UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia de Alimentos

Formulação e reologia de emulsões tipo maionese

RENE MARIA IGNÁCIO

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:
Prof. Dr. Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo
2005

DEDALUS - Acervo - CQ

30100011340

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

I24f Ignácio, Rene Maria
Formulação e reologia de emulsões tipo maionese /
Rene Maria Ignácio. -- São Paulo, 2005.
72p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
da Universidade de São Paulo. Departamento de Tecnologia
Bioquímico-Farmacêutica.

Orientador: Lannes, Suzana Caetano da Silva

1. Maionese : Emulsão : Tecnologia de alimentos
2. Desidratação : Preservação : Tecnologia de alimentos
3. Maionese : Reologia : Tecnologia de alimentos I. T.
- II. Lannes, Suzana Caetano da Silva, orientador.

664.37 CDD

RENE MARIA IGNÁCIO

Formulação e reologia de emulsões tipo maionese

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes
orientador/presidente

PROFA. DRA. ANA MARIA IRENE B. AYROSA
1º. examinador

PROFA. DRA. SONIA REGINA H. DE M. CASTANHO
2º. examinador

São Paulo, 12 de 12/2005

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora e grande amiga Profa Dra Suzana Caetano da Silva Lannes pela dedicação, ensinamentos e paciência.

Ao Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica pela amizade.

A CAPES pela bolsa que me auxiliou na realização deste trabalho incentivando-me a continuá-lo.

À empresa Kayatona Indústria e Comércio, pelo fornecimento da gema de ovo e da clara de ovo em pó.

A todos aqueles que incentivaram esta caminhada.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	I
ÍNDICE DE QUADROS	I
ÍNDICE DE TABELAS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBTENÇÃO DO OVO EM PÓ POR SPRAY DRYER	1
1.2 ANÁLISES REOLÓGICAS	7
1.2.1 TEXTURA	7
1.2.2 REOLOGIA	10
1.3 EMULSÕES ALIMENTÍCIAS TIPO MAIONESE	17
2 OBJETIVOS	24
3 MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1 MATERIAL	25
3.2 MÉTODO	25
3.2.1 PROTEÍNA	25
3.2.2 TEXTURA	25
3.2.3 REOMETRIA	26
3.3 EXPERIMENTAL	27
3.3.1 OBTENÇÃO DE OVO SECO POR SPRAY DRYER	27
3.3.2 FORMULAÇÕES	30
3.3.3 FLUXOGRAMA DE TRABALHO	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 SECAGEM DOS OVOS POR SPRAY DRYER	36
4.2 AVALIAÇÃO DE TEXTURA DAS MAIONESES COMERCIAIS	42
4.3 REOLOGIA	47
4.3.1 MAIONESES COMERCIAIS	47
4.3.1.1 ENSAIOS REOMÉTRICOS PRELIMINARES	47
4.3.1.2 ENSAIOS REOMÉTRICOS NAS MAIONESES COMERCIAIS	52
4.3.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO FLUXO DE MAIONESES	56
4.3.2 FORMULAÇÕES	59
5 CONCLUSÕES	65
5.1 SECAGEM DOS OVOS POR SPRAY DRYER	65
5.2 REOLOGIA	65
5.3 FORMULAÇÕES	66
6 REFERÊNCIAS	67

INDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 - Classificação do ovo quanto ao peso.....	1
Quadro 1.2 - Modelos reológicos mais utilizados.....	16
Quadro 1.3 - Características das maioneses do mercado brasileiro.....	21
Quadro 1.4 - Ingredientes das maioneses do mercado brasileiro.....	22

INDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros de análise de textura	26
Tabela 3.2 - Temperaturas de saída (°C) obtidas na operação do spray dryer com água destilada ...	28
Tabela 3.3- Valor dos controles utilizados para as variáveis de processo.....	29
Tabela 3.4 - Planejamento do experimento fatorial 2_{IV}^{4-1} para a secagem da gema por spray dryer ...	30
Tabela 3.5 - Formulações das emulsões tipo maionese	34
Tabela 4.1 - Pesagem dos ovos.....	36
Tabela 4.2 - Teor de proteína antes da secagem.....	37
Tabela 4.3 - Teores de proteína obtidos dos experimentos na secagem de gema por spray dryer ...	37
Tabela 4.4 - Resultados do fatorial 2^{4-1} da secagem da gema por spray dryer para um intervalo de confiança de 95%	38
Tabela 4.5 - Resultados do fatorial 2^{4-1} da secagem da gema por spray dryer para um intervalo de confiança de 99%	38
Tabela 4.6 - Teor de proteína da gema seca por spray dryer usando um intervalo de confiança de 99%	39
Tabela 4.7 - Teor de proteína da clara seca por spray dryer	39
Tabela 4.8 - Resumo do experimento de secagem da gema e da clara por spray dryer	41
Tabela 4.9 - Dureza das maioneses de mercado.....	45
Tabela 4.10 - Condições dos ensaios preliminares.....	49
Tabela 4.11 - Ensaio realizados com a maionese Vigor a 5°C.....	56
Tabela 4.12 - Formulações usadas na análise reométrica com o sensor vane	61
Tabela 4.13 - Parâmetros dos modelos reológicos para as formulações F23, F24 e F25.....	64
Tabela 5.1 - Formulações utilizadas para emulsões tipo maionese.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Formato das curvas de fluxo apresentadas em um Reograma.....	17
Figura 1.2 – Diminuição do diâmetro da gotícula pelo cisalhamento	22
Figura 3.1 – Probe back extrusion	26
Figura 3.2 – Sensor vane	26
Figura 3.3 – Mini Spray dryer Büchi 190	28
Figura 3.4 – Gráfico das temperaturas de saída (°C) obtidas na operação do spray dryer com água destilada	28
Figura 3.5 – Agitador Fisatom, hélice centrífuga e suporte	31
Figura 3.6 – Fluxograma do processo de emulsificação	32
Figura 3.7 – Fluxograma de trabalho	35
Figura 4.1 – Curva típica de ensaio com o probe back extrusion	43
Figura 4.2 – Reextrusão da mesma amostra com o back extrusion	44
Figura 4.3 – Dureza média das amostras a 5, 25 e 40°C	44
Figura 4.4 – Resultados dos ensaios preliminares da 1ª Etapa	50
Figura 4.5 – Resultados dos ensaios preliminares da 2ª Etapa	50
Figura 4.6 – Resultados dos ensaios preliminares da 3ª Etapa	51
Figura 4.7 – Resultados dos ensaios preliminares da 4ª Etapa	51
Figura 4.8 – Maionese Arisco – 25°C, sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	54
Figura 4.9 – Maionese Gourmet – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	54
Figura 4.10 – Maionese Hellmann's – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	54
Figura 4.11 – Maionese Hellmann's Light – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	54
Figura 4.12 – Maionese Maionegg's – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	54
Figura 4.13 – Maionese Maionegg's Light – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	54
Figura 4.14 – Maionese Maria – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	55
Figura 4.15 – Maionese Siolle – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm -1ª amostra.....	55
Figura 4.16 – Maionese Siolle – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm - 2ª amostra.....	55
Figura 4.17 – Maionese Siolle Light – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	55
Figura 4.18 – Maionese Vigor a 40°C – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	55
Figura 4.19 – Grupos de tensão inicial das maioneses comerciais, conforme ensaio com o sensor vane Teste Torque, Rampa, 120 segundos com 100 mNm de torque	55
Figura 4.20 – Maionese Áurea a 5°C	57
Figura 4.21 – Maionese Áurea a 10°C	57
Figura 4.22 – Maionese Áurea a 20°C	57
Figura 4.23 – Maionese Maria a 25°C	57
Figura 4.24 – Ensaio 1	57
Figura 4.25 – Ensaio 2	57
Figura 4.26 – Ensaio 3	58
Figura 4.27 – Ensaio 4	58
Figura 4.28 – Ensaio 5	58
Figura 4.29 – Ensaio 6	58
Figura 4.30 – Ensaio 7	58
Figura 4.31 – Região da formulações das emulsões tipo maionese.....	60
Figura 4.32 – Região da formulações das emulsões tipo maionese em Pseudocomponentes	61
Figura 4.33 – F23 após 24 horas - sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	62
Figura 4.34 – F23 após 8 dias a 5°C – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm.....	62
Figura 4.35 – F23 após 15 dias a 5°C – sensor vane , 120 segundos, 100 mNm	62
Figura 4.36 – F24 após 24 horas – vane 120 segundos 100 mNm	62
Figura 4.37 – F24 após 8 dias a 5°C – vane - 120 segundos 100mNm.....	62
Figura 4.38 – F25 após 24 horas – vane – 120 segundos – 100 mNm	62
Figura 4.39 – F25 após 8 dias a 5°C – vane – 120 segundos 100mNm.....	63
Figura 4.40 – F25 após 15 dias a 5°C – vane 120 segundos 100 mNm.....	63

RESUMO

Foram abordadas neste trabalho Aspectos como proteínas disponíveis em ovos processados por **spray dryer**, aplicação desses ovos na formulação de maioneses, influência do conteúdo de proteínas nessas formulações e suas propriedades e reológicas.

