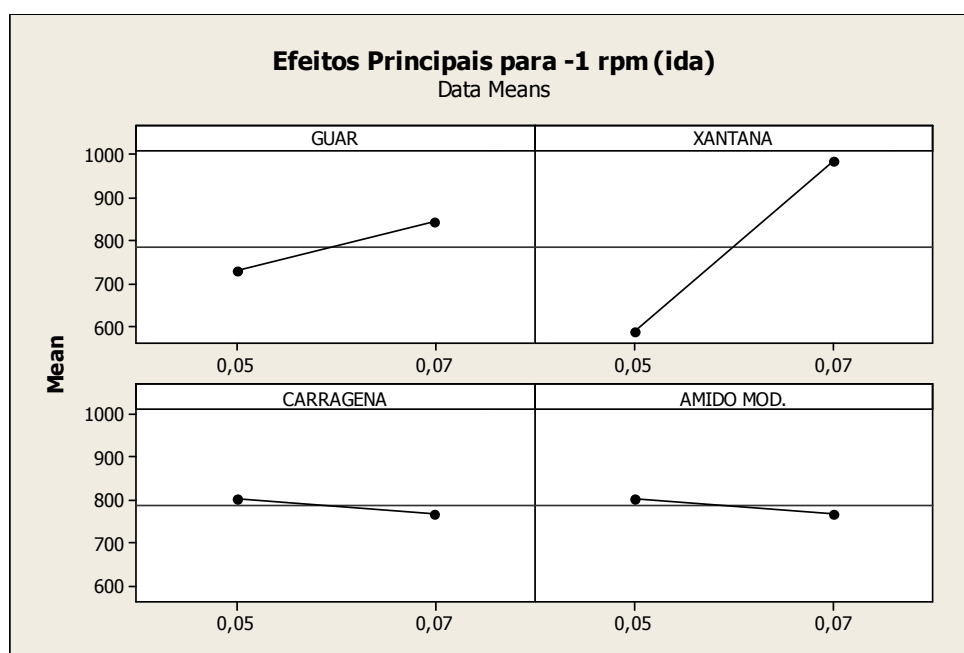


Figura 05 – Efeitos Principais 1 rpm Ida

Pela análise gráfica foi possível observar que a adição de pequenas quantidades de goma xantana pôde resultar em grandes variações de viscosidade. A respeito da goma guar, embora o efeito tenha sido positivo, o mesmo se apresentou de forma mais discreta, enquanto que carragena e amido modificado não se manifestaram de forma estatisticamente significativa ($p > 0,05$).

Nessa fase do trabalho, os valores de viscosidade medidos nas amostras BL 07 (0,321 Pa.s; 5 rpm) e BL 08 (0,329 Pa.s; 5 rpm) foram os que mais se aproximaram àqueles relatados por Cunha et al (2009) (0,263 Pa.s; 10/s) e Castro et al (2008) (0,269 Pa.s; 50/s), ambos para bebidas lácteas com 30% de soro.

Os resultados apresentados nesse momento também foram coerentes aos apresentados na primeira etapa deste estudo e no trabalho de Fitzsimons et al (2008). Este destacou que, durante o tratamento térmico, a goma xantana pôde formar

agregados maiores com proteínas do soro quando comparada à carragena e outros hidrocoloides, proporcionando, dessa forma, viscosidade maior do que a apresentada pelos demais espessantes. É importante destacar ainda nessa fase que, segundo Tijssen, Canabady-Rochelle & Mellena (2007), os complexos formados entre β -lactoglobulina e polissacarídeos contaram com moléculas de caseínas, o que tornaram os agregados ainda maiores.

4.1.3 Planejamento Composto com Pontos Centrais (Parte 2)

Nessa fase do trabalho, o objetivo foi determinar a formulação mais adequada a uma bebida láctea, ou seja, a formulação que apresentasse viscosidade coerente às características de identidade do produto e com uso otimizado de goma guar e goma xantana, hidrocoloides que se mostraram estatisticamente significativos ($p < 0,05$) na primeira fase de ensaios do estudo. Na tabela 16, seguem os valores de viscosidade aparente obtidos nessa parte do trabalho:

TABELA 16 – Viscosidade Aparente – 5 rpm (ida) / -0,05 +0,07 (Parte 2)

Ensaio	GUAR	XANTANA	Viscosidade Aparente (Pa.s)		Média (Pa.s)
1	0,05%	0,05%	0,191	0,190	0,190 \pm 0,0013
2	0,07%	0,05%	0,212	0,221	0,217 \pm 0,0064
3	0,05%	0,07%	0,260	0,259	0,259 \pm 0,0013
4	0,07%	0,07%	0,494	0,505	0,499 \pm 0,0072
5	0,06%	0,06%	0,281	0,284	0,283 \pm 0,0025
6	0,06%	0,06%	0,284	0,287	0,286 \pm 0,0021
7	0,06%	0,06%	0,236	0,233	0,235 \pm 0,0017
8	0,046%	0,06%	0,253	0,245	0,249 \pm 0,0055
9	0,06%	0,074%	0,403	0,394	0,398 \pm 0,0068
10	0,074%	0,06%	0,310	0,293	0,301 \pm 0,0123
11	0,06%	0,046%	0,155	0,160	0,158 \pm 0,0034

Nesse lançamento, a viscosidade oscilou de 0,110 Pa.s (BL 11; 10 rpm) a 1,257 Pa.s (BL 04; 1 rpm). Dentre os valores relatados para velocidade de 5 rpm (ida), os de viscosidade aparente variaram de 0,158 Pa.s (BL 11) e 0,499 Pa.s (BL 04).

Para a condição de velocidade de 5 rpm (ida), os valores médios de viscosidade determinados para as concentrações de hidrocoloides de 0,100% e 0,140% foram,

respectivamente, 0,190 Pa.s (BL01; Guar 0,05% / Xant 0,05%) e 0,499 Pa.s (BL04; Guar 0,07% / Xant. 0,07%). Para a concentração de 0,106%, a viscosidade oscilou de 0,158 Pa.s (BL11; Guar 0,06% / Xant. 0,046%) a 0,249 Pa.s (BL08; Guar 0,046% / Xant. 0,06%). Já para a concentração de 0,134%, os valores variaram de 0,301 Pa.s (BL 10; Guar 0,074% / Xant. 0,06%) a 0,398 Pa.s (BL 09; Guar 0,06% / Xant. 0,074%).

Nas formulações contendo 0,120% de hidrocoloides, incluindo os três pontos centrais, os valores variaram de 0,217 a 0,286 Pa.s. Nos pontos centrais BL 05, BL 06 e BL07 (Guar 0,06% / Xant 0,06%), as viscosidades foram, respectivamente, de 0,283, 0,286 e 0,235 Pa.s, enquanto que as demais amostras com 0,12% de espessantes apresentaram valores de viscosidade de 0,217 Pa.s (BL 02 ; Guar 0,07% / Xant. 0,05%) e 0,259 Pa.s (BL 03 ; Guar 0,05% / 0,07% Xant). Para todas as concentrações testadas, as amostras as quais foram formuladas com goma xantana no nível + demonstraram valores maiores do que formulações similares que continham goma guar no nível +.

Os valores de viscosidade medidos se mostraram coerentes com os valores encontrados nas referências bibliográficas pesquisadas. A amostra BL 09 (0,074% Xant; 0,06% Guar) (0,398 Pa.s; 5 rpm) foi a que apresentou valor de viscosidade mais próximo dos relatados por Cunha et. al. (2009) (0,263 Pa.s; 10/s) e por Castro et. al. (2008) (0,269 Pa.s; 50/s), para condição de bebida láctea com 30% de soro à temperatura de 8 °C. Em relação ao trabalho de Koksoy & Kiliç (2003), para condição na qual se aplicou 0,25% de goma guar em ayran, onde a viscosidade relatada foi de 0,125 Pa.s (55/s), amostras com concentrações baixas de hidrocoloides, como BL 01 (Guar 0,05% ; xant.0,05%) (0,191 Pa.s; 5 rpm) e BL 11 (Guar 0,06% ; Xant. 0,046%) (0,157 Pa.s; 5 rpm), apresentaram resultados mais similares.

