



Estudo reológico da polpa de morango (*Fragaria vesca*) em diferentes temperaturas

Ricardo Cardoso de Oliveira^{1*}, Robson Marcelo Rossi² e Sueli Teresa Davantel de Barros¹

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-230, Maringá, Paraná, Brasil. ²Departamento de Estatística, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: oliveira.rc@hotmail.com

RESUMO. O morango é um fruto carnoso, suculento, de sabor levemente ácido, contém várias substâncias essenciais à nutrição humana. Nos últimos anos a indústria de polpas congeladas tem se desenvolvido com bastante rapidez. Logo, o conhecimento dos parâmetros reológicos é de grande apreço para as propostas de engenharia. Neste trabalho, foram determinados os parâmetros reológicos da polpa de morango na faixa de temperatura de 20-35°C, usando um reômetro de cilindros concêntricos, ajustando os dados aos modelos de Ostwald de Waale, Bingham e Herschell-Buckley usando a metodologia Bayesiana. A polpa de morango exibiu comportamento não newtoniano com características pseudoplásticas. A viscosidade aparente diminuiu com o aumento da temperatura. O modelo de Arrhenius descreve de forma satisfatória o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente.

Palavras-chave: *Fragaria vesca*, viscosidade aparente, temperatura, metodologia Bayesiana.

Rheological study of strawberry pulp (*Fragaria vesca*) at different temperatures

ABSTRACT. The strawberry, a fleshy, juicy and slightly acid-tasting fruit, contains several substances which are important for human nutrition. Since the development of frozen strawberry pulp industry has increased considerably during the last decades, investigation on rheological parameters is an important asset for nutrition engineering proposals. Current research deals with strawberry pulp rheological parameters for temperatures between 20 and 35°C with a concentric cylinders rheometer. Data were adjusted to models by Ostwald de Waale, Bingham and Herschell-Buckley employing the Bayesian methodology. Strawberry pulp showed a non-Newtonian behavior with pseudoplastic characteristics. Apparent viscosity decreased in proportion to temperature increase. Arrhenius model satisfactorily describes the effect of temperature on the apparent viscosity.

Keywords: *Fragaria vesca*, apparent viscosity, temperature, Bayesian methodology.

Introdução

O morango é um fruto de clima temperado e tem apelo peculiar por sua coloração vermelha brilhante, odor característico, textura macia e sabor levemente acidificado. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2000), polpa de fruta é definida como produto não-fermentado, não-concentrado, não-diluído, obtida pelo esmagamento de frutos polposos, pelo processo tecnológico adequado, com um teor mínimo de sólidos totais provenientes da parte comestível do fruto, específico para cada polpa de fruta.

A indústria de polpas de frutas congeladas tem se expandido bastante nos últimos anos (PEREIRA et al., 2006). As questões relacionadas ao manuseio de frutas em escala industrial têm como uma das soluções mais práticas a transformação da matéria-prima em polpa, viabilizando a utilização em inúmeros processos. O crescimento da indústria

frutícola brasileira tem se baseado, em grande parte, na produção de polpas de frutas congeladas em fábricas de pequeno e médio porte (FERREIRA et al., 2002). No que se refere às indústrias, o conhecimento do comportamento reológico das polpas de frutas é de grande apreço na etapa de processamento, incluindo aplicações tecnológicas, sensoriais e de engenharia como, por exemplo, no projeto de bombas, tubulações, trocadores de calor e tanques de mistura (TORALLES et al., 2006).

Em geral, o comportamento reológico dos sucos de frutas não pode ser descrito por uma equação newtoniana. Os fluidos não-newtonianos são classificados conforme os aspectos do reograma, representação gráfica da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e a viscosidade dos mesmos não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento.

Na literatura, há diversas equações que descrevem o comportamento não-newtoniano de

fluidos, entre elas as mais utilizadas são: modelo de Ostwald de Waale, modelo de Bingham e modelo de Herschell-Buckley, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos matemáticos usados para o estudo do comportamento reológico de fluidos não-newtonianos.