O estudo da reologia de produtos emulsionados tipo maionese disponíveis no mercado nacional, é de importância para que se tenha um maior conhecimento de suas características. O ovo desempenha múltiplas funções na fabricação e processamento de alimentos – emulsifica, dá cor, sabor e maciez. É fonte de proteína 44% na gema, e 56% na clara. O **spray dryer** consiste numa câmara cilíndrica grande, geralmente vertical, onde o material a ser seco, introduzido na forma de solução, suspensão ou pasta, entra em contato com uma grande quantidade de gás quente, que fornece calor suficiente para instantaneamente pulverizá-lo na forma de pequenas partículas. A maionese é uma mistura de ovos, vinagre, óleo e temperos, contendo de 70 a 80% de gordura. É uma emulsão óleo-em-água, formada pela mistura inicial dos ovos, vinagre, mostarda e o óleo, que é incorporado lentamente, sendo que as formulações das maioneses **Light** apresentam diferenciais, geralmente contendo amido.

Os objetivos deste trabalho foram: obter ovo desidratado com o uso do equipamento **spray dryer**, formular maioneses com ovos secos por **spray dryer**, variando-se os teores de clara e gema, verificando-se, assim, a influência das proteínas na formação e estabilidade da emulsão, através do estudo de reologia, desenvolvendo ainda um produto “**LIVRE DE COLESTEROL**”, obter dados reológicos de textura com a utilização do probe **back extrusion** e estudar o comportamento reológico de maioneses do mercado e das maioneses formuladas com a utilização do sensor **vane** em temperaturas variadas;

Pode-se concluir, então, que: (a) o uso do Mini **Spray dryer** Büchi-190 para a obtenção de ovos em pó para formular emulsões alimentícias tipo maionese é absolutamente viável, (b) o método de análise reológica com probe **back extrusion** mostrou-se sensível e eficiente para tais determinações, fornecendo de forma rápida características quantitativas e qualitativas das amostras, (c) a reometria utilizando o sensor **vane** mostrou-se um método extremamente simples, rápido e eficaz, para a determinação da tensão inicial e obtenção das curvas de fluxo, (d) as emulsões tipo maionese formuladas mantiveram-se estáveis reologicamente até 15 dias a 5°C, devido à utilização de ovos desidratados, e ainda (d) o produto formulado com clara gerou uma “**MAIONESE SEM COLESTEROL**” perfeitamente comercializável.

ABSTRACT

Aspects as available proteins in eggs processed by **spray dryer**, application of these eggs in the formulation of mayonnaises, influence of the protein content in these formulations and its rheological properties, were discussed in this work

Rheology study of emulsified products like mayonnaise available in the national market is important to have a better understanding of their characteristics. Egg powder is used as emulsifying agent in emulsion formulations. They are an excellent source of high quality protein, 44% in the yolk and 56% in the egg white. The **Spray dryer** consists of cylindrical chamber that accepts a feed in the fluid state and converts it into a dried particulate form by spraying the fluid into a warm or hot drying medium. Traditional mayonnaise is a mixture of egg, vinegar, oil and spices, typically containing 70–80% fat. This emulsion is formed by first mixing the eggs, vinegar and mustard and then slowly blending in the oil. Fat-reduced mayonnaise formulations show some difference, normally they contain starch.

The objectives of this work were: to examine the technical viability of Mini **Spray dryer** Büchi-190 for egg powder attainment that will be used to produce emulsion like mayonnaise; to formulate mayonnaises with spray dried eggs, varying egg yolk and egg white content, verifying thus, the protein influence in the emulsion formation and stability, through the rheology study, still developing a "**FREE CHOLESTEROL**" product; to evaluate probe **back extrusion** in order to analyze market mayonnaise characteristics and texture and to study the rheological behavior of the market and the formulated mayonnaises with the **vane** rheometry method in varied temperatures.

It was concluded that: (a) the use of Mini **Spray dryer** Büchi-190 for egg powder attainment to be used to produce emulsion like mayonnaise is absolutely feasible; (b) the probe **back extrusion** provides qualitative and quantitative characteristics of samples in a fast way; (c) the **vane** rheometry is an extremely simple, fast and efficient method, for the yield stress determination and for product characterization; (d) the emulsions like mayonnaise formulated remained rheologically stable up to 15 days at 5°C, due to spray dried egg used, and still, (d) the egg white emulsion formulated is a "**FREE CHOLESTEROL MAYONNAISE**" that can be perfectly marketable.

1 INTRODUÇÃO

1.1 OBTENÇÃO DO OVO EM PÓ POR SPRAY DRYER

Os ovos são alimentos altamente nutritivos, pois contêm todos os aminoácidos essenciais numa proporção própria para preencher as necessidades do crescimento humano e manutenção dos tecidos orgânicos, além de suprir a dieta humana com proteínas de considerável valor biológico e com fosfolípidos, vitaminas e minerais. Um ovo grande prove 6g de proteína de alto valor biológico, 10% do valor diário baseado numa dieta de 2.000 calorias. Devido ao alto valor biológico sua proteína é utilizada como padrão na comparação com proteínas de outros alimentos protéicos (EGG NUTRITION CENTER, 1999; PARASKEVOPOULOU, 1999).

O ovo é classificado segundo seu peso em 4 tipos (artigo 6 do decreto nº 56.585, de 20 de julho de 1965):

Quadro 1.1 - Classificação do ovo quanto ao peso

Tipo	Peso mínimo por unidade (g)
1 (Extra)	60
2 (Grande)	55
3 (Médio)	50
4 (Pequeno)	45

Como fonte de proteína tem 44% na gema e 56% na clara. A qualidade da proteína dos ovos é a de maior valor no mercado, estando disponível a baixo custo. A clara contém pelo menos oito diferentes tipos de proteínas, 11% quando na forma líquida e 83% quando em pó. A ovalbumina, a mais abundante (54%), é uma fosfoproteína facilmente desnaturada pelo calor e por tensões superficiais quando é batida para formar espuma. Já a gema possui três tipos de proteínas, 15% quando na forma líquida e 34% quando em pó (DEMAN, 1999; AMERICAN EGG BOARD, 2000).

O ovo contém lípidos na casca, sendo 0,045% na cutícula e 1,35% na membrana da casca. Os principais componentes da fração lipídica neutra da casca e suas camadas adjacentes são ésteres de colesterol e de colesteril, além dos diacilgliceróis; o conteúdo de triacilgliceróis (TAG) é baixo. O

conteúdo de gordura da gema varia de 31,8% a 35,5%; praticamente um terço da gema inteira. Os lipídeos constituem 70% da massa seca. Os principais componentes são TAG, de 56 a 64%, enquanto os fosfolipídeos representam de 21 a 31% dos lipídeos. O conteúdo de colesterol é de aproximadamente 1,6% da matéria seca. O principal componente dos fosfolipídeos é a fração fosfatidilcolina de 60 a 73%, seguida pela fração fosfatidiletanolamina, 15 a 26%. Entre os esteróis do ovo, que representam em torno de 4% dos seus lipídeos, o colesterol predomina, ocorrendo somente na gema principalmente na forma livre. O conteúdo de colesterol do ovo supera o de todos os outros alimentos na proporção de colesterol para matéria seca da gema (SIKORSKI, 2003).

Os países com o maior consumo per capita são Japão, Espanha e França, nesta ordem (EGG NUTRITION CENTER, 1999). Nos Estados Unidos o maior consumo per capita foi atingido em 1945, 402 ovos, e o menor em 1991, 234 ovos, devido a mudanças no estilo de vida. Os cinco maiores estados produtores representam aproximadamente 50% de toda produção dos Estados Unidos, que foi de 73,93 bilhões de ovos em 2003 (UNITED EGG, 2005). A indústria de ovos é relativamente pequena na América Latina, exceção ao México, Brasil, Colômbia e Argentina. O Brasil aponta com um consumo de 134 ovos per capita (INTERNATIONAL EGG COMMISSION, 2005). No 4º trimestre de 2004, foram produzidos 488,211 milhões de dúzias de ovos no Brasil, com São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina sendo os principais Estados produtores de ovos de galinha (BRASIL, 2005).

O ovo desempenha múltiplas funções na fabricação e processamento de alimentos – emulsifica, dá cor, sabor e maciez. Suas lipoproteínas são excelentes emulsificantes (DEMAN, 1999; AMERICAN EGG BOARD, 2000). A capacidade de emulsificação da gema de ovo é essencialmente um resultado dos fosfolipídeos, lipoproteínas (LDL - *low-density lipoproteins* e HDL - *high-density lipoproteins*), e proteínas não associadas (livetina e fosvitina), com LDL sendo o contribuinte mais importante para estas

propriedades emulsificantes. As boas propriedades emulsificantes das lipoproteínas da gema de ovo são atribuídas a sua estrutura altamente flexível, permitindo grande afinidade e adsorção nas interfaces óleo água, seguida pelas suas habilidades para formar filmes visco elásticos (MOROS *et al.*, 2002, 2002a).