Com base nos valores de viscosidade relatados, é observado que as amostras BL 04 (Guar 0,07%; Xant. 0,07%), BL 09 (Guar 0,06%; Xant 0,074%) e BL 10 (Guar 0,074% / Xant. 0,06%) são as que apresentaram os maiores valores viscosidades aparente. Comparando os valores experimentais aos observados nas referências bibliográficas consultadas, os que mais se aproximaram dos registrados por Cunha et. al. (2009), além de Castro et. al. (2008), coincidentemente, foram os das bebidas lácteas 04, 09 e 10, considerando que as medições de Cunha et al. (2009) foram a 10/s, e a de Castro et. al. (2008), a 50/s. Esse fato confirma que esse dado de viscosidade foi atingido em valores altos de taxa de deformação, que, por consequência, sugere que a viscosidade inicial em ambos os casos tenha sido significativamente maior, como

ocorreu nos casos das BL 04 (Guar 0,07%; Xant. 0,07%), BL 09 (Guar 0,06% ; Xant 0,074%) e BL 10 (Guar 0,074% ; Xant. 0,06%).

Cunha et. al. (2009) demonstrou que para uma formulação de bebida láctea com 30% de soro, a viscosidade relatada foi de 0,263 Pa.s, a uma taxa de deformação de 10/s. Dentre os valores dessa taxa que foram trabalhados no método “rampa” adotado, a velocidade de 8 rpm (10,6/s) foi a que mais se aproximou daquele empregado no trabalho de Cunha et. al. (2009). Nessa condição de taxa de deformação, os valores de viscosidade aparente que mais se aproximaram do obtido por Cunha et al (2009) foram BL 9 (Guar 0,06%; Xant 0,074%) (0,302 Pa.s) e BL 10 (Guar 0,074%; Xant. 0,06%) (0,232 Pa.s).

Em consonância com a pesquisa desenvolvida por Castro et. al. (2008), foi registrado valor de viscosidade de 0,269 Pa.s. num valor de taxa de deformação de 50/s. Pelo método “rampa” usado, o valor de taxa de deformação máxima adotado foi de 13,2/s, que corresponde à velocidade de 10 rpm. Nesse ponto, as amostras atingiram seus valores mínimos de viscosidade. Nessa condição de taxa de deformação, o valor de viscosidade aparente de BL 09, 0,265 Pa.s foi o mais próximo do valor medido por Castro et. al (2008).

Na segunda parte do trabalho, o perfil de distribuição dos resíduos se mostrou normal em torno da curva normal, indicando que, também nesse caso, os resíduos estão distribuídos aleatoriamente e de maneira uniforme a um nível de significância de 5%, possibilitando, dessa forma, a análise dos resultados por análise de variância. Na figura 06, observamos a distribuição dos resíduos em torno da curva normal:

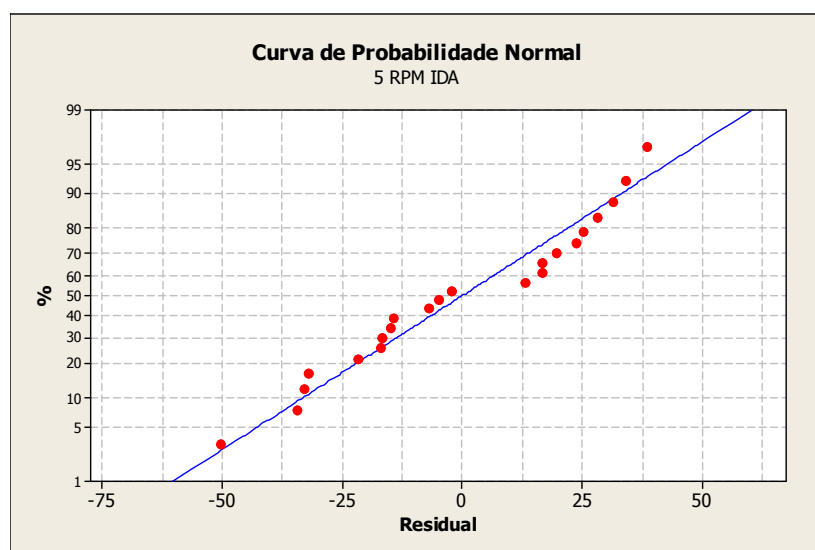


FIGURA 06- Frequência Valores de Resíduos (Viscosidade) – 5 rpm Ida (Parte 2)

O modelo se mostrou muito bem ajustado, com $R^2 = 92,49\%$ ($R^2 \text{ adj} = 90,15\%$), assim como a regressão, com $p=0$, embora a falta de ajuste também tenha se declarado estatisticamente significativa ($p<0,05$) com base no cálculo pela Análise de Variância, o que é possível ser observado na tabela 17:

Tabela 17 – Tabela ANOVA / Viscosidade Aparente (Parte2)

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P
Regressão	5	0,172683	0,034537	40,48	0,000
Interação	1	0,022791	0,022791	26,71	0,000
Erro Residual	16	0,013650	0,000853		
Falta de Ajuste	3	0,010040	0,003347	12,05	0,000
Erro Puro	13	0,003610	0,000278		
Total	21	0,186334			

Entretanto, foi realizado o cálculo da análise de variância para a média dos valores de viscosidade apresentados na tabela 15, e nesse cálculo, a falta de ajuste não se mostrou significativa, o que faz considerar o modelo como bem ajustado ($R^2=92,49\%$ e ($R^2 \text{ adj} = 90,15\%$) e com p regressão estatisticamente significativo ($p<0,05$), apresentando, inclusive, p falta de ajuste não significativa ($p>0,05$), como observado na tabela 18:

Tabela 18 – Tabela ANOVA / Viscosidade Média Aparente (Parte2)

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P
Regressão	5	0,086529	0,017306	12,93	0,007
Interação	1	0,011449	0,011449	8,56	0,033
Erro Residual	5	0,006691	0,001338		
Falta de Ajuste	3	0,005053	0,001684	2,06	0,344
Erro Puro	2	0,001638	0,000819		
Total	10	0,093219			

Também nessa fase do trabalho, goma guar e goma xantana confirmaram seus resultados estatisticamente significativos ($p<0,05$), bem como a interação entre elas.

Esses resultados estão coerentes ao trabalho de Casas, Mohedano & García-Ochoa (2000), pois afirmaram que goma guar e goma xantana apresentaram maiores viscosidades juntas do que quando aplicadas separadamente.

Segundo Sanchez et. al (1997), o comportamento da goma xantana em altas concentrações é o mesmo exibido em soluções de goma xantana junto a proteínas do soro, indicando que, para esse tipo de sistema, a fluidez é controlada pela goma xantana. Pelo fato desta ter se mostrado mais efetiva que a goma guar e a interação em todas as condições de taxa de deformação observadas, podemos afirmar que a goma xantana comandou o perfil reológico desse sistema, como indicado na tabela 19, apresentando os valores de p e dos efeitos para 5 rpm (ida):

TABELA 19 – Cálculo dos Efeitos e P (Parte 2)

Hidrocoloide	5 rpm (Ida)	
	Efeito	P
GUAR	0,086064	0,000
XANTANA	0,174018	0,000
GUAR-XANTANA	0,105128	0,000

Na equação do modelo, foram utilizados como variáveis os coeficientes de regressão significativos ($p < 0,05$) e eliminados os coeficientes de regressão não significativos ($p > 0,05$), como descrito na equação 6:

$$Y = 0,267587 + 0,043032.X_1 + 0,087009.X_2 + 0,052564.X_1X_2 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

Y = viscosidade em Pa.s

X_1 = variável codificada para concentração em % de goma guar

X_2 = variável codificada para concentração em % de goma xantana

Baseado na superfície de resposta, também foi possível visualizar qual a melhor condição de otimização do uso desses hidrocoloides nessa formulação dessa bebida láctea. No caso, trata-se da adoção da concentração máxima para goma xantana, hidrocoloide que se mostrou mais efetivo. Aplicando-se altas concentrações de goma xantana, possibilita-se o uso mínimo da goma guar, mantendo, ainda assim, desempenho reológico altamente satisfatório, como indicado na figura 07:

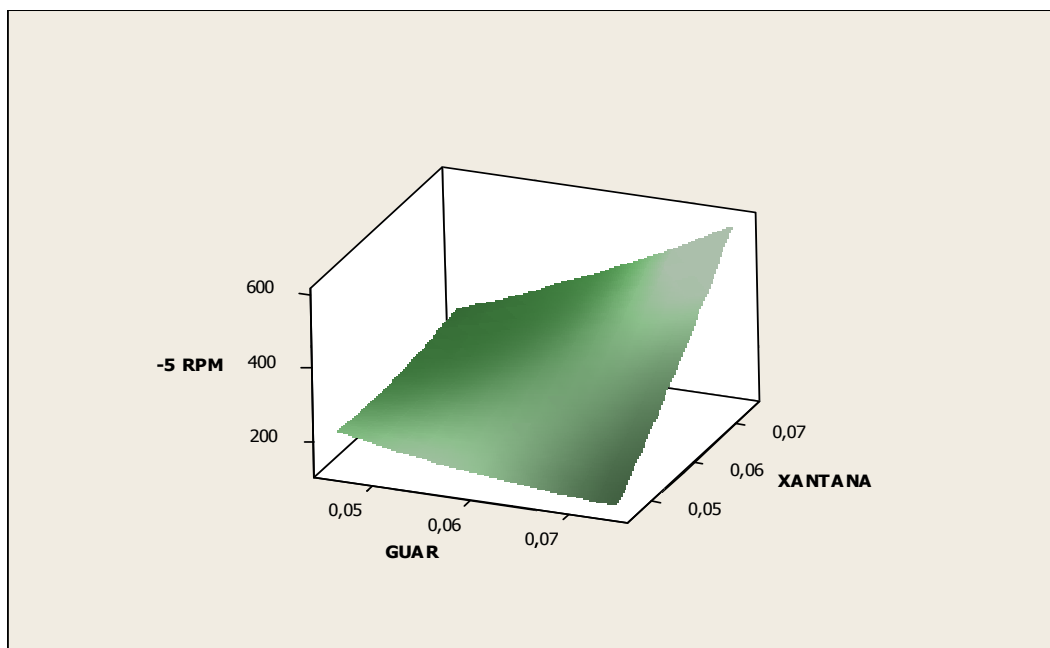


Figura 07: Superfície de Resposta – Viscosidade Aparente (5 rpm / Ida).