Modelo	Equação
Ostwald de Waale	$\tau = K \left(\dot{\gamma} \right)^n$ (1)
Bingham	$\tau = \tau_o + K_B \dot{\gamma}$ (2)
Herschell-Buckley	$\tau = \tau_o + K_h \left(\dot{\gamma} \right)^{n_h}$ (3)

em que:

τ é a tensão de cisalhamento (dyna cm⁻²);

K é o índice de consistência (dyna cm⁻² sⁿ) para a Lei da Potência;

$\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s⁻¹);

n é o índice de comportamento de fluido para a Lei da Potência;

τ_o é a tensão residual (dyna cm⁻²);

K_B é o índice de consistência para o modelo de Bingham (dyna cm⁻² sⁿ);

K_h é o índice de consistência para o modelo de Herschell-Buckley (dyna cm⁻² sⁿ);

n_h é o índice de comportamento de fluido para modelo de Herschell-Buckley.

A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura. A literatura relata que a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças da temperatura. A viscosidade dos líquidos incompressíveis varia inversamente com a temperatura absoluta, apresentando um comportamento exponencial conforme a equação estatística (4), semelhante à equação de Arrhenius:

$$Y = A e^{\frac{B}{T}} \quad (4)$$

em que:

Y é o parâmetro do modelo (listados na Tabela 1) a ser ajustado, A e B são constantes que dependem da natureza de cada líquido e T é a temperatura absoluta, em Kelvin (K).

Linearizando a equação (4), tem-se a equação (5) a partir da qual se pode obter os valores das constantes A e B .

$$\ln Y = \ln A + \frac{B}{T} \quad (5)$$

Este trabalho tem como objetivos: (1) realizar o estudo reológico da polpa de morango em diferentes temperaturas; (2) ajustar os dados de taxa de deformação e tensão de cisalhamento, por meio da inferência Bayesiana, aos modelos de comportamento reológico.

Material e métodos

Caracterização físico-química

A polpa de morango congelada foi adquirida em um supermercado local, no segundo trimestre do ano de 2008. Para a polpa descongelada e não-diluída foi realizada a caracterização físico-química, a qual foi feita por meio das análises: pH, sólidos solúveis, umidade, acidez titulável, proteína, carboidratos, gorduras totais e fibra alimentar, segundo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2009). Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Medidas reológicas

As medidas reológicas foram feitas em um reômetro equipado com cilindro coaxial (Brookfield Programmable Rheometer - Model DV-III, Massachusetts - EUA) em que o *spindle* empregado foi o da série SC4-18 de comprimento igual a 31,72 mm e diâmetro igual 17,48 mm e o diâmetro do container igual a 22 mm. Um banho termostaticado de água foi usado para o controle das temperaturas de ensaio em 20, 25, 30 ou 35°C. A taxa de cisalhamento variou de 1,02 a 15,30 s⁻¹ para a polpa morango. Estas faixas de taxa de deformação utilizadas foram fixadas mediante um estudo prévio da sensibilidade do equipamento. Os experimentos foram feitos em duplicata, utilizando-se para cada repetição, uma nova amostra. A média aritmética dos valores obtidos em cada condição experimental foi usada para fazer o ajuste dos dados aos modelos listados na Tabela 1. Os pontos de deformação foram coletados metade em escala ascendente e, a outra metade, em escala descendente para verificar se existia o fenômeno da histerese.

Ajuste dos dados aos modelos matemáticos

As estimativas dos parâmetros das curvas analisadas foram obtidas por meio de um procedimento Bayesiano. Alternativamente às técnicas frequentistas, tal metodologia apresenta vantagens - como menor intervalo de credibilidade, não-restrição computacional, resultados semelhantes ao da inferência frequentista quando não há informações *a priori*, dentre outras - principalmente nas obtenções de estimativas de parâmetros do modelo que será ajustado a pequenas amostras de dados.

Foi assumido que as respostas dos parâmetros estudados têm características de uma distribuição Normal, isto é:

$$y_i = f(\beta_i, T_i) + \varepsilon_i, i = 1, 2, 3, \dots, n$$

em que

Y_i é a variável resposta; f é uma função injetora, contínua que depende do vetor parâmetro β_i, T_i ; T é a temperatura, ε_i são erros aleatórios assumidos como normais, isto é, $\varepsilon_i \sim N(\mu, \sigma^2)$.