Em alimentos, os fosfolipídeos são processados de tal maneira que estão presentes geralmente na interface das emulsões ou cooperam formando filmes na superfície das partículas sólidas. As aplicações dos fosfolipídeos na indústria de alimentos são múltiplas. Na indústria panificadora, os fosfolipídeos aumentam o volume dos produtos panificados, melhoram a dispersão da gordura, e possuem propriedades antiendurecimento. Eles também agregam valor nutricional. As principais funções positivas dos fosfolipídeos em alimentos são suas propriedades tenso-ativas, agindo como emulsificantes e estabilizadores de emulsão, facilitando a dispersão das partículas sólidas em fase aquosa, melhorando a textura de alimentos e aumentando a viscosidade. O sabor amargo é suprimido, mas outros não são afetados. Os fosfolipídeos também aumentam a estabilidade oxidativa das gorduras e óleo dos alimentos (SIKORSKI, 2003).

A gema de ovo líquida é por si só uma, emulsão consistindo de grânulos hidrofóbicos, suspensos numa fase aquosa contendo a maior parte das proteínas. Contém uma mistura complexa dos componentes, incluindo o fosfolipídio lecitina e um número de proteínas e lipoproteínas incluindo lipovitelina, lipovitelinina e livetina (DEPREE *et al.*, 2001; VALENTAS, 1997).

As proteínas do ovo agem como emulsificantes por causa da sua estrutura, que facilita a formação de emulsões pela formação de um filme protetor, com seus fosfolipídeos e lipoproteínas, ao redor das gotículas de óleo dispersas, diminuindo assim a tensão interfacial e estabilizando-as contra a coalescência, a cremagem (*creaming*) e a floculação, enquanto ao mesmo tempo são envolvidas numa interação complexa com as gotículas de óleo resultando na formação de uma rede que determina as propriedades

reológicas da emulsão (PARASKEVOPOULOU *et al.*, 1999; VALENTAS, 1997).

Processadores de ovos geralmente limitam o tratamento térmico a pasteurização com 60-68°C por 3,5-4,5 minutos na gema líquida. Este tratamento não assegura a total eliminação da flora microbiana, que restringe a vida de prateleira da gema e das emulsões feitas com ela. Conseqüentemente, emulsões alimentícias contendo gema devem ser mantidas a 4°C (ANTON *et al.*, 2001). Como o ovo líquido só pode ser estocado por um período limitado de tempo, geralmente é substituído por ovo congelado ou em pó (DEPREE *et al.*, 2001).

O congelamento e a liofilização, quando utilizados para a conservação da gema, podem alterar sua estrutura e interferir em suas propriedades emulsificantes (DEPREE *et al.*, 2001).

A desidratação de ovos começou em 1878 nos Estados Unidos. A produção de ovos em pó aumentou muito durante a segunda guerra mundial para suprir os militares. São usados primariamente como ingredientes na indústria alimentícia e não são normalmente vendidos diretamente aos consumidores (AMERICAN EGG BOARD 1, 2005).

O sistema utilizado para obter o ovo em pó determina a sua qualidade. Secagem por **spray dryer** e liofilização são os mais utilizados (GUARDIOLA *et al.*, 1995, 1997). O **spray dryer** oferece tempos de contato curtos e temperaturas relativamente baixas, diminuindo o risco de danificar os produtos (PÉREZ-CORREA, 1995). Consiste numa câmara cilíndrica grande, geralmente vertical, onde o material a ser seco, introduzido na forma de solução, suspensão ou pasta, entra em contato com uma grande quantidade de gás quente, que fornece calor suficiente para instantaneamente pulverizá-lo na forma de pequenas partículas. A separação sólido-gás é normalmente feita por gravidade (PERRY & CHILTON, 1980). O calor pode danificar o produto se o contato com altas temperaturas for prolongado. A razão de secagem e o tempo necessário

para secar dependem da temperatura da gotícula sendo seca (TOLEDO, 1980; LANNES & MEDEIROS, 2003).

No entanto, o processo de secagem por **spray dryer**, onde temperaturas relativamente altas são alcançadas, causa a desnaturação das proteínas da gema de ovo, a qual está relacionada a baixas propriedades emulsificantes, com mudanças dramáticas no comportamento reológico das dispersões de gema de ovo. O uso de gema de ovo seca por **spray dryer**, ao invés da gema de ovo *in natura*, produz emulsões com altos valores de parâmetros visco elásticos (MOROS *et al.*, 2002a). Baixas temperaturas na secagem por **spray dryer** evitam a oxidação durante o processo de secagem e armazenamento do ovo em pó. Temperaturas dos gases de entrada variando de 170 a 231°C e de saída de 117 a 142°C estão dentro da faixa de temperaturas usualmente aplicadas em estudos experimentais nesse processo de secagem. Entretanto, comercialmente, a tendência é usar a menor temperatura possível, como entre 60 e 70°C. Ovos em pó obtidos a altas temperaturas perdem cor mais facilmente durante o armazenamento. O desenvolvimento do escurecimento Maillard é uma reação característica que pode ocorrer em ovos em pó devido à presença de proteínas e glicose (GUARDIOLA *et al.*, 1995).

Em contraste à secagem de leite por **spray dryer**, existem poucos artigos publicados sobre a influência das condições de secagem nas propriedades do ovo. Devido à sensibilidade à temperatura das suas proteínas e ao alto teor de gordura, os conhecimentos resultantes dos estudos da secagem de leite não podem simplesmente ser transferidos para o processo de secagem do ovo. A influência das condições de secagem nas propriedades das proteínas do ovo é de interesse, pois determinam sua funcionalidade. Os resultados obtidos por FRANKE & KIEBLING (2002) mostram que relações significativas podem ser detectadas entre as condições de secagem e a funcionalidade dos ovos secos, as quais podem ser descritas adequadamente por um método matemático adequado. As equações resultantes devem possibilitar aos produtores de ovos em pó escolher as

condições de secagem para produtos com propriedades funcionais especiais. Um exemplo de tal aplicação poderia ser a demanda de ovo em pó que tenha boa propriedade de estabilização de emulsão.

Desenvolvimento de experimentos realizados em escala laboratorial têm sido conduzidos usando o **spray dryer** Büchi-190 e seus sucessores, os modelos 191 e 290. Apesar da sua indubitável conveniência o Büchi tem certas limitações. Sua baixa capacidade de secagem de 1 kg/h de água na sua mais alta temperatura de ar de entrada de 220°C e seu curto tempo de residência de gotículas/partículas na câmara de secagem limitam o tamanho de partícula alcançável para $\leq 20\mu\text{m}$, independente do diâmetro do bico do atomizador e do total de sólidos na alimentação líquida, além do baixo rendimento de pó seco obtido (valores entre 20 e 50%) . Existem duas razões principais para este baixo rendimento, a primeira é a não retenção de partículas de diâmetro $<2\mu\text{m}$, devido ao desenho do ciclone; a segunda são as condições inadequadas de processo que fazem com que as partículas fiquem aderidas na parede da câmara de secagem. Informações detalhadas sobre a relação entre o rendimento do pó seco obtido e as condições de processo não estão disponíveis na literatura publicada. As condições de processo relevantes são temperatura de entrada e de saída do ar de secagem, vazão de alimentação da substância a ser seca, vazão do ar de secagem e teor de sólidos da alimentação líquida (MAURY *et al.*, 2005; LANNES & MEDEIROS, 2003).

GOULA & ADAMOPOULOS (2004) estudaram o efeito da concentração de alimentação na secagem da polpa de tomate utilizando o **spray dryer** Büchi-191 e observaram que quanto maior a concentração da alimentação maior era o resíduo acumulado na câmara de secagem e no ciclone, e menor era a quantidade de produto recuperado.

1.2 ANÁLISES REOLOGICAS

1.2.1 TEXTURA

A textura de alimentos é uma experiência humana altamente subjetiva percebida durante o seu consumo. Seus atributos têm um papel importante no atrativo ao consumidor, na decisão de compra e eventual consumo (GUNASEKARAN *et al.*, 2003).

Os trabalhos sobre textura datam do fim do século 19 e início do século 20, e envolviam a construção de instrumentos de teste simples e alguma avaliação sensorial rudimentar. A preocupação primária era com a eliminação dos defeitos. Pão, carne e produtos de horticultura de economia significativa recebiam grande atenção. Como havia pouca interação entre os grupos de trabalho, havia muita confusão na definição de textura já que cada grupo tinha a sua própria. Foi somente no final da década de 1950 que a textura começou a ser vista como uma entidade em si principalmente devido a um grupo de gerentes de pesquisa da empresa General Foods Corporation nos Estados Unidos. Hoje, o campo tem alguma estrutura, alguns princípios foram desenvolvidos e – acima de tudo – a textura não é mais vista só como a ausência de defeitos, mas como um atributo positivo de qualidade denotando desde a frescura do produto, a excelência da preparação alimentícia até a contribuição para o prazer de comer (SZCZESNIAK, 2002).