Esse perfil foi obtido no trabalho de Gaviria, Restrepo & Suarez (2010), em que, numa bebida láctea contendo goma guar e goma xantana, as formulações com quantidade otimizada de hidrocoloides apresentavam predominância de goma xantana.

Partindo dos valores de viscosidade, foram calculados os valores de κ , provenientes das funções obtidas dos gráficos de tensão de cisalhamento = $f(\text{taxa de deformação})$, e os valores de n , calculados a partir da lei da potência. Na tabela 20 são apresentados os valores obtidos para κ e n , à velocidade de 5 rpm (ida):

Tabela 20 – Índice de Consistência (κ) e Coeficiente de Comportamento Reológico (n)

Ensaio	GUAR	XANTANA	κ (Pa.s ⁿ)		n	
1	-1	-1	0,508	0,522	0,455	0,450
2	+1	-1	0,594	0,609	0,452	0,458
3	-1	+1	0,722	0,724	0,443	0,440
4	+1	+1	1,423	1,425	0,403	0,417
5	0	0	0,872	0,839	0,379	0,409
6	0	0	0,781	0,768	0,455	0,464
7	0	0	0,655	0,640	0,444	0,454
8	-1,41	0	0,756	0,728	0,395	0,400
9	0	+1,41	1,185	1,147	0,410	0,416
10	+1,41	0	0,839	0,889	0,452	0,417
11	0	-1,41	0,391	0,432	0,508	0,492

Em relação ao cálculo dos valores do parâmetro κ (índice de consistência), os valores de R^2 , variantes de 0,9386 a 0,9981, revelaram que os modelos se apresentaram bem ajustados. No geral, os valores de κ se mostraram dentro da ordem de grandeza apresentada nas referências bibliográficas consultadas, oscilando de 0,391 Pa.s (BL 11) a 1,425 Pa.sⁿ (BL 04), apresentando um valor médio de 0,793 Pa.sⁿ.

Os valores de índice de consistência (κ), registrados nas concentrações de 0,100% (BL 01; Guar 0,05% / Xant. 0,05%) e 0,140% (BL 04; Guar 0,07% / Xant. 0,07%), foram de 0,515 Pa.sⁿ e 1,424 Pa.sⁿ, respectivamente. Já para a concentração de 0,106%, eles variaram de 0,412 Pa.sⁿ (BL 11) e 0,742 Pa.sⁿ (BL 08; Guar 0,046% / Xant. 0,06%). Na concentração de 0,134%, os cálculos do índice resultaram em 0,864 Pa.sⁿ (BL 10; Guar 0,074% / Xant. 0,06%) e 1,166 Pa.sⁿ (BL 09; Guar 0,06% / Xant. 0,074%). Para 0,120%, as amostras BL 02 (Guar 0,07% / Xant. 0,05%) e BL 03 (Guar 0,05% / Xant. 0,07%) apresentaram valores de κ de 0,602 Pa.sⁿ e 0,723 Pa.sⁿ, respectivamente, e os valores de κ dos três pontos centrais (Guar e Xant. 0,06%) foram de 0,856 Pa.sⁿ , 0,775 Pa.sⁿ e 0,648 Pa.sⁿ.

Os valores de κ relatados nas amostras BL 05 (0,856 Pa.sⁿ) e BL 10 (0,864 Pa.sⁿ) foram os que mais se aproximaram daqueles publicados por Cunha et al (2009) (0,923 Pa.sⁿ), para condição de bebida láctea com 30% de soro. Em relação ao trabalho de Penna (2003), referente à condição da bebida láctea com 0,05% de carragena e 9,5% de sólidos totais, cujo valor de κ foi de 1,693 Pa.sⁿ, a amostra BL 04 (1,424 Pa.sⁿ) foi a que apresentou o valor de κ mais próximo. As amostras BL 01, BL 06 e BL 09 apresentaram valores de κ (0,508, 0,781 e 1,181 Pa.sⁿ, respectivamente) muito próximos aos relatados em tratamentos realizados por Gomes & Penna (2009) (0,463; 0,797 e 1,040 Pa.sⁿ, respectivamente).

A partir da Lei da Potência, foi possível determinar o valor do coeficiente de comportamento reológico (n). Os valores de n oscilaram entre 0,379 (BL 05) e 0,508 (BL 11). Baseado nos valores de n, confirmou-se o comportamento não newtoniano das formulações de bebidas lácteas testadas com diferentes concentrações de hidrocoloides. Além disso, os valores colocaram-se coerentes com as referências bibliográficas consultadas. O comportamento não newtoniano, apresentando tixotropia, está de acordo com relatado nos trabalhos de Bell & Labuza (1993), Cunha et al (2008), Yanes et al (2001) e Castro et al (2008).

Os valores de índice de comportamento reológico (n) foram de 0,453 (BL 01) e 0,410 (BL 04) para concentrações de hidrocoloides de 0,100% e 0,140%, respectivamente. Para as amostras com 0,106% de gomas, n variou de 0,500 (BL 11) a 0,398 (BL 08). Nas formulações onde se empregou 0,134% de espessantes, n oscilou de 0,435 (BL 10) e 0,413 (BL 09). Os valores de n relatados nos três pontos centrais foram de 0,394 (BL 05), 0,459 (BL 06) e 0,449 (BL 07), enquanto que para as demais amostras testadas na concentração de 0,120% (BL 02 e BL 03), foram de 0,455 e 0,442. Todas as amostras apresentaram valores de n dentro da faixa apresentada por Penna (2003) (0,202 a 0,851), e os relatados nas amostras BL 01 (0,453), BL 02 (0,455), BL 03 (0,442), BL 06 (0,459) e BL 07 (0,449), foram os que mais se aproximaram daquele citado (0,450) por Cunha et. al. (2009). Já os calculados para BL 11 (0,509 e 0,492), por sua vez, foram os que mais se chegaram perto dos valores de n (0,59 e 0,60) registrados por Yanes, Duran & Costell (2001) para bebidas lácteas contendo 0,05% κ -carragena.

Além da análise dos índices de comportamento reológico do fluido (n), também foi possível, através dos gráficos de tensão de cisalhamento = f (taxa de deformação), confirmar o comportamento não newtoniano de bebida láctea. Penna (2001) afirmou que a característica principal da relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação é o desenvolvimento da curva de histerese, e que, quanto maior a área, maior o efeito tixotrópico. Com base no artigo de Magenis et. al., 2005, a diferença entre as áreas relativas às curvas de ida e volta (curva de histerese) é uma medição da extensão da quebra estrutural das moléculas durante o ciclo de aplicação de tensão de cisalhamento. Como ilustrado e exemplificado nas figuras 08, 09 e 10, a função é dividida em duas partes, ida e volta:

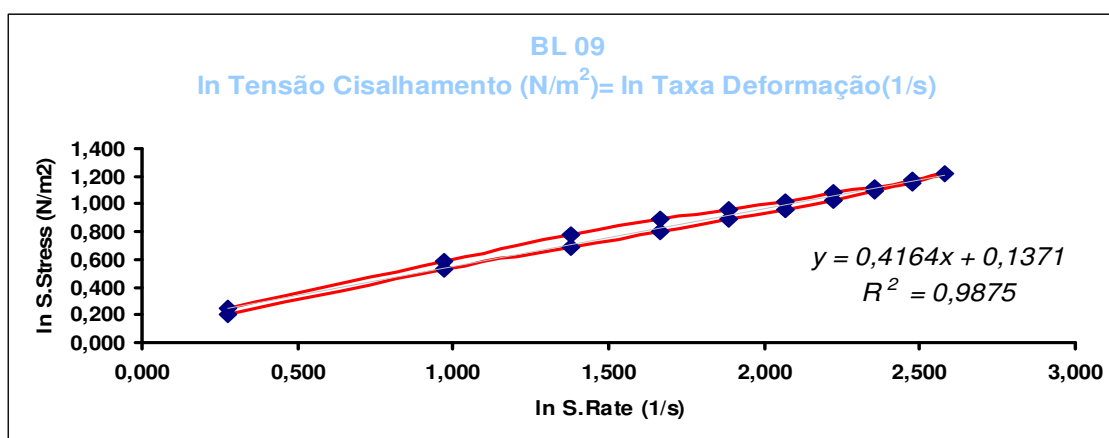


FIGURA 08 – TENSÃO DE CISALHAMENTO = f (TAXA DE DEFORMAÇÃO)

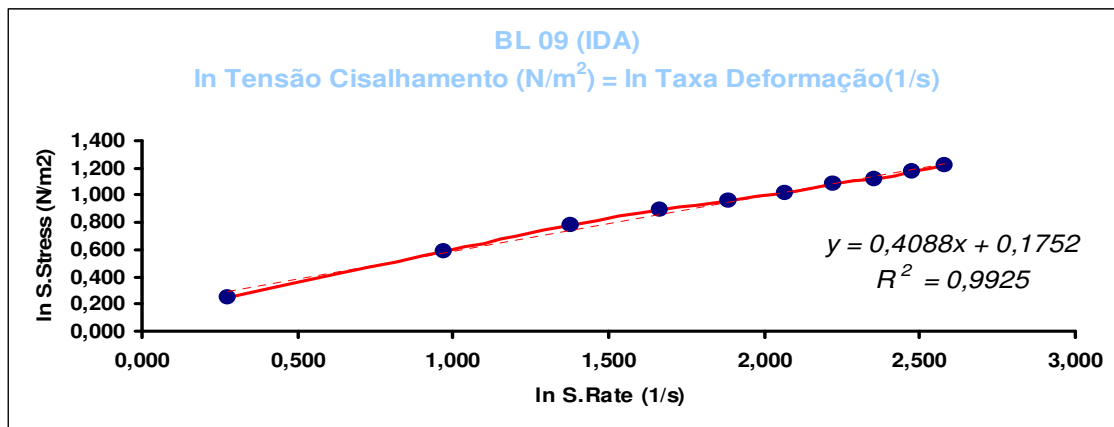


FIGURA 09 – TENSÃO DE CISALHAMENTO = f (TAXA DE DEFORMAÇÃO) “IDA”

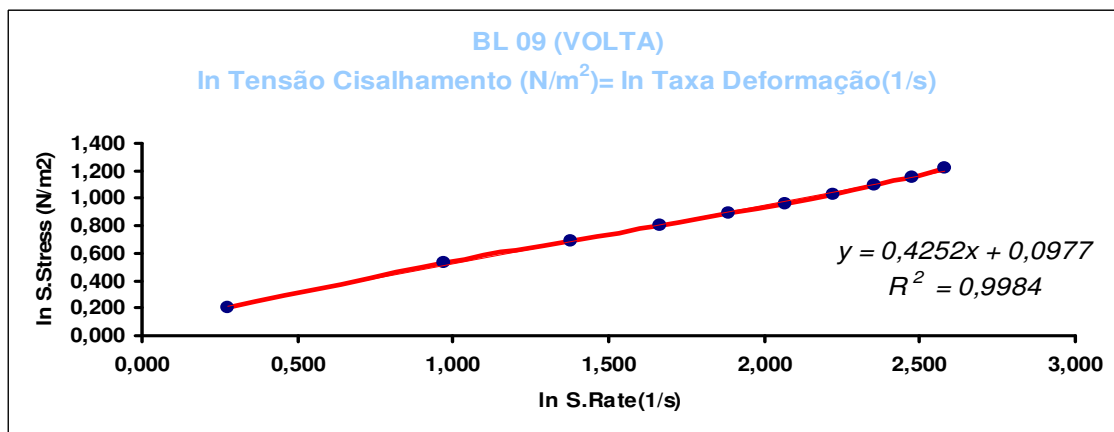


FIGURA 10 – TENSÃO DE CISALHAMENTO = f (TAXA DE DEFORMAÇÃO) “VOLTA”

Para cada trecho, foi encontrada uma função que foi integrada, encontrando-se, desse modo, a área correspondente a cada uma dessas funções. Fazendo o cálculo da diferença entre as áreas correspondentes aos trechos de “ida” e “volta”, e chegando a resultados diferentes de zero, comprova-se a existência de comportamento tixotrópico, como demonstrado na tabela 21:

TABELA 21 - Cálculo de Área – Funções “Ida” e “Volta” e Δ Área

BL	GUAR	XANT	FUNÇÃO	ÁREA	Δ ÁREA
BL 01	0,05%	0,05%	Ida	132,95	8,63
			Volta	124,32	
BL 02	0,07%	0,05%	Ida	156,40	8,04
			Volta	148,36	
BL 03	0,05%	0,07%	Ida	180,53	13,44
			Volta	167,09	
BL 04	0,07%	0,07%	Ida	331,61	10,02
			Volta	321,59	
BL 05	0,06%	0,06%	Ida	203,13	17,73
			Volta	185,40	
BL 06	0,06%	0,06%	Ida	198,56	1,65
			Volta	196,91	
BL 07	0,06%	0,06%	Ida	169,21	11,68
			Volta	157,52	
BL 08	0,046%	0,06%	Ida	176,72	17,88
			Volta	158,84	
BL 09	0,06%	0,074%	Ida	282,57	2,06
			Volta	280,52	
BL 10	0,074%	0,06%	Ida	212,86	3,94
			Volta	208,92	
BL 11	0,06%	0,046%	Ida	110,60	2,47
			Volta	108,13	

Os valores médios de viscosidade aparente, índice de consistência (κ) e índice de comportamento reológico (n) de todos os ensaios, além das planilhas e memorial de cálculos do Minitab, podem ser consultados na sessão “Anexos”.

4.2 Análises Físico-Químicas

Todas as análises realizaram-se em quadruplicata.

As análises físico-químicas efetuaram-se após quinze dias em bebida láctea formulada com 70% de leite desnatado e 30% de soro, contendo 0,06% de goma guar e 0,074% de goma xantana (BL 09). Os valores médios e se seus respectivos desvios padrões são apresentados na tabela 22:

TABELA 22 – Resultados Físico-Químicos

Componente	Composição
Extrato Seco Total (%)	16,37 ± 0,00
Proteína (%)	2,10 ± 0,03
Gordura (%)	0,10 ± 0,01
Carboidrato (%)	13,36 ± 0,00
Cinzas (%)	0,79 ± 0,01
pH	6,60 ± 0,00
Acidez (% ácido láctico)	0,60 ± 0,00

De uma forma geral, os valores obtidos experimentalmente estão coerentes com os pesquisados nas referências bibliográficas. O teor de extrato seco total se ajustou à faixa de valores relatados por Shukla, Sharma & Singh (2003) (11,74% a 17,23%) e por Thamer & Penna (2006) (15,68% a 18,97%), porém se mostrou inferior à faixa de valores abordados por Penna et. al. (2000) (19,01% a 21,71%), Yanes et. al. (2001) (17,50% a 18,70%) e por Cunha et. al. (2009) (18,08%). Entretanto, foi superior ao valor de extrato seco registrado por Castro et. al. (2008) (14,90%) e aos valores anunciados por Penna, Oliveira & Tamine (2003) (15,25% a 16,01%).

O teor de cinzas se mostrou superior aos valores relatados por Cunha et. al. (2009) e Castro et. al. (2008), que apresentaram, respectivamente, os números de 0,65% e 0,63%. Ele também foi superior aos valores demonstrados por Thamer & Penna (2006) (0,53% a 0,61%). Esse incremento no teor de cinzas pode ser atribuído a algumas diferenças no processo, como uma possível concentração superior de minerais no leite e no soro em pó empregados.

O teor de proteínas esteve compreendido aos valores relatados por Almeida, Bonassi & Roça (2001) (1,97% a 2,14%) e por Thamer & Penna (2006) (1,98% a 2,46%), porém se mostrou ligeiramente inferior aos valores trazidos por Cunha et. al. (2009) (2,23%) e Faria (2010) (2,25%). Shukla, Sharma & Singh (2003) (2,88 a 3,20%) e Castro et. al. (2008) (2,70%) apresentaram valores superiores aos registrados experimentalmente.