Para todos os parâmetros dos modelos foram consideradas “a priori” distribuições Gama não informativas isto é parâmetros \sim Gama ($10^{-3}; 10^{-3}$).

A obtenção das distribuições marginais “a posteriori” para os parâmetros foi por meio do pacote BRugs do programa R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2007).

Foram gerados 10.000.000 de valores em um processo MCMC (*Monte Carlo Markov Chain*), considerando um período de descarte amostral de 10% valores iniciais. A amostra final tomada com saltos de 200 contém 5.000 valores gerados. A convergência das cadeias foi verificada por meio do programa CODA (BEST et al., 1995), pelos critérios de Geweke (1992) e de Heidelberger e Welch (1983).

Baseado na amostra final, foram obtidas as estatísticas de interesse “a posteriori”: média, desvio-padrão e intervalo de credibilidade em nível de 95% para a média. Foi utilizado o Critério de Informação da Deviance (DIC) para a escolha do modelo. O DIC pode ser utilizado tanto para a comparação, quanto para seleção de (co)variáveis em modelos. Spiegelhalter et al. (2002) sugerem utilizar o seguinte critério para o módulo da diferença entre os valores de DIC de dois modelos, A e B analisados. Esse critério é apresentado pela equação 6.

$$D = |DIC_A - DIC_B| \quad (6)$$

Assim, se $D < 5$, conclui-se que a diferença é não-significativa, se $5 \leq D \leq 10$, conclui-se que a diferença é significativa, se $D > 10$, conclui-se que a diferença é altamente significativa.

Resultados e discussão

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros físico-químicos da polpa de morango usada no estudo reológico. A comparação entre diferentes trabalhos deve ser considerada cuidadosamente pelas condições experimentais e os produtos poderem ser muito diferentes.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos da polpa de morango.

Análise físico-química	
pH (a 25°C)	3,60
Sólidos solúveis (°Brix)	6,80
Umidade (% m m ⁻¹)	89,4
Acidez titulável (g 100 mL ⁻¹)*	0,73
Carboidratos** (g)	5,60
Proteínas** (g)	0,30
Gorduras totais** (g)	0,10
Fibras** (g)	0,90

*em ácido cítrico; **em 100 g de polpa.

Na Figura 1 tem-se o reograma da polpa de morango estudadas nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C. Analisando o reograma, observa-se que o aumento da taxa de deformação provoca diminuição na inclinação das curvas de escoamento para polpa de morango, evidenciando, assim, a diminuição da viscosidade aparente, o que é confirmado na Figura 2. Isto demonstra visualmente o comportamento pseudoplástico das amostras. A polpa de frutas é rica em partículas insolúveis e em materiais insolúveis suspensos, constituídos por substâncias pécicas, polissacarídeos, proteínas, taninos, metais e micro-organismos, o que causam o desvio do comportamento newtoniano. Ferreira et al. (2002) relataram comportamento reológico das polpas de caju e goiaba similar ao observado nesse estudo. Krokida et al. (2001) realizaram estudo comparando diversos dados reológicos disponíveis na literatura para polpas de frutas, dentre eles goiaba, framboesa, abacaxi, damasco, maçã, manga, tamarindo, groselha-preta e constatou que todas estas polpas de frutas apresentam comportamento pseudoplástico.

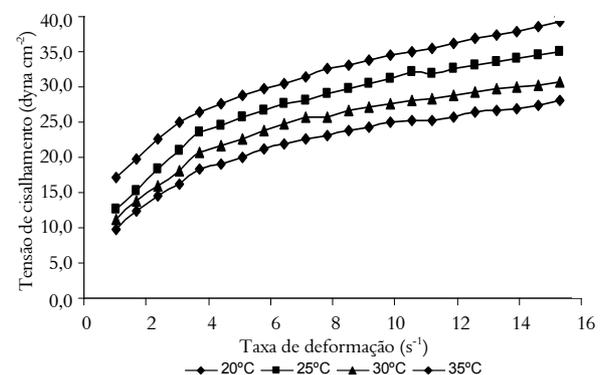


Figura 1. Reograma da polpa de morango nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.