A textura pode ser definida como todos os atributos mecânicos, geométricos e de superfície de um produto que sejam perceptíveis por meios instrumentais e sensoriais (ROSENTHAL, 1999). Na definição de BOURNE (1966, 1987), as propriedades de textura de um alimento são aquele grupo de características físicas que provêm de seus elementos estruturais, são sentidas pelo tato, são relatadas pela deformação, desintegração e fluxo sob uma força e são medidas objetivamente pelas funções massa, tempo e distância. E mais recentemente, a textura foi definida como “a manifestação sensorial e funcional das propriedades estruturais, mecânicas e superficiais dos alimentos detectadas através dos sentidos de visão, audição, toque e sinestesia” (WEENEN, 2003).

As técnicas de medição de textura podem ser agrupadas em subjetiva e instrumental. As medições subjetivas ou avaliação sensorial são feitas por um painel de pessoas treinadas. Os métodos instrumentais podem ser amplamente agrupados nas três seguintes categorias: empíricos, imitativos e fundamentais. Nenhum dos métodos destas categorias é o mais apropriado para medir a textura dos alimentos adequadamente (ROSENTHAL, 1999).

O penetrômetro de cone, que é um instrumento para fazer a determinação rápida do parâmetro “yield stress”, é um exemplo de método empírico (LANNES & GIOIELLI, 1995b). Os métodos imitativos, onde medições mecânicas são correlacionadas com a análise sensorial sem qualquer estudo estrutural e molecular válidos, são talvez o maior grupo de medições de textura instrumental. O perfil de análise de textura (TPA – Texture Profile Analysis), gerado pela classificação dos atributos de textura para sólidos e semi-sólidos e largamente utilizado, pertence a este grupo. Excelentes correlações entre as análises sensoriais e instrumentais foram encontradas nos trabalhos iniciais com TPA. Os testes fundamentais empregam técnicas de teste reológicas fundamentadas e os dados são analisados usando teorias reológicas, estruturais e moleculares bem definidas (GUNASEKARAN *et al.*, 2003; SZCZESNIAK, 2002).

Os instrumentos universais são projetados para realizar um grande número de medições, apenas trocando-se dispositivos. Atuam nos alimentos com diferentes tipos de força: compressão, cisalhamento, extrusão, corte e outras. Os equipamentos do tipo universal, em sua grande maioria, apresentam as mesmas características e são compostos basicamente de: (a) dispositivo (célula de teste) que entra em contato com a amostra; (b) sistema de acionamento do pistão ao qual está conectada à célula de teste; (c) elemento sensor que detecta a resistência do alimento à força aplicada; e (d) sistema registrador que produz as curvas de força-distância ou força-tempo, ou ainda a energia gasta durante o teste, quando existe acoplado a ele um sistema de integração (LANNES & GIOIELLI, 1995a, 1995b).

O desenvolvimento de uma textura adequada é um esforço contínuo da indústria alimentícia numa variedade de produtos. Devido a limitações de custo, falta de experiência apropriada, e à subjetividade dos painéis sensoriais, esforços são continuamente feitos para projetar métodos instrumentais para medir a textura (LEE *et al.*, 1999; GUNASEKARAN *et al.*, 2003). Entretanto, poucos instrumentos de medição de textura focam em mais de uma propriedade ao mesmo tempo. Assim, pesquisas isoladas em diferentes aspectos físicos resultam uma face da experiência, mas nenhuma equivalente à sensação inteira (ROSENTHAL, 1999).

A dureza, um dos parâmetros de textura, tem como procedimento submeter os alimentos à compressão, analisar a curva força-tempo resultante, e tomar como parâmetro a força máxima aplicada às amostras (LANNES & GIOIELLI, 1995a,1995).

Existem vários sistemas (probes) disponíveis para se efetuar ensaios de textura. O **back extrusion** é um exemplo. BRUSEWITZ *et al.* (1996) observaram que é particularmente útil com materiais que tenham a consistência pastosa, pois pode reproduzir as altas forças necessárias para gerar fluxo que são geralmente difíceis de obter-se com os viscosímetros convencionais, e/ou que tenham partículas em suspensão. O ensaio, algumas vezes chamado de bombeamento anular (annular pumping), envolve dois movimentos físicos: (a) um pistão cilíndrico é forçado para baixo para dentro do fluido e (b) o fluido flui para cima através do espaço anular concêntrico. Geralmente, o pistão cilíndrico é um eixo sólido e o fluido está contido em um copo cilíndrico. A força necessária para extrudar a amostra na direção oposta do cilindro, ou seja, através do anel formado entre o cilindro e o recipiente que contém a amostra, é registrada (GUJRAL *et al.*, 2002a; PAOLETTI *et al.*, 1995).

Em misturas para produtos cárneos a força obtida por **back extrusion** é um parâmetro importante já que a mistura tem que ser bombeada através de tubulações e equipamentos. Assim, os dados de força obtidos pelo **back**

extrusion podem ser úteis no projeto de equipamentos e seleção das bombas na indústria de processamento cárneo (GUJRAL *et al.*, 2002b). PEKSA *et al.* (2002) mediram objetivamente a consistência de batata amassada cozida usando a célula **back extrusion** conectada a um texturômetro Instron 1140.

1.2.2 REOLOGIA

O termo reologia foi definido pelo professor E. C. Bingham para representar um novo ramo da mecânica relacionado com o estudo da deformação e fluxo da matéria. Esta definição foi aceita na reunião inaugural da **Society of Rheology** em 1929 (a então **American Society of Rheology**), e embora pesquisas reológicas significantes tenham sido realizadas antes desta data, o progresso no campo da reologia foi acelerado após esta sua introdução como uma disciplina separada (GUNASEKARAN, 2003).

A reologia lida com a relação entre três variáveis: deformação, tensão e tempo. A deformação relaciona-se com as alterações causadas nas dimensões do material, enquanto a tensão relaciona-se com a força aplicada numa área seccional do material. A tensão é um vetor com magnitude e direção, decomposto em três componentes cada um na direção dos três eixos perpendiculares entre si. A componente normal é chamada de “força normal” e as outras duas são chamadas de “tensão de cisalhamento”. Quando submetidos a forças externas, sólidos de **Hooke**, ou materiais idealmente elásticos, deformam, enquanto líquidos Newtonianos, ou materiais idealmente viscosos, fluem. Entretanto, a reologia contemporânea está mais interessada no comportamento dos materiais reais com propriedades intermediárias entre aquelas dos sólidos e líquidos ideais. Estes materiais industrialmente importantes são chamados de visco elásticos, incluindo quase todos os materiais reais (GUNASEKARAN, 2003; ROSENTHAL, 1999; STEFFE, 1996; SZCZESNIAK, 1983).

Materiais visco elásticos podem ser lineares ou não-lineares. Um material visco elástico linear tem propriedades dependentes somente do tempo e não

da magnitude da tensão aplicada. Isto significa que sempre haverá uma relação linear entre tensão e deformação, independente do nível de tensão e deformação aplicados. Muitos alimentos possuem um limite de deformação, geralmente muito pequeno, abaixo do qual um comportamento visco elástico linear é exibido. Além deste limite comportam-se não linearmente. Nesta região as propriedades reológicas são independentes da tensão aplicada. Para obter informações estruturais significativas as medições reológicas são usualmente realizadas na região linear para evitar a quebra da estrutura (medições lineares) (PAOLETTI *et al.*, 1995).

As propriedades reológicas dependentes do tempo refletem a natureza da estrutura de um sistema que podem ser devido à viscoelasticidade e/ou a mudanças estruturais. A viscoelasticidade é caracterizada pela resposta “lenta” a uma força aplicada, devido a um comportamento parcialmente líquido. Em contraste, quando um sistema sofre uma mudança estrutural ele responde imediatamente à força aplicada; entretanto, o comportamento dependente do tempo existe porque as mudanças estruturais estão ocorrendo continuamente, alterando, conseqüentemente, a quantidade de tensão que a estrutura pode suportar e a sua resistência ao fluxo. O método clássico para caracterizar a quebra da estrutura é pela curva de histerese, onde uma amostra é cisalhada a taxas de cisalhamento crescentes e decrescentes, simultaneamente nesta ordem, e um gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento é criado. Se houve quebra estrutural, as duas curvas não coincidem, criando a histerese, e a área entre as curvas indica o grau de quebra. A maior desvantagem deste método, é que cada pesquisador determina arbitrariamente a duração e a taxa de cisalhamento máxima, dificultando a comparação dos dados de diferentes pesquisadores (FIGONI, 1983).

Como as propriedades reológicas de um material são definidas pela temperatura, pressão e a tensão e taxa de cisalhamento, conhecendo-se a magnitude destes parâmetros, em processos industriais, a viscosidade e as propriedades elásticas podem ser estudadas em um ambiente laboratorial

usando instrumentos reológicos fundamentais, tais como reômetros. Os resultados podem ser usados para estudar as diferentes propriedades dos materiais como: estabilidade, consistência, temperatura de fusão, temperatura de endurecimento, estabilidade a tensões e peso molecular, ou ainda também para otimizar a qualidade de um produto e/ou prever o impacto de uma formulação específica num processo industrial (STEFFE, 1996; BARNES, 1993; RAO, 1977; MULLER, 1973).