O teor de gordura apresentado esteve próximo dos valores relatados por Sivieri & Oliveira (2002) (0,10% para bebidas lácteas com 33% de soro, e 0,20% para bebidas lácteas 31% soro), por Penna, Oliveira & Tamine (2003) (0,20% a 0,23%), e também está coerente aos teores de gordura medidos por Thamer & Penna (2006) (Até 0,10%).

O teor de carboidrato se mostrou muito próximo com o valor mencionado por Cunha et. al. (2009) 13,29%, e dentro da faixa de valores apresentados por Thamer & Penna (2006) (12,93% a 16,27%). Entretanto, se mostrou superior aos valores transcritos por Shukla, Sharma & Singh (2003) (9,93% a 12,23%) e Castro et. al. (2008) (9,43%).

4.3 Avaliação Período de Armazenagem

As análises de acidez, pH, sinerese e viscosidade, compuseram o conjunto de análises que possibilitou a avaliação do período de armazenagem ao longo de 28 dias da amostra de bebida láctea que apresentava, na sua formulação, 0,06% de goma guar e 0,074% de goma xantana (BL 09).

4.3.1 Acidez

No tocante à acidez, as análises registraram valores que oscilaram entre 0,13 e 0,14 mL de NaOH 0,1N ao longo do período considerado. As variações dela não se mostraram estatisticamente significativas ($p > 0,05$), baseadas na análise de variância a 5% de significância

Os valores de acidez relatados apresentaram-se intermediários às acidez relatadas para o soro e leite empregados nos trabalhos consultados. Mostraram-se coerentes aos anunciados por Sivieri & Oliveira (2002), que apresentou acidez do soro variando de 11,29 °D a 12,48 °D (grau Dornic), e do leite oscilando de 18,19 °D a 19,66 °D. Também esteve de acordo com os valores analisados por Cunha et al (2008), que registrou acidez do leite de 0,17% de ácido láctico, e de 0,11% para o soro. A faixa de valores de acidez também convergiu com as análises de acidez apresentadas por Caldeira et al (2010) para leite (18,1 °D) e para soro (10,9 °D).

Os valores de acidez foram inferiores aos de acidez medidos nas bebidas lácteas fermentadas, desenvolvidos por Castro et. al. (2008), que relatou valores de 0,78% de ácido láctico, e por Cunha et. al. (2009), que também apresentou teor de 0,78% de ácido láctico. Na tabela 23, observamos os valores médios de acidez que foram analisados em cada semana:

TABELA 23 – Análise de Acidez

Dia	1º dia	7º dia	14º dia	21º dia	28º dia
Acidez media	0,13±0,01	0,13±0,01	0,14±0,01	0,13±0,01	0,14±0,01

Na figura 11, é ilustrado o perfil de acidez da bebida láctea ao longo dos 28 dias de análises:

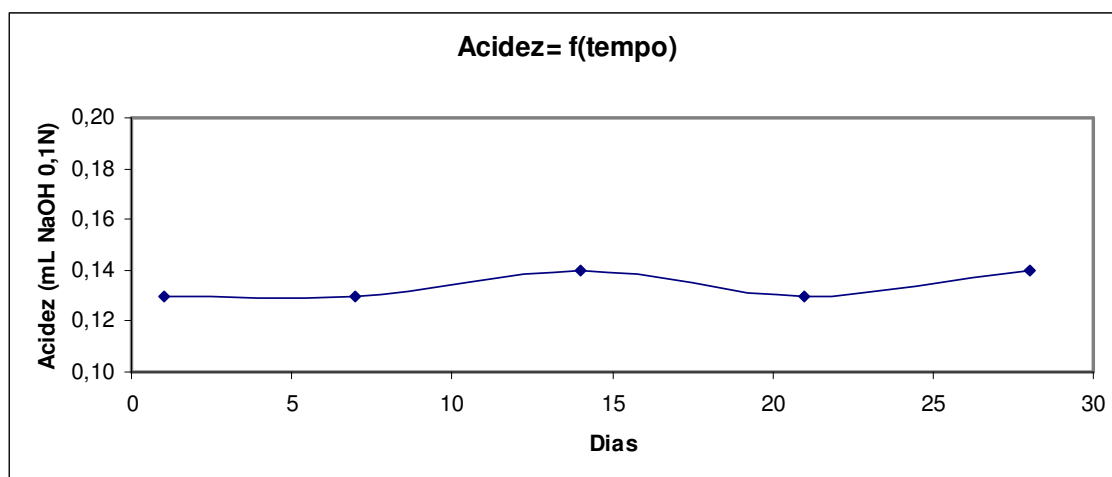


FIGURA 11– PERFIL DE ACIDEZ DA BEBIDA LÁCTEA – Até 28º Dia

4.3.2 pH

Em relação ao pH, a variação entre a primeira e última medição foi de 3,0%, sem se mostrar, porém, estatisticamente significativa ($p > 0,05$) ao longo do período que foi feito acompanhamento, segundo análise de variância a 5% de significância. No primeiro dia de medições, 24 horas depois da produção das amostras, o pH medido foi de 6,66. Na semana seguinte, foi registrada queda de pH de 1,5%, e nas duas posteriores (14º e 21º dias), houve manutenção do valor do pH em 6,65. No 28º dia, ou seja, na última medição, a queda de pH foi à faixa de 1,5%, resultando num valor de 6,64.

Por se tratar de bebida láctea não fermentada, os valores de pH foram maiores que aqueles correspondentes aos: trabalhos de Penna, Oliveira, Tamine (2003), oscilando entre 4,0 a 4,7; de Cunha et al (2009), diversificando-se de 4,2 a 4,3; e também ao estudo de Penna, Sivieri e Oliveira (2000), cujos valores de pH variaram de 3,9 a 4,1. Entretanto, apresentou similariedade com os índices relatados no trabalho de Yanes et al (2002), que apresentou valores de pH entre 6,6 e 7,0, e com o de Schukla,

Sharma & Singh (2003), em que a oscilação ficou entre 5,6 e 6,5. Os dados também se mostram coerentes ao valor de pH (6,66) medido por Bell & Labuza (1993), e muito próximos ao valor de pH (6,57), medido a 4 °C, por Cano-Ruiz & Richter (1998). Na tabela 24, observamos os valores médios de pH medidos em cada semana:

TABELA 24 – Análise de pH (até 28° dia)

Dia	1° dia	7° dia	14°dia	21°dia	28°dia
pH médio	6,66±0,00	6,65±0,01	6,65±0,01	6,65±0,01	6,64±0,01

Na figura 12, observamos o comportamento do pH dentro do intervalo de 28 dias:

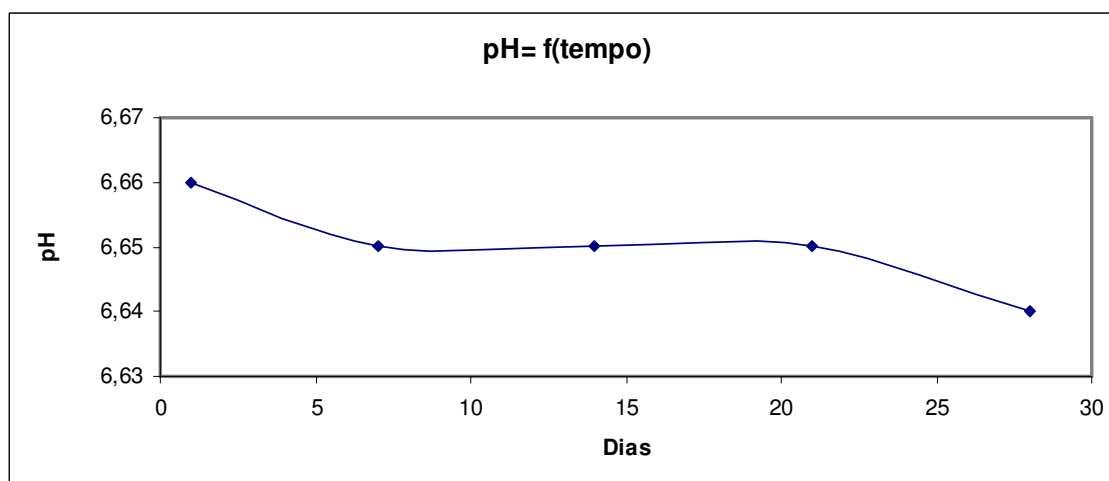


FIGURA 12 – PERFIL DE pH DA BEBIDA LÁCTEA – Até 28° Dia

4.3.3 Viscosidade Aparente

A respeito das medições de viscosidade, houve uma ligeira queda de viscosidade nas duas primeiras semanas em torno de 0,35%. A partir da terceira semana, as quedas dos valores viscosidade aparente passaram a ser mais expressivas. Na terceira semana, a variação foi de 0,33%, enquanto que na quarta, a viscosidade diminuiu mais de 0,5%. As análises estatísticas foram feitas adotando ANOVA a um nível de significância de 5%, mostrando que houve diferença significativa ($p < 0,05$) de viscosidade ao longo de 28 dias.