Na Figura 2, que apresenta a variação da viscosidade aparente com a variação da taxa de cisalhamento nas diversas temperaturas estudadas, percebe-se que a viscosidade aparente foi maior nas temperaturas mais baixas. Assim, em baixas temperaturas, a pseudoplasticidade se mostrou mais acentuada. Comportamento similar ao observado por Toralles et al. (2006) para o purê de pêssego, Vitali e Rao (1984)

para o purê de goiaba, Ahmed e Ramaswamy (2004) para o purê de mamão. Pelegrine et al. (2002) relataram que as polpas de abacaxi e manga são fluidos pseudoplásticos, pois suas viscosidades aparentes diminuíram com o aumento na taxa de cisalhamento.

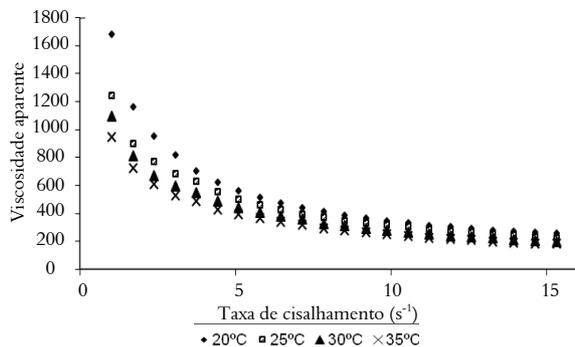


Figura 2. Curva de viscosidade para polpa de morango nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.

As Tabelas de 3 a 6 apresentam as estimativas Bayesianas (médias, desvios-padrão, e intervalos de credibilidade ($P_{2,5\%}$ e $P_{97,5\%}$) para os parâmetros dos modelos citados na Tabela 1, para a polpa de morango a 20, 25, 30 e 35°C, respectivamente.

Tabela 3. Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos em 20°C.

Modelo		Estimativas Bayesianas				DIC
		Médias	Desvio-padrão	$P_{2,5\%}$	$P_{97,5\%}$	
(1)	K	17,69	0,1750	17,35	18,02	21,18
	n	0,2916	$4,344 \times 10^{-3}$	0,2830	0,3001	
(2)	τ_0	20,38	0,7470	18,94	21,85	89,06
	K_B	1,345	$8,1017 \times 10^{-2}$	1,187	1,505	
(3)	τ_0	$6,832 \times 10^{-2}$	0,2547	$1,990 \times 10^{-8}$	0,7247	21,51
	K_h	17,61	0,2865	19,98	17,99	
	n_h	0,2924	$4,965 \times 10^{-3}$	$2,840 \times 10^{-1}$	0,3023	

Tabela 4. Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos em 25°C.

Modelo		Estimativas Bayesianas				DIC
		Média	Desvio-padrão	$P_{2,5\%}$	$P_{97,5\%}$	
(1)	K	14,27	0,3767	13,53	15,02	59,74
	n	0,3370	$1,174 \times 10^{-2}$	0,3139	0,3608	
(2)	τ_0	16,73	0,9347	14,90	18,58	99,96
	K_B	1,349	0,1014	1,150	1,550	
(3)	τ_0	$9,149 \times 10^{-2}$	0,3432	$1,038 \times 10^{-7}$	0,9825	59,66
	K_h	14,22	0,4729	13,22	14,96	
	n_h	0,3376	$1,241 \times 10^{-2}$	$3,155 \times 10^{-1}$	0,3629	

Tabela 5. Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos em 30°C.

Modelo		Estimativas Bayesianas				DIC
		Média	Desvio-padrão	$P_{2,5\%}$	$P_{97,5\%}$	
(1)	K	12,71	0,3658	12,00	13,44	58,65
	n	0,3345	$1,287 \times 10^{-2}$	0,3094	0,3594	
(2)	τ_0	14,90	0,8863	13,19	16,65	96,52
	K_B	1,184	$9,542 \times 10^{-1}$	0,9981	1,373	
(3)	τ_0	$8,026 \times 10^{-2}$	0,3170	$8,662 \times 10^{-8}$	0,8788	58,32
	K_h	12,65	0,4397	11,71	13,37	
	n_h	0,3351	$1,317 \times 10^{-2}$	$3,120 \times 10^{-1}$	0,3633	

Tabela 6. Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos em 35°C.