A disponibilidade de viscosímetros também permitiu o estudo do comportamento para materiais como dispersões, emulsões e polímeros. Na grande maioria dos casos, a viscosidade diminuía com o aumento da tensão de cisalhamento, originando o que é agora genericamente conhecido como comportamento de **shear-thinning**, embora os termos “perda temporária de viscosidade” e “pseudoplasticidade” também sejam usados (RAO, 1999; ROSENTHAL, 1999; BARNES, 1993). Para muitos fluidos não-Newtonianos e para produtos com características de fluxo plásticas, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento depende da duração e do histórico do fluxo. Dois tipos principais podem ser diferenciados: (a) tixotrópicos, quando a viscosidade aparente diminui com o tempo do fluxo, comportamento comum em muitos alimentos, e (b) antitixotrópico, quando a viscosidade aparente aumenta com o tempo do fluxo, comportamento raro (ROSENTHAL, 1999; RAO, 1999). O termo tixotropia — *uma combinação das palavras do grego antigo “θίξις” (thíxis) - tocar, encostar, e “τροπή” (tropía) – estado/modo resultante de virar-se, produzindo “θιξοτροπία” (thicsotropía)– modificação com o toque* — foi usado por Peterfi em 1927 na primeira publicação que propriamente descrevia o fenômeno (BARNES, 1997). Uma consequência direta do comportamento tixotrópico é que a viscosidade aparente é afetada por todo manuseio realizado no material, tais como retirá-lo da embalagem original e colocá-lo no recipiente de ensaio, e esta dependência histórica pode afetar os resultados do ensaio reológico (ROSENTHAL, 1999; RAO, 1999).

Muitos produtos alimentícios de sistemas tipicamente multifásicos, como molhos, maioneses e sorvetes são fluidos altamente estruturados ou sólidos macios, cuja reologia e microestrutura são complexas, apresentando comportamento de gel ou elástico quando submetidos a baixas tensões ou deformações como consequência da sua predominante estrutura interna tridimensional e heterogênea (STOKES, 2004). A resposta mecânica resultante ao tensionamento ou à deformação destes fluidos, resulta em vários fenômenos visco elásticos, tanto na região linear onde a microestrutura responde linearmente à tensão e à deformação, mas não se altera, quanto na região não-linear onde a microestrutura se altera em resposta à tensão e deformação imposta, mas o faz reversivelmente. A complicação da tixotropia aparece por causa desta reversibilidade: a mudança microestrutural pode levar tempo para acontecer devido ao rearranjo espacial local dos componentes. Este tempo na resposta faz da tixotropia um dos maiores desafios enfrentados pelos reologistas hoje, em termos de sua correta caracterização e descrição teórica adequada (BARNES, 1997).

O fluxo de alguns materiais não inicia até que um valor limite de tensão, conhecido como tensão inicial, que é a tensão mínima necessária para possibilitar o fluxo ou fratura devido à quebra ou alteração da microestrutura, seja ultrapassado. A tensão inicial caracteriza a transição do comportamento de “sólido a baixas tensões e deformações” para o comportamento de “líquido a altas tensões e deformações”. É um atributo chave para o processamento, a estabilidade e a percepção sensorial. Os materiais com tensão inicial são tipicamente tixotrópicos, sensíveis ao histórico térmico e de cisalhamento, e susceptíveis ao envelhecimento (STOKES, 2004; ROSENTHAL, 1999; RAO, 1999). Uma de suas características é que amostras com a estrutura intacta têm altos valores de tensão inicial, enquanto aquelas cuja estrutura tenha sido completamente destruída têm uma tensão inicial de magnitude menor, além do grau de cisalhamento durante o ensaio afetar os valores estimados da tensão inicial (GENOVESE, 2004). Uma das maiores dificuldades na determinação da tensão inicial e

raramente mencionada, é que ela é uma propriedade dependente do tempo. Este comportamento tixotrópico surge por causa da microestrutura e pode desenvolver-se e alterar-se com a duração da carga aplicada de tal maneira que mesmo um material semi-sólido pode vir a fluir sob pequenas tensões dado o suficiente tempo. Condições uniformes nem sempre podem ser obtidas nos ensaios de materiais com microestruturas complexas no curto período de tempo de tensão aplicação, normalmente menos de um minuto e, a curva de fluxo e a tensão inicial obtidas podem ser na verdade uma medida transitória devido ao tempo de observação. Assim, a determinação da tensão inicial como um parâmetro preciso em qualquer sistema é difícil, pois o valor obtido é normalmente dependente da técnica e instrumentos de medição e/ou do modelo utilizados para avaliar os dados reológicos. Portanto, não há um procedimento padrão aceito para a sua determinação, existindo muitas concepções diferentes sobre o conceito de tensão inicial (STOKES, 2004), já que sua definição algumas vezes parece inadequada e tenha gerado debates pelo mundo inteiro sobre a sua existência, o conceito permanece útil, como um parâmetro importante na caracterização reológica de fluidos complexos e no entendimento de suas características de processo em aplicações industriais (UHLHERR, 2005).

Muitos alimentos apresentam o que é conhecido como “escorregamento” que ocorre no fluxo de fluidos multifásicos, em viscosímetros e reômetros, devido ao deslocamento da fase(s) dispersa(s) das fronteiras sólidas, deixando no seu lugar uma camada de líquido “exaurida” de baixa viscosidade. Este fenômeno surge das forças estéricas, hidrodinâmicas, viscoelásticas, químicas e gravitacionais que agem na fase dispersa imediatamente próxima a fronteiras sólidas. A criação de uma camada de baixa viscosidade significa que qualquer fluxo na fronteira é mais fácil por causa do efeito de lubrificação – o fluido efetivamente “escorrega”. Qualquer geometria em reômetros ou viscosímetros pode apresentar “escorregamento” sob certas circunstâncias, mas aquelas com paredes lisas e gradientes elevados de taxas de cisalhamento são as mais vulneráveis. Os materiais que geram grandes efeitos de “escorregamento” nas geometrias

apropriadas são as soluções concentradas de polímeros de alto peso molecular, as suspensões e as emulsões (BARNES, 1995; CAMPANELLA, 2002)

A existência de “escorregamento” nas determinações da tensão inicial com viscosímetros de cilindro rotativo levou diversos pesquisadores a procurar por outras geometrias. Um método direto e minimamente destrutivo para medir a tensão inicial é com o sensor **vane**, que consiste numa hélice com no mínimo quatro pás, em forma de cruz, que é imerso na amostra e rotacionado (GENOVESE, 2004; DZUY, 1985, 1983). Desde sua introdução, o **vane** tem alcançado crescente interesse na pesquisa com alimentos, resultando em alguns estudos do seu uso em produtos derivados de leite (KRULIS, 2004) e, embora, já bem estabelecido como uma geometria para medição de fluidos estruturados, ainda é pouco utilizado por muitos sistemas e laboratórios (STOKES, 2004). Seu uso quando comparado ao sensor cilíndrico concêntrico equivalente dá os mesmos resultados na região Newtoniana a tensões muito baixas, mas a altas, reduz a quantidade de “escorregamento”. Frequentemente, a medição da tensão inicial utilizando o **vane** é conduzida a constantes e usualmente baixas taxas rotacionais usando um instrumento com taxa controlada. (BARNES, 2001).

Devido aos muitos fatores que afetam a reologia das emulsões alimentícias, as propriedades reológicas não podem ser preditas, então são necessários estudos experimentais utilizando modelos reológicos. Um modelo de fluxo pode ser considerado como uma equação matemática que pode descrever os dados reológicos, de uma maneira conveniente e concisa, sendo que as vezes mais do que uma equação é aplicável. Além da conveniência matemática, é importante quantificar como as magnitudes dos parâmetros dos modelos são afetadas pelas variáveis de estado dos alimentos, como temperatura, estrutura, composição, concentração de sólidos, e estabelecer as condições aplicáveis que podem ser chamadas de modelo funcional. Para conveniência, os modelos de fluxo podem ser divididos em comportamento de fluxo dependentes e independentes do tempo, sendo os modelos que

levam em conta a tensão inicial conhecidos como modelos viscoplásticos. Alguns dos mais utilizados estão no Quadro 1.2 (RAO, 1999).

Quadro 1.2 - Modelos reológicos mais utilizados

Newtoniano	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$	Onde as variáveis principais são:
Ostwald-de-Waele (Lei da Potência)	$\sigma = K \dot{\gamma}^n$	$\sigma \rightarrow$ Tensão de Cisalhamento em [Pa]
Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta' \dot{\gamma}$	$\sigma_0 \rightarrow$ Tensão Inicial em [Pa]
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K_H (\dot{\gamma})^{nH}$	$\dot{\gamma} \rightarrow$ Taxa de Cisalhamento em [s ⁻¹]
Casson	$\sigma^{0.5} = K_{0c} + K_c (\dot{\gamma})^{0.5}$	$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \rightarrow$ viscosidade em [Pa.s]
Geral	$\sigma^{n1} = \sigma_0^{n1} + \eta_\infty (\dot{\gamma})^{n2}$	$K, n \rightarrow$ constantes

Através dos dados reológicos obtidos pode-se construir um diagrama da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, conhecido como reograma, onde o formato da curva de fluxo demonstra a existência ou não de uma tensão inicial e de um comportamento tixotrópico do material (Figura 1.1). A viscosidade é observada na região linear da curva, após superar a tensão inicial, pelo ângulo formado entre os eixos.