A partir da segunda semana, foi possível observar ocorrência de precipitação de sólidos, reduzindo, dessa forma, o teor de sólidos em solução. Isso pode ser explicado

devido à desestabilização de proteínas e ao fato das gomas não conseguirem manter as ligações formadas com as moléculas de proteínas do leite nesse período. Segundo Alkanhal, Abu-Lehia & Al-Saleh (1994), a destabilização das proteínas, resultando em sedimentação, é considerada um dos principais defeitos associados a leite UHT e produtos lácteos. Cano-Ruiz & Richter (1998) também afirmou que a viscosidade pode ser afetada; precipitação que ocorre numa maior taxa quanto maior for a quantidade de sólidos da bebida. De acordo com Penna, Oliveira & Tamine (2003), a viscosidade de uma solução é maior quanto maior for seu teor de sólidos.

Os sólidos que se sedimentaram são, em sua maioria, micelas de caseínas, além de outras moléculas de proteínas dispersas em solução, ligadas ou não às moléculas de hidrocoloides. Com a diminuição do teor de sólidos dispersos em solução, inclusive com uma menor quantidade de hidrocoloides em solução, há uma queda de viscosidade, que pôde ser recuperada quase totalmente com a re-homogeneização da bebida.

Mesmo sendo a diminuição da viscosidade estatisticamente significativa ($p>0,05$), essa queda não representou perda de qualidade da bebida láctea.

Na tabela 25, podemos observar os valores de viscosidade medidos ao longo de 28 dias:

TABELA 25 – Medições de Viscosidade Aparente – 5 rpm (ida) - Até 28º dia

Dia	1ºdia	7ºdia	14ºdia	21ºdia	28ºdia
Viscosidade Média (Pa.s)	398,2 ± 0,7	397,4 ± 0,5	396,8 ± 0,5	395,5 ± 0,5	393,1 ± 0,5

Na figura 13, pode ser observado que, até a segunda semana, a queda de viscosidade foi mais moderada do que as variações que foram registradas nas últimas duas semanas:

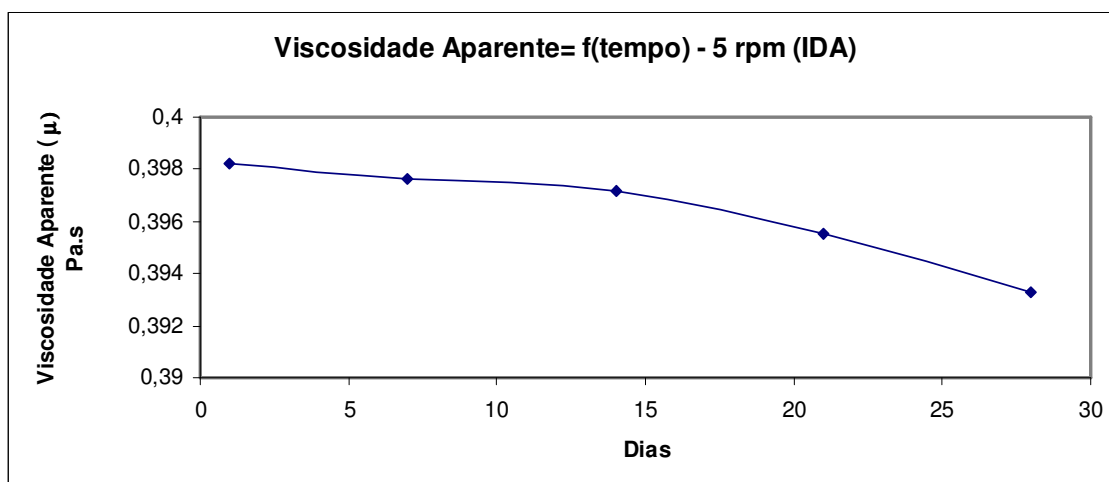


FIGURA 13 – PERFIL DE VARIAÇÃO DE VISCOSIDADE (5 RPM – IDA) - Até 28º Dia

Pequena queda de viscosidade ao longo do período de armazenamento está coerente com o trabalho de Almeida, Bonassi & Roça (2001), que, após um período de elevação de viscosidade, apresentou queda a partir da primeira semana.

4.3.4 Sinerese

A sinerese foi observada em todas as medições realizadas. Uma semana após a produção da amostra, foi possível notar pequena separação de soro, que correspondeu a um percentual médio de 1,42%. A partir da segunda semana, ou seja, do 14º dia, os volumes de soro expelidos passaram a ser mais expressivos. A taxa média de separação do soro, na segunda semana, foi de 6,75%. Da segunda semana em diante, permaneceu a tendência de aumento da sinerese no que diz respeito à medição anterior, porém numa taxa menor, tendendo à estabilidade. Na terceira semana (21º dia), o percentual foi de 7,33%, e, na quarta semana (28º dia), a taxa de separação do soro foi de 7,54%.

Segundo a análise de variância feita com 5% de significância, as variações de soro expelido ao longo de 28 dias se mostraram estatisticamente significativas ($p > 0,05$). As variações de sinerese no intervalo de dias analisado se justificam pela precipitação dos sólidos, que acarretou numa queda de viscosidade e, conseqüentemente, numa menor capacidade dos agregados de polissacarídeos se ligarem a água, comprometendo a rede formada entre os polissacarídeos (goma guar e xantana) e as proteínas do leite.

Os valores estão de acordo com aqueles relatados por Faria (2010), mostrando a mesma ordem de grandeza para os períodos de medições considerados. Cunha et. al.

(2009) também registrou semelhança com o perfil apresentado, considerando que os valores de sinerese não mudaram de patamar entre do 14º ao 28º dia. Os dados relatados são menores quando comparados aos de Castro et al (2009), que apresentou índices de sinerese da ordem de 40 mL para 100 mL de amostra de bebida láctea fermentada, e de Keogh e Kennedy (2008), que registraram valor de sinerese maior (15,96%) para bebida láctea composta de goma xantana e goma locusta. Essa diferença pode ser atribuída a um melhor desempenho reológico da goma guar quando comparada à goma locusta, que, junto à goma xantana atuou de forma sinérgica, potencializando as suas respectivas capacidades de ligar água, destacando que a interação da goma xantana e goma guar apresentou importância significativa em relação a todos os parâmetros reológicos (μ , κ , e n) apresentados. Seguem na tabela 26 as estimativas de sinerese ao longo de 28 dias:

TABELA 26 – Medições de Sinérese – Até 28º Dia

Dia	7 ° Dia	14 ° Dia	21 ° Dia	28 ° Dia
% Soro Expelido	1,42% \pm 0,06	6,75% \pm 0,38	7,33% \pm 0,13	7,54% \pm 0,35

Podemos observar, na figura 14, o gráfico no qual podemos apreender que, a partir da segunda semana (14º dia), houve uma significativa mudança de patamar da ordem de grandeza da taxa de separação do soro, que permaneceu no mesmo nível até a última medição.

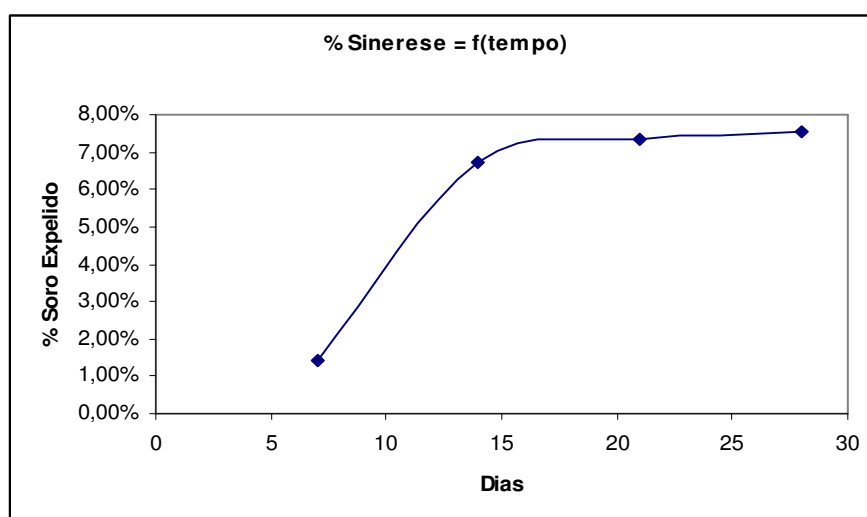


FIGURA 14 – PERFIL DE SINERESE - Até 28º Dia

5. CONCLUSÃO

A goma xantana foi o hidrocoloide que apresentou o melhor desempenho dentre todos que foram testados em todas as etapas do estudo e sob todas as condições de taxa de deformação a qual foram submetidas.