Modelo		Estimativas Bayesianas				DIC
		Média	Desvio-padrão	$P_{2,5\%}$	$P_{97,5\%}$	
(1)	K	11,11	0,2855	10,56	11,96	47,53
	n	0,3459	$1,148 \times 10^{-2}$	0,3229	0,3686	
(2)	τ_0	13,03	0,7685	11,52	14,52	89,57
	K_B	1,096	$8,298 \times 10^{-2}$	0,9317	1,260	
(3)	τ_0	$5,978 \times 10^{-2}$	0,2341	$1,009 \times 10^{-7}$	0,6519	48,41
	K_h	11,03	0,3637	10,28	11,62	
	n_h	0,3479	$1,238 \times 10^{-2}$	$3,252 \times 10^{-1}$	0,3737	

Comparando os modelos Ostwald de Waale e de Herschell-Buckley pelo critério de DIC, apresentado na equação (6), constatou-se que não há diferença significativa entre ambos os modelos nas diferentes temperaturas. Observou-se ainda que o valor τ_0 (tensão residual) do modelo de Herschell-Buckley foi praticamente nulo. Os índices de comportamento (K) e de consistência (n) apresentaram valores próximos para os modelos de Ostwald de Waale e de Herschell-Buckley e em ambos os modelos foram aferidos valores menores que a unidade. Pelegrine et al. (2002) também relataram índice de comportamento (n) menor que a unidade para as polpas de abacaxi e manga. Ao comparar os modelos de Ostwald de Waale e de Herschell-Buckley com o modelo de Bingham, foram observadas diferenças altamente significativas, de acordo com o critério apresentado pela equação 6.

Como o modelo de Ostwald de Waale é mais simples, com menos variáveis a serem ajustadas, o seu modelo foi usado para proceder ao estudo do efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo e sobre a viscosidade aparente.

O efeito da temperatura, sobre o parâmetro K (índice de consistência) do modelo e sobre a viscosidade aparente, foi verificado mediante um ajuste linear dos parâmetros por meio da equação (5) usando regressão linear no Microsoft® Office Excel® (2003). Esses parâmetros foram ajustados para as temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C e no caso da viscosidade aparente foi calculado na taxa de deformação de $14,62 \text{ s}^{-1}$. As Figuras 3 e 4 apresentam o gráfico de Arrhenius para a viscosidade aparente e para o índice de consistência (K) para a polpa de morango.

A análise das Figuras 3 e 4 permite observar que o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição tanto na viscosidade aparente quanto no índice de consistência (K) do modelo de Ostwald de Waale. O efeito de temperaturas elevadas promoveu a redução tanto da viscosidade aparente quanto do índice de consistência, pois se deve ao fato que nesta condição a rapidez de movimentação das partículas é mais acentuada

enquanto que as forças de interação enfraquecem e as partículas ficam mais livres para escoar. Toralles et al. (2006) relataram comportamento semelhante ao estudar a reologia de purê homogêneo de pêssego.

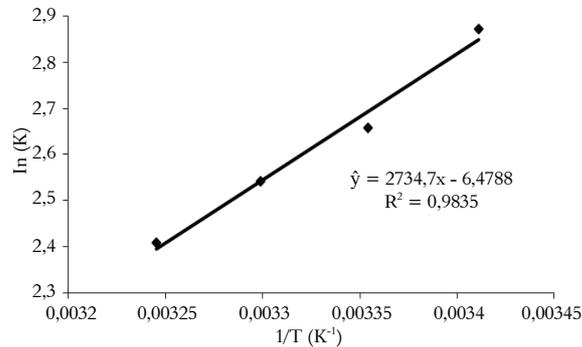


Figura 3. Gráfico de Arrhenius para o índice de consistência.