Figura 1.1 – Formato das curvas de fluxo apresentadas em um Reograma

1.3 EMULSÕES ALIMENTÍCIAS TIPO MAIONESE

Emulsão é a mistura de dois ou mais líquidos imiscíveis, geralmente água e óleo, com um dos líquidos disperso em forma de gotículas no outro. O sistema que consiste de gotículas de óleo dispersas numa fase aquosa é chamado de óleo-em-água ou emulsão O/A, como leite, cremes, maioneses, sopas e molhos. O sistema que consiste de gotículas de água dispersas numa fase oleosa é chamado de água-em-óleo ou emulsão A/O, tais como margarina e manteiga (RAYMUNDO *et al.*, 2002; COUPLAND *et al.*, 2001; EGELANDSDAL *et al.*, 2001; SHINODA, 1986; LISSANT, 1974). Para criar uma emulsão é necessário fornecer energia para quebrar e misturar as fases, o que é feito por agitação mecânica e/ou processo de homogeneização. Muitos produtos alimentícios, como molhos para saladas e maioneses, são emulsões O/A estabilizados por polisorbatos, fosfolipídeos ou por proteínas como as do leite e do ovo, que são os emulsificantes mais utilizados na indústria alimentícia (MCCLEMENTS *et al.*, 1998; PERESSINI *et al.*, 1998; VALENTAS, 1997; TURGEON *et al.*, 1996; TOLEDO, 1980). Em virtude da sua natureza anfipática e capacidade de desdobrar-se, muitas

proteínas por possuírem afinidade por moléculas polares e não-polares, agem como emulsificantes, diminuindo a tensão interfacial entre as fases e adsorvendo-se ao redor das gotículas, formando uma barreira eletrostática à aproximação de outras gotículas (ALZAGTAT, 2002; TURGEON *et al.*, 1996).

A quebra da emulsão pode ocorrer através de quatro mecanismos (BINKS, 1998):

1. **Floculação:** aglomeração de várias gotículas, formando agregados tridimensionais, sem união das mesmas;
2. ***Creaming / Sedimentation:*** deslocamento gravitacional das gotículas;
3. **Coalescência:** processo termodinamicamente espontâneo em que duas ou mais gotículas se unem, formando uma de maior volume, ocasionando uma redução na área interfacial.
4. ***Ostwald ripening:*** a fase dispersa é transportada através da fase contínua de pequenas para grandes gotas.

A menos que uma separação de fases ocorra, a cremagem e a floculação em emulsões O/A podem não levar a alterações detectáveis na aparência e comportamento reológico, mas a coalescência é geralmente inaceitável em todos os níveis (RAO, 1999).

Assim, para fazer uma emulsão são necessários óleo, água, tensoativo e energia. A composição do sistema e a maneira de processá-lo determinam conseqüentemente o tipo de emulsão (óleo-em-água ou água-em-óleo), a fração em volume das gotículas, o tamanho das gotículas e a composição da camada de tensoativo em torno das gotículas. Estas variáveis determinam a maioria das propriedades da emulsão, notadamente estabilidade física (LISSANT, 1974).

A maionese é provavelmente o molho mais antigo e mais largamente usado hoje no mundo. Sua produção comercial iniciou-se no começo de 1910 nos Estados Unidos (DEPREE *et al.*, 2001). No Brasil, começou a ser produzida

industrialmente em 1962 e em 1999 produziu 113 mil toneladas faturando US\$ 400 milhões, cifra bastante significativa para um item considerado supérfluo por muitos (LABRUNA, 2000). No ano passado, segundo dados ACNielsen, o segmento movimentou US\$ 586 milhões e 89,3 mil toneladas (AMCHAM BRASIL, 2005)

Contém usualmente os seguintes ingredientes: óleo (70 a 80%), emulsificante (gema de ovo, prescrita em alguns países), vinagre (como regulador de pH e como aromatizante), temperos, aromatizantes (açúcar, sal, mostarda) e estabilizantes (espessantes para maioneses com teor de óleo <70%) (DEPREE *et al.*, 2001; BOCKISH, 1993). A emulsão é formada pela mistura inicial dos ovos, vinagre e mostarda e depois, o óleo é incorporado lentamente para evitar a quebra da emulsão (DEPREE *et al.*, 2001; CHARLEY, 1998).

As características das maioneses do mercado brasileiro podem ser vistas no Quadro 1.3, e os ingredientes no Quadro 1.4.

Na produção de maionese em batelada são utilizados tanques de aço inoxidável encamisados equipados com controladores de temperatura e agitadores, em conjunto com moinhos coloidais ou homogenizadores de alta pressão. No processo, os ovos e os ingredientes aromáticos são misturados formando a base na qual o óleo e o vinagre serão adicionados sob agitação, numa pré-mistura que seguirá para o moinho coloidal ou o homogenizador. A produção pode ser automatizada bem como ser contínua para operações industriais em larga escala. Embalagens de polietileno para acondicionar a maionese têm sido usadas recentemente em substituição as de vidro. As formulações de maionese são executadas cuidadosamente de maneira a assegurar que a fase dispersa mantenha-se uniformemente distribuída pelo seu período de tempo de prateleira (RAJAH, 2002). Os parâmetros críticos são: (a) a energia mecânica fornecida, (b) a quantidade de emulsificante e (c) o tempo de ação deste. O fornecimento de energia mecânica subdivide as gotículas até elas alcançarem um tamanho médio final. O diâmetro é

função da densidade de energia (ϵ), que é a quantidade de energia dissipada por unidade de volume e de tempo. Para dar um exemplo, batendo 250 mL de líquido usando um mixer comum de cozinha com potência de 100 W, ϵ é da ordem de $4 \times 10^5 \text{ Wm}^{-3}$ e o diâmetro de gotícula de 250 μm , estando de acordo com as observações. Em homogenizadores de alta pressão, ϵ é da ordem de 10^{12} Wm^{-3} , devido a rápida passagem pela válvula (0,1 ms), produzindo diâmetros de 0,1 μm (DICKINSON & BERGENSTÄL, 1997). Num homogenizador o líquido é bombeado por uma bomba de deslocamento positivo para dentro de uma câmara que contém uma válvula que regula a saída do produto. Quando o produto é forçado a passar pela válvula, um orifício estreito, o súbito aumento de velocidade provoca a formação de turbilhões quebrando as gotículas, e conseqüentemente, reduzindo o seu diâmetro. A diminuição do diâmetro é um efeito do fluxo cisalhante do turbilhão, que as alonga até quebrarem, e cessa quando a tensão interfacial da gotícula for maior que a tensão de cisalhamento, como pode ser visto na Figura 1.2 (RAJAH, 2002). Durante o processo de emulsão, as gotículas chocam-se umas com as outras, recoalescendo, ao mesmo tempo em que devem ser cobertas com o emulsificante para evitar a coalescência. Este processo ocorre muitas vezes durante a passagem pela válvula ou durante a agitação em um tanque. O diâmetro das gotículas diminui, e a concentração do emulsificante também diminui devido ao aumento da área superficial. Assim, ao mesmo tempo em que é preciso haver emulsificante suficiente para cobrir a área superficial crescente, ele deve cobrir a superfície da gotícula antes que ela choque-se com outra e coalesça (DICKINSON & BERGENSTÄL, 1997).

Quadro 1.3 - Características das maioneses do mercado brasileiro

Item	Tradicional										Light				
	Áurea		Arisco		Gourmet		Hellmann's		Maionegg's		Maria		Stolle		Vigor
porção(g)	100	15	100	15	100	15	15	15	15	15	15	15	100	15	15
Valor calórico(g)	350	50	330	50	330	50	90	45	45	110	330	250	40	310	50
carboidratos(g)	9	2	8	<1	7	1	0	1	<1	<0,58		10	2	7	1
proteínas(g)	1	0	1	0	1	0	0	0	0	<0,5	<1	1	0	<1	0
Gordura total(g)	33	5	33	5	33	5	10	4,5	5	12	33	23	3,5	31	4,5
saturada(g)	6	1	5	1	5	1	1,5	1	1	2	6	3,5	0,5	4,5	0,5
monoinsaturada(g)										3					1
poliinsaturada(g)										7					3
colesterol(mg)	20	<5	25	<5	30	5	<5	<5	5	10	35	20	<5	25	<5
fibra alimentar(g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cálcio(g)	0	0	0	0	0	0	0	ND	ND	<8	0	16	0	0	0
Ferro(g)	0	0	0	0	140	0	0	ND	ND	0	ND	140	0	0	0
Sódio(mg)	810	120	1000	150	950	140	110	150	120	100	1040	1050	160	1020	150

Quadro 1.4 – Ingredientes das maioneses do mercado brasileiro

Ingrediente	Tradicional								Light			
	Áurea	Arisco	Gourmet	Hellmann's	Maionegg's	Maria	Stolle	Vigor	Gourmet	Hellmann's	Maionegg's	Stolle
óleo vegetal	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Água	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	
Ovos	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
concentrado protéico de leite		x	x						x			
suco de limão	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Vinagre	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ácido cítrico					x						x	
ácido láctico		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
ácido sorbico			x							x		
amido modificado		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
goma xantana		x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
goma guar					x	x					x	x
soro de leite									x			
Sal	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Açúcar	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
beta caroteno					x			x			x	x
Páprica	x		x		x		x		x		x	x
sorbato de potássio	x	x		x	x	x	x	x	x		x	x
benzoato de sódio												x
BHA		x	x	x					x	x		
BHT		x	x	x	x	x			x	x	x	
EDTA	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Figura 1.2 – Diminuição do diâmetro da gotícula pelo cisalhamento

Apesar das preocupações sobre seu conteúdo de colesterol, que tem sido implicado como um agente causador de doenças do coração, a gema de ovo

é ainda o agente emulsificante mais utilizado porque ela dá um sabor agradável, palatabilidade (*mouthfeel*) e cor (MOROS *et al.*, 2002, 2002a).