A análise da superfície de resposta indicou que, para a otimização dos hidrocoloides na formulação de bebida láctea, a adição de pequenas quantidades de goma xantana pôde impactar grandes variações de viscosidade, pois ela foi o hidrocoloide que conduziu o perfil reológico da bebida láctea.

Os valores de viscosidade variaram de 0,155 a 0,505 Pa.s, enquanto que os de κ se alternaram de 0,391 a 1,425 Pa.sⁿ. Já os índices de n, que oscilaram entre 0,379 a 0,508, comprovaram o comportamento não newtoniano para bebidas lácteas. Tal comportamento, com presença de tixotropia, foi evidenciado pelas curvas de sinerese, presente em todas as amostras de todas as fases do estudo.

Para uma formulação de bebida láctea composta de 70% de leite desnatado e 30% de soro, a mistura de hidrocoloides, composta de 0,074% de goma xantana e 0,06% de goma guar (BL 09), proporcionou os melhores resultados reológicos ($\mu = 0,398$ Pa.s a $\dot{\gamma}=6,6/s$, $\kappa = 1,166$ Pa.sⁿ, $n = 0,413$), além da melhor otimização de espessantes na formulação da bebida láctea.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIA, **Evolução da Produção Brasileira de Bebidas Lácteas**, São Paulo, 2011.
- ABIQ, **Produção de Queijos: Mercado Total Brasileiro**, São Paulo, 2008.
- ALKANHAL, H.A.; ABU-LEHIA, I.H; AL-SALEH,A.A , Changes in the quality of fresh and recombined ultra high temperature treated milk during storage – **International Dairy Journal**, Arábia Saudita, p. 221-236, 1994. v. 4.
- ALMEIDA, K.E; BONASSI, I.A; ROÇA, R.O, Características físicas e químicas de bebidas lácteas fermentadas e preparadas com soro de queijo minas frescal – **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n. 2, p. 187-192, Mai/Ago 2001. v. 21.
- ANDRADE, R.L.P.; MARTINS, J.F.P.; Influencia da Adição de Fécula de batata doce (Ipomoea batatas L.) sobre a viscosidade do permeado de sorto de queijo- **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n. 3, p. 249-253, Set/Dez 2002. v. 22.
- ARTIGNAN, J.M., CORRIEU, G. , LACROIX, C.; Rheology of pure and mixed kappa-carrageenan gels in lactic acid fermentation conditions, **Journal of Texture Studies**, França, p. 47-70 , 1996. v. 28.
- ATHERTON, H.V.; NEWLANDER, J.A. Chemistry and testing of dairy products. 4^a ed. Westport, Avi Publishing Company, Inc, 1977.
- BELL, L.N., LABUZA, T.P., Aspartame stability in commercially sterilized flavored dairy beverages, **Journal of Dairy Science**, Minesota, USA, p. 34-38, 1993. v. 77.
- BOBBIO, Paulo A. e BOBBIO, Florinda Orsatti; **Química do Processamento de Alimentos** - 3^a ed., São Paulo, Livraria Varela, 2001.
- BRASEQ Brasileira de Equipamentos. **Manual de instruções e operação do reômetro digital Brookfield modelo DV-III**, Manual n. M/S1-210-H596, 1998a.
- BRASEQ Brasileira de Equipamentos. **Manual de instruções e operação do software reocalc** (rheocalc V1.0 Brookfield Engineering Laboratories 1995), 1998b.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n° 16, de 23 de agosto de 2005. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Bebidas Lácteas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, p. 7, 24 ago. 2005. Seção 1.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria 369, de 04 de setembro de 1997. **Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Leite em pó**. Brasília, 1997.

CALDEIRA, L.A. et al, Desenvolvimento de bebida láctea sabor morango utilizando diferentes níveis de iogurte e soro lácteo obtidos por leite de búfala – **Ciência Rural**, Montes Claros-MG, n. 10, p. 2193-2198, 2010. v. 40.

CAMACHO, M.M, MARTÍNEZ-NAVARRETE, N; CHIRALT, A; Rheological characterization of experimental dairy creams formulated with locust beam gum (LBG) and κ -carrageenan combination , **International Dairy Journal**, Espanha, p. 243-248, 2004. v. 15.

CAMPOS, Sonia D.S; **Reologia e Textura em Alimentos** – Campinas, ITAL Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1989.

CANO-RUIZ , M.E., RICHTER, R.L., Changes in physicochemical properties of retort –sterilized dairy beverages during storage – **Journal of Dairy Science**, USA, p. 2116-2133, 1998. v. 81.

CAPITANI et al, 2005; Recuperação de proteínas do soro de leite por meio de coacervação com polissacarídeo – **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, n. 11, p. 1123-1128 – Nov. 2005. v. 40.

CASTRO, F. P, et al, Effect of oligofructose incorporation on the properties of fermented probiotic lactic beverages – **International Journal of Dairy Technology**, Florianópolis, p. 68-74, 2008. v. 62.

CASTRO F.P. et al, Influence of different content of cheese whey and oligofructose on the properties of fermented lactic beverages: study using response surface methodology – **Food Science and Technology**, Campinas, p. 993-997, 2009. v. 42.

CHHABRA, R. P; RICHARDSON, J.F, **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering applications**, 2ª ed., Amsterdam, Holanda, Elsevier, 2008.

COSTELL, E, PEYROLÓN, M, DURÁN, L; Influence of texture and type of hydrocolloid on perception of basic tastes in carrageenan and gellan gels, **Food Science and Technology International** , Espanha, n. 6, p. 495-499, 2000. v. 6.

CUNHA, T.M et al, Avaliação físico-química, microbiológica e reológica de bebida láctea e leite fermentado adicionados de probióticos, **Ciências Agrárias**, Londrina-PR, n. 1, p. 103-116, 2008. v. 29.

CUNHA, T.M.; ILHA, E.C.; AMBONI, R.D.M.C.; BARRETO, P.L.M.; CASTRO, F.P., A influência do uso do soro de queijo e bactérias probióticas nas propriedades de bebidas lácteas fermentadas – **Brazilian Journal of Food Technology**, Florianópolis, n. 1, p. 23-33, Jan/Mar 2009, v. 12.

CUNNIFF, P.; **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**; AOAC international. Arlington: AOAC, 1995. 2.v.

DE CASTRO, A. Gomes, **A Química e a Reologia no Processamento dos Alimentos** - Mirandela, Portugal, Instituto Piaget, 2002.

DICKINSON E. & VAN VLIET, T.; **Food Colloids – Biopolymers and Materials** – RSC, Reino Unido, 2003.

DU TOIT, L.C, PILLAY, V., DANCKWERTS, M.P; Application of Synergism and Variation in Ionic Compabilities Within a Hydrophilic Polymeric Sodium Starch Glycolate-Kappa Carrageenan Combination: Textural Profiling of Suspension Behaviour – **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, África do Sul, p. 107-120, 2006. v. 21.

FAKHOURI et al, Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson - **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, p. 369-375, Abr.- Jun, 2007. v. 27(2).

FARIA, D. S., **Estudos dos efeitos da aplicação de transglutaminase em bebida láctea fermentada com alto conteúdo de soro**, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, São Paulo, 2010.

FISZMAN, S. M.; LLUCH M. A.; SALVADOR, A.; Effect of addition of gelatin on microstructure of acidic milk gels and yogurt and on their rheological properties, **International Dairy Journal** , Espanha, p. 895-901, 2000. v. 9.

FITZSIMONS, S. M.; MULVIHILL, D.M.; MORRIS, E.R., Large enhancements in thermogelation of whey protein isolate by incorporation of very low concentrations of Guar gum- **Food Hydrocolloids**, Ireland, p. 576-586, January 2007. v. 22.

GAUCHE, C; et al, Physical properties of yoghurt manufactured with milk whey and transglutaminase, **LWT-Food and Science Technology**, Florianópolis, p. 239-243, 2009. v. 42

GAVIRIA, P.M, RESTREPO, D.A, SUÁREZ, H., Utilización de hidrocoloides en bebida láctea tipo kumis, **Vitae** , Medellín, Colômbia, n. 1, p. 113-126, 2010. v. 17.

GOMES, R.G, PENNA, A.L.B, Características reológicas e sensoriais de bebidas lácteas funcionais, **Ciências Agrárias**, Londrina-PR, n. 3, p.629-646, 2009. v. 30.

GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C; et al, Influence of substituting milk powder for whey powder on yoghurt quality – **Trends in food science & Technology**, n. 9-10, p. 334-340, 2002. v. 13.

GUNASEKARAM & MEHMET, **Cheese Rheology and Texture**, CRC, USA, 2003.

GUGGISBERG, D.; EBERHARD P.; ALBRECHT B., Rheological characterization of set yoghurt produced with additives of native whey proteins- **International dairy Journal**, Suíça, p. 1353-1359, January 2007. v. 17.

HARAGUCHI, F.K; ABREU, W.C, DE PAULA, H.; Proteínas do Soro do Leite: Composição, Propriedades Nutricionais, Aplicação no Esporte e benefícios para a Saúde Humana — **Revista de Nutrição**, Campinas, n. 14, p. 476-488, 2006. v. 19.

HARRIS, P., **Food Gels**, Elsevier Applied Food Science Series, England, 1990.

HERNANDEZ, M. J.; DOLZ, M.; DOLZ, J.; DELEGIDO, J.; PELLICER, J; Viscous Synergism in Carrageenans (κ and λ) and locust bean gum mixtures: Influence of adding sodium carboxymethylcellulose – **Food Science and Technology International**, Espanha, n. 5, p. 283-391 , 2001. v. 7.

KEOGH, M.K. , O`KENNEDY,B.T. , Rheology of stirred yogurt as affected by added milk, protein and hydrocolloids – *Journal of Food Science*, Irlanda , n. 1, p. 108-112, 1998. v. 63.

KÖKSOY, A., KILIÇ, M., Effect of water and salt level on on rheological properties of ayran, a Turkish yoghurt drink – **International Dairy Journal**, Turquia, p. 835-839, 2003. v. 13.

JAIN, R.; ANJIAH, V.; BABBAR, S.B; Guar Gum: a cheap substitute for agar in microbial culture media – **Letters in Applied Microbiology**, Dehli, India, p. 345-349, 2005. v. 41.

LAZZARINI, C., Estabilização de iogurte e bebida láctea fermentada. **Leite & Derivados**, São Paulo, ano 18, n. 111, p. 82-87, março/abril de 2009.

LEDERER, C.L; BODYFELT, F.W; MC DANIEL, M.R., The effect of carbonation level on the sensory properties of flavored milk beverages – **Journal of Dairy Science**, Oregon, USA, p. 2100-2108, 1991. v. 74.

MADRID VICENTE, Antonio; **Curso de Indústrias Lácteas** — AMV Ediciones/Mundi Prensa – Madrid – Espanha – 1996.

MAGENIS et al, Compositional and physical properties of yogurts manufactured from Milk and whey cheese concentrated by ultrafiltration, **International Journal of Food Science and Technology**, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, pg. 560- 568, 2006.

NIELSEN, AC, **Dados de Mercado de Iogurte**, São Paulo, 2007. v. 41.

NIELSEN, AC, **Dados de Mercado de Leites Fermentados**, São Paulo, 2007.

PENNA, A.L.B., SIVIERI, K., OLIVEIRA, M.N. Relation between quality and rheological properties of lactic beverages. **Journal of Food Engineering**, São José do Rio Preto, SP, Brazil, p. 7-13, 2000. v. 49.

PENNA, A.L.B.; et al. Optimization of yogurt production using demineralized whey. **Journal of Food Science**, n. 4, p. 846-850, 1997. v. 62.

PENNA, A.L.B., **Efeito das gomas Carragena, Guar e Xantana sobre as características reológicas e sensoriais de bebidas lácteas a base de iogurte e de soro**, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 1999.

PENNA, A.L.B. , OLIVEIRA M.N, TAMINE, A.Y ; Influence of carrageenan and total solids content on the rheological properties of lactic beverage made with yogurt and whey – **Journal of Texture Studies**, São Paulo, n. 1, p. 95-113, 2003. v. 34.

RAO, M.Anandha; **Rheology of Fluid and Semisolids Foods-Principles and Applications**, Maryland, USA, Aspen Publication, 1999.

RIBEIRO, Eliana Paula, SERAVALLI Elisena A.G; **Química de Alimentos**, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 2004.

ROMAN, Janesca Alban; SGARBIERI, Valdemiro Carlos; Caracterização Físico-Química do Isolado Protéico de Soro de Leite e Gelatina de Origem Bovina, **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas-SP, n. 2, p. 137-143, abr./jun. 2007. v. 10.

SANCHEZ, C, SCHMITT, C, BABAK, V.G and HARDY, J., Rheology of whey protein isolate-xanthan mixed solution and gels. Effect of pH and xanthan concentration –**Nahrung**, França, n. 6, p. 336-343, 1997. v. 41.

SANDOLO C. et al, Effect of temperature and cross linking density on rheology of chemical cross-linked guar gum at the gel point – **Food Hydrocolloids** –, p. 210-220, Itália, 2009. v. 23.

SCHKODA, P; HECHLER, A ; KESSLER, H.G, Effect of minerals and pH on rheological properties and syneresis of milk-based acid gels – **International Dairy Journal** –, p. 269-273, Alemanha, 1999. v. 9.

SGARBIERI, V.C.; Revisão: Propriedades Físico-Químicas das Proteínas do Leite – **Brazilian Journal of Food Technology** , Campinas, São Paulo – Brasil, 2005.

SHUCKLA F.C, SHARMA A., SINGH B.; Studies on the development of beverages using fruit juice/pulp, separated milk and reconstituted skim milk. **International Journal of Dairy Technology**, India, n. 4, p. 243 – 246, nov. 2003. v. 56.

SILVA, J.A, **Tópicos da Tecnologia de Alimentos** - São Paulo, Livraria Varela, 2000.

SIVIERI K, OLIVEIRA M. N. Avaliação da Vida de Prateleira de Bebidas Lácteas Preparadas com Fat Replacers (Litesse e Dairy-Lo). *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, Campinas-SP, n. 1, p. 24-31, jan/abr. 2002. v. 22.

SOBRAL, P.J.A. , HABITANTE, A.M.Q.B. , MONTERREY-QUINTERO, E.S., Efeito do Tempo de Condicionamento sobre as Transições de Fases de Gelatina. **Brazilian Journal of Food Technology**, Pirassununga –SP, n. 2, p. 327-331, jul./dez., 2003. v. 6.

SODINI, Isabelle, MONTELLA, John, TONG, Phillip; Physical properties of yogurt fortified with various commercial whey protein concentrates (WPC) – **Journal of Science of Food and Agriculture**, USA, p. 853-859, 2004. v. 85.

STEFFE, James F.; **Rheological Methods in Food Process Engineering** – 2ª Edition, USA, Freeman Press, 1996.

TABARESTANI et al, Optimization of physico-chemical properties of gelatin extracted from fish skin of rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*), **Bioresource Technology** , Iran, p. 6207–6214, 2010. v. 101.

TEIXEIRA, L. V., FONSECA L.M.; Perfil físico-químico do soro de queijo mozzarella e minas padrão produzido em várias regiões do estado de Minas Gerais, **Arq. Bras. Med. Vet. Zoot.** n. 1, p. 243-250, 2008. v. 6.

THAIUDOM, S, GOFF, H.D; Effect of κ -carrageenan on milk protein polysaccharide mixtures, **International Dairy Journal**, Canadá, p. 763-771, 2003. v. 13.

THAMER, K.G, PENNA, A.L.B, Caracterização de Bebidas Lácteas Funcionais Fermentadas por probióticos e acrescidas de prebiótico – **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas-SP, n. 3, p. 589-595, 2006. v. 26.

TIJSSEN, R.L.M, CANABADY_ROCHELLE, L.S., MELLENA,M., Gelation upon long storage of milk drinks with carrageenan – **Journal of Dairy Science** , Holanda, p. 2604-2611, 2007. v. 90.

ÜNAL Belgin, METIN, Selami, ISIKLI, Nursel Develi; Use of response surface methodology to describe the combined effect of storage time, locust beam gum and dry matter of milk on the physical properties of low fat set yogurt - **International Dairy Journal**, Turquia, p. 909-916, 2003. v. 13.

VOGLER, Tabela de Preços e Fichas Técnicas dos Hidrocoloides (Goma Guar, Goma Xantana, Goma Carragena, Gelatina e Amido Modificado), Diadema, SP, Julho, 2011.

YANES M., DURÁN L., COSTELL E.; Effect of hydrocolloid type and concentration on flow behavior and sensory properties of milk beverages model systems – **Food Hydrocolloids**, Espanha, (2002), p. 605-611, 2001. v. 16.

WALSTRA, P., WOUTERS, J.T.M.; GEURTS, T. J., Dairy Science and Tecnology, 2^a ed., USA, CRC – Taylor & Francis Group, 2006.