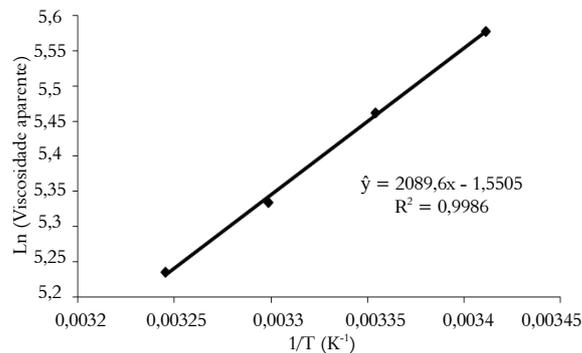


Figura 4. Gráfico de Arrhenius para a viscosidade aparente.

Conclusão

O comportamento pseudoplástico foi observado para a polpa de morango na faixa de temperatura de 20 a 35°C, confirmado com os valores do índice de comportamento (n) sendo menor que a unidade. Os modelos de Ostwald de Waale e de Herschell-Buckley se ajustam de forma satisfatória aos dados experimentais não existindo diferenças significativas entre ambos, segundo a metodologia Bayesiana. Diferenças altamente significativa são observadas entre os modelos de Ostwald de Waale e de Herschell-Buckley com o modelo de Bingham. A equação de Arrhenius descreve de forma suficiente o efeito da temperatura na viscosidade aparente e no índice de consistência, mostrando que tanto a viscosidade aparente quanto o índice de consistência da polpa do suco de morango diminuíram com o aumento da temperatura.

Referências

AHMED, J.; RAMASWAMY, H. S. Response surface methodology in rheological characterization of papaya

puree. **International Journal of Food Properties**, v. 7, n. 3, p. 45-58, 2004.

BEST, N. G.; COWLES, M. L.; VINES, S. K. **Coda**: convergence diagnostics and output analysis software for Gibbs sampler output. Technical Report, MRC Biostatistics Unit, Cambridge, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução Normativa n. 1 de 7 de janeiro de 2000. **Regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para a polpa de fruta**. Brasília: Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 10 jan. 2000, Seção 1, p. 54-58.

IAL-Instituto Adolfo Lutz. **Normas analíticas**. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.ial.sp.gov.br>>. Acesso em: 17 set. 2010.

FERREIRA, G. M.; QUEIROZ, A. J. M.; CONCEIÇÃO, R. S.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 4, n. 2, p. 177-184, 2002.

GEWEKE, J. Evaluating the accuracy of sampling-based approaches to the calculation of posterior moments (with discussion). In: BERNARDO, J. M.; BERGER, J. O.; DAWID, A. P.; SMITH, A. F. M. (Ed.). **Bayesian statistics 4**. Oxford: Oxford University Press, 1992. p. 169-193.

HEIDELBERGER, P.; WELCH, P. Simulation run length control in the presence of an initial transient. **Operations Research**, v. 31, n. 6, p. 1109-1144, 1983.

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

PELEGRINE, D. H.; SILVA, F. C.; GASPARETTO, C. A. Rheological behavior of pineapple and mango pulps. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 8, p. 645-648, 2002.

PEREIRA, J. M. A. T. K.; OLIVEIRA, K. A. M.; SOARES, N. F. F.; GONÇALVES, M. P. J. C.; PINTO, C. L. O.; FONTES, E. A. F. Avaliação da qualidade físico-química, microbiológica e microscópica de polpas de frutas congeladas e comercializadas na cidade de Viçosa – MG. **Alimento e Nutrição**, v. 17, n. 4, p. 437-442, 2006.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R**: a language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2007.

SPIEGELHALTER, D. J.; BEST, N. G.; CARLIN, B. P.; VAN DER LINDE, A. Bugs – a Bayesian measures of model complexity and fit. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 64, n. 4, p. 583-639, 2002. (Series B).

TORALLES, R. P.; VENDRUSCOLO, J. L.; VENDRUSCOLO, C. T. Reologia de purê

homogeneizado de pêssego: efeito da temperatura e concentração. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 1, p. 1-8, 2006.

VITALI, A. A.; RAO, M. A. Flow properties of Low-Pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Science**, v. 49, n. 3, p. 882-888, 1984.

Received on July 30, 2009.

Accepted on October 26, 2010.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.