Em gráficos de distribuição de tamanho de partículas (*Droplet Size Distribution – DSD*) de emulsões contendo diferentes quantidades de gema de ovo seca em **spray dryer**, é sempre encontrada distribuição bimodal, com um máximo secundário a diâmetros muito baixos e um máximo principal a diâmetros maiores. A distribuição move-se para diâmetros menores com o aumento da concentração de gema de ovo processada até 3,2% *peso/peso* (MOROS *et al.*, 2002a).

A inclusão de mostarda ou extrato de alho fresco aumenta o potencial bactericida da maionese (LOCK *et al.*, 1995).

Para fazer uma maionese segura na cozinha é recomendado que no mínimo 20 mL de vinagre (6% peso/volume ácido acético) por gema de ovo fresco, 40mL por clara de ovo fresco ou 60 mL por ovo inteiro fresco sejam usados. Após a preparação o produto deve ser mantido a 20°C ou acima por no mínimo 48 h antes da refrigeração ou consumo (XIONG *et al.*, 2000).

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

1. Obter ovo desidratado com o uso do equipamento **spray dryer**;
2. Formular maioneses com ovos secos por **spray dryer**, variando-se os teores de clara e gema, verificando-se, assim, a influência das proteínas na formação e estabilidade da emulsão, através do estudo de reologia, desenvolvendo ainda um produto livre de colesterol;
3. Obter dados reológicos de textura com a utilização do probe **back extrusion**;
4. Estudar o comportamento reológico de maioneses do mercado e das maioneses formuladas com a utilização do sensor **vane** em temperaturas variadas;

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Foram adquiridos 120 ovos tipo 1 (Extra), para a operação de secagem.

Foram utilizadas as maioneses de mercado: Arisco, Áurea, Gourmet, Gourmet **Light**, Hellmans, Hellmans **Light**, Maioneggs, Maioneggs **Light**, Maria, Siolle, Siolle **Light** e Vigor, cujas características podem ser vistas no Quadro 1.3, e os ingredientes no Quadro 1.4.

Para as formulações de maioneses, as matérias-primas foram: óleo de soja, vinagre, sal, gema em pó e clara em pó.

Devido a problemas surgidos com o uso do **spray dryer**, os ovos secos utilizados nas formulações, foram os ovos desidratados industrialmente fornecidos empresa Kayatona Indústria e Comércio.

3.2 MÉTODO

3.2.1 PROTEÍNA

O teor de proteína foi determinado avaliando-se o teor de nitrogênio total da amostra pelo método Kjeldahl, em duplicata. O método utilizado foi o Semi-micro, conduzido conforme Método Analítico do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976).

3.2.2 TEXTURA

Foi efetuado teste com probe A/BE **back extrusion** em analisador de textura TA-XT2 (Stable Micro Systems), sendo as amostras condicionadas em temperaturas de 5, 25 e 40°C. Os parâmetros de análise estão na Tabela 3.1.

As dimensões do probe são: diâmetro interno do copo, 55 mm; altura do copo, 70 mm e diâmetro da placa de compressão, 45 mm.

Tabela 3.1 - Parâmetros de análise de textura

Modo de Teste e Opção (Test Mode and Option)	Medir Força em Compressão (Measure Force in Compression) Retornar ao Começo (Return to Start)	
Parâmetros (Parameters)	Velocidade de Pré Teste	1 mm/s
	Velocidade de Teste	
	Velocidade Pós Teste	
Disparador (Trigger)	Distância	25 mms
	Tipo	Auto
	Força	10 g
Taxa de aquisição de dados (Data acquisition Rate)	200 pps

Figura 3.1 – Probe **back extrusion** Figura 3.2 – Sensor **vane**

3.2.3 REOMETRIA

As determinações reológicas foram realizadas em um reômetro do tipo rotacional, sistema Searle (DIN 53019), marca Rheotest modelo RN 3.1, com o sensor **vane**. Este modelo de reômetro apresenta o sistema de copo fixo e cilindro interno móvel, possui um dispositivo que permite a variação da velocidade de rotação do cilindro interno de 0 a 1000 rpm e torque de 0,1 a 160 mNm, e é equipado com uma camisa termostática, para controle da temperatura, situada ao redor do cilindro externo e em cujo interior circula água para aquecimento.

As dimensões do sensor **vane** (Figura 3.2) são: diâmetro interno do copo (D_T), 38 mm; diâmetro do sensor (D), 30 mm e altura das lâminas (H), 70 mm.

Para as análises o volume de amostra foi de 100 mL, utilizando condições variando entre 120 a 240 segundos e 0 a 100 mNm para o torque.

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 OBTENÇÃO DE OVO SECO POR SPRAY DRYER

O equipamento utilizado foi o Mini **Spray dryer** Büchi 190, que opera com o princípio de bicos atomizadores em fluxo paralelo, isto é, o produto atomizado e o ar de secagem fluem na mesma direção.

Para determinar as faixas de operação das variáveis de processo a serem controladas na secagem dos ovos, foram realizadas várias operação com água destilada, a fim de se verificar a influência destas variáveis na temperatura de saída. Foi utilizada a agulha de 0,5 mm. A vazão de ar de secagem foi 800L/h. A Tabela 3.2 e a Figura 3.4, a seguir, mostram as temperaturas de saída ($^{\circ}\text{C}$) obtidas na operação do **spray dryer** com água destilada, conforme a combinação das variáveis: vazão da bomba de alimentação peristáltica de produto (PC), vácuo induzido da câmara do atomizador até o ciclone (AC) e temperatura de entrada do ar de secagem (HC). Estes valores serviram de base para a secagem dos ovos. O gráfico da Figura 3.4 foi construído no software matemático **Maple** versão 6, com as equações da temperatura de saída em função de AC e PC, para cada HC, obtidas por regressão no software **Statistica** versão 7, dos dados da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Temperaturas de saída (°C) obtidas na operação do **spray dryer** com água destilada

HC→	4	5					6					7				
AC→	0 5 10 15 20	0 5 10 15 20					0 5 10 15 20					0 5 10 15 20				
PC 2	63 67 68 70 73	69 75 79 81 83					82 88 93 94 96					92 94 104 104 107				
3	60 63 67 68 70	67 72 76 78 80					78 83 89 93 94					86 93 99 105 106				
4	56 60 63 65 67	65 71 74 76 79					76 81 86 91 93					88 92 97 102 105				
5	51 53 56 60 62	61 63 67 72 73					69 75 80 85 88					84 88 92 96 99				
6	44 48 51 55 58	55 58 62 67 70					63 68 75 80 82					68 78 86 90 94				
7	* * * 47 50	* * 55 60 62					54 60 63 69 74					68 75 78 82 87				
8	* * * * *	* * * * *					* * * * 60					* * 61 66 72				

*Temperatura não computada devido à formação de gotas na parede do atomizador
(ver Tabela 3.3, página 29, para os valores dos controles)

HC → temperatura de entrada do ar de secagem
AC → vácuo induzido da câmara do atomizador até o ciclone
PC → vazão da bomba de alimentação peristáltica de produto

Figura 3.3 – Mini **Spray dryer** Büchi 190

Figura 3.4 – Gráfico das temperaturas de saída (°C) obtidas na operação do **spray dryer** com água destilada

As equações utilizadas para construir o gráfico da Figura 3.4 foram as seguintes:

$$T_{S(HC=4)} = 66,027 + 0,476PC - 0,135AC - 0,006PC^2 + 0,051(PC)(AC) - 0,591AC^2 \quad (1)$$

$$T_{S(HC=5)} = 70,624 + 0,863PC + 1,002AC - 0,014PC^2 + 0,024(PC)(AC) - 0,626AC^2 \quad (2)$$

$$T_{S(HC=6)} = 79,263 + 1,114PC + 2,841AC - 0,021PC^2 + 0,043(PC)(AC) - 0,945AC^2 \quad (3)$$

$$T_{S(HC=7)} = 83,760 + 1,189PC + 5,214AC - 0,016PC^2 + 0,015(PC)(AC) - 1,134AC^2 \quad (4)$$

A Tabela 3.3 a seguir mostra o valor dos controles utilizados para as variáveis de processo:

Tabela 3.3-- Valor dos controles utilizados para as variáveis de processo

Variável de processo	Controle no equipamento									
	Médias nas unidades correspondentes									
Controle da bomba (PC)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Vazão de alimentação (mL/min)	1,7	2,5	3,2	4,6	6,1	9,4	12,3	13,8	15,2	
Controle do Aspirador (AC)	0	5	10	15	20					
Vácuo (mbar)	-11	-17	-22	-30	-40					
Controle do Aquecimento (HC)	4	5	6	7						
Temperatura do ar de secagem (°C)	92	106	121	137						

Para o processamento, as amostras de gema e clara foram agitadas rapidamente para quebrar os aglomerados, facilitando o bombeamento no **spray dryer**. A gema foi seca diluindo-se com água destilada a 75%, 50% e 25%, pois o bombeamento da gema *in natura* foi extremamente lento e o rendimento de secagem muito baixo. A clara foi seca *in natura*. A secagem da gema foi realizada de acordo com um planejamento de experimento fatorial 2^{4-1}_{IV} , meia fração de resolução IV, no qual os efeitos principais não são confundidos com os efeitos de segunda ordem, mas sim com os de terceira ordem, cuja influência pode ser desprezada. As variáveis independentes foram:

- Vazão de bombeamento (PC),
- Temperatura do ar de secagem (HC),
- Vácuo (AC) e
- Concentração de gema.

A variável dependente, a resposta, foi o teor de proteína. Como as condições de operação do **spray dryer** eram obtidas através de controles de painel (AC, HC e PC), na escolha dos níveis dos fatores, foram utilizados os valores destes controles ao invés dos valores reais das variáveis de processo. Os fatores utilizados para o planejamento do experimento estão na Tabela 3.4. Todos os cálculos estatísticos foram feitos em Microsoft Excel.

Tabela 3.4 - Planejamento do experimento fatorial 2_{IV}^{4-1} para a secagem da gema por **spray dryer**

Fatores	(-)	(+)
1: Temperatura de entrada do ar	5 $\cong 106^{\circ}\text{C}$	6 $\cong 121^{\circ}\text{C}$
2: Vazão de gema líquida	2 $\cong 1,7 \text{ mL/min}$	4 $\cong 3,2 \text{ mL/min}$
3: Pressão na câmara de secagem	0 $\cong 11 \text{ mBar}$	10 $\cong 22 \text{ mBar}$
4: Concentração da solução água gema	25%	50%

3.3.2 FORMULAÇÕES

Para as formulações das emulsões tipo maionese, os seguintes materiais foram utilizados:

- 1 Becker 500 mL plástico
- beckeres 250 mL
- beckeres de 1 L
- proveta 500 mL plástico
- proveta 100 mL plástico
- pêra
- pipeta graduada 10 mL
- funil de separação 500 mL
- bocal afunilado de plástico
- pedaço de mangueira látex 3 cm
- agitador Fisatom
- haste com rotor para emulsão
- base macaco
- espátulas de pvc
- espátula de metal
- balança semi-analítica

Os equipamentos utilizados para a emulsificação foi o Agitador mecânico Fisatom modelo 713D, para produtos Semi-Viscosos, com as seguintes

características: motor tipo universal (monofásico) com proteção de sobrecarga; Potência de 70 a 130W, 115V/230V (bivolt) 50/60HZ; controle e indicação de rotação digital com timer programável, duas saídas de rotação, uma de alto torque de 5 a 240 rpm, e outra de alta rotação de 90 a 5000 rpm, equipado com 1 haste de aço inox de Ø9,5mm x 280 mm, fixa por mandril de 3/8", com hélice centrífuga Ø60 mm.

Figura 3.5 - Agitador Fisatom, hélice centrífuga e suporte

Para facilitar e padronizar o processamento das emulsões, uma solução contendo 94,52% de água, 2,6% de sal de cozinha (NaCl) e 2,88% vinagre, base peso, chamada de "ASV" foi preparada.

O processo de emulsificação foi conduzido em várias operações agrupadas em 4 etapas conforme pode ser visto na Figura 3.6

Figura 3.6 – Fluxograma do processo de emulsificação

A soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura é sempre 100%, e na prática, os problemas de otimização normalmente requerem a presença de todos os componentes para se obter um produto aceitável. Quando as proporções dos componentes devem obedecer a limites inferiores e/ou superiores, a sub-região a ser estudada, definida por estas restrições, diminui e pode ainda apresentar vários vértices, cujas composições podem ser desnecessárias ou difíceis de implementar, sendo necessário o uso de algoritmos para a escolha dos pontos cuja matriz do coeficiente da variância (s^2) forneça os menores valores (BARROS NETO, 2002). Assim, para formular uma mistura mais próxima de uma emulsão tipo maionese, tomou-se como base os experimentos conduzidos por XIONG *et al.* (2000), cujos teores máximo e mínimo de óleo, água, sal, vinagre, clara e gema, serviram como restrições para as formulações iniciais obtidas com o software STATISTICA, versão 6, na opção “Planejamento e Análise de Experimentos, Planejamentos para Superfícies e Misturas com Restrições” (Designs for Constrained Surfaces and Mixture).

Como a água, o sal e o vinagre, entraram como um único componente, a solução “ASV”, o planejamento das misturas foi realizado para 4 componentes: óleo, gema em pó, clara em pó e ASV.

Durante o processamento foi feita uma avaliação visual qualitativa para consistência e/ou aspecto de maionese. Assim, as formulações que não formaram emulsão receberam a nota “-1”, aquelas cuja emulsão estava líquida receberam a nota “0”, as que formaram emulsão parecida com maionese receberam a nota “1” e aquelas cuja emulsão apresentava-se extremamente “dura” receberam a nota “2”. As formulações de notas “-1” e “0” foram descartadas. As maioneses foram preparadas conforme as formulações da Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Formulações das emulsões tipo maionese

Fórmula	Óleo	Gema	Clara	ASV	Nota
F03	76,53%	5,02%		18,46%	1
F04	87,64%	0,86%		11,50%	2
F05	76,81%		1,61%	21,58%	1
F06	86,79%		1,82%	11,39%	1
F07	89,11%	0,87%		10,01%	-1
F08	87,64%	0,86%		11,50%	2
F09	87,64%		0,86%	11,50%	2
F10	87,64%	0,43%	0,43%	11,50%	-1
F11	89,11%	0,43%	0,43%	10,03%	1
F12	72,51%	0,43%	0,43%	26,63%	-1
F13	66,13%	6,81%	0,43%	26,63%	0
F14	75,89%	3,23%	3,23%	17,65%	1
F15	66,13%	6,81%	0,43%	26,63%	0
F16	66,13%	7,24%	7,24%	19,39%	2
F17	82,32%	7,24%	0,43%	10,01%	-1
F18	82,32%	0,43%	7,24%	10,01%	-1
F19	80,00%	5,00%		15,00%	2
F20	80,00%		5,00%	15,00%	2
F21	75,00%	5,00%	5,00%	15,00%	2
F22	78,75%	3,75%	3,75%	13,75%	2
F23	78,52%	1,12%	1,12%	19,24%	1
F24	78,52%		2,24%	19,24%	1
F25	78,52%	2,24%		19,24%	1
F26	75,00%	1,00%	1,00%	23,00%	1
F27	75,00%	5,00%	1,00%	19,00%	1
F28	75,00%	1,00%	5,00%	19,00%	1
F29	79,00%	1,00%	1,00%	19,00%	1

Todas as formulações apresentadas na Tabela 3.5 serviram como referencial para se chegar às formulações utilizadas para os ensaios reométricos, que foram as formulações F23, F24 e F25, escolhidas devido ao fato de 2 de seus componentes serem fixos, o óleo e a solução ASV, tratando-se assim, de uma mistura binária simples de gema e clara, com variações de 0, $\frac{1}{2}$ e 1, dentro da porcentagem de emulsificante total utilizada.

As formulações F23, F24 e F25, foram processadas em triplicata, sendo cada lote mantido a 5, 25 e 40°C. As análises reométricas foram realizadas após 24 horas, 8 dias e 15 dias do processamento. Os lotes mantidos a 25°C e a 40°C foram descartados após 8 dias, devido a presença de microorganismos e/ou separação de fases. Os dados reométricos obtidos foram ajustados aos modelos reológicos de Ostwald-de-Waele, de Bingham, de Hershel-Bulkley e Casson, analisando sua adaptabilidade através do coeficiente de regressão (r).

3.3.3 FLUXOGRAMA DE TRABALHO

O fluxograma da Figura 3.7 mostra as etapas envolvidas no trabalho.

Figura 3.7 – Fluxograma de trabalho

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SECAGEM DOS OVOS POR SPRAY DRYER

O mini **spray dryer** Büchi-190 e seus sucessores, os modelos 191 e 290, é um aparelho em escala laboratorial utilizado para secagem de 50 mL até 1 L de solução por hora. Sua operação é feita com fluxo atomizado em co-corrente, ou seja, o produto atomizado e o fluxo do ar de secagem estão na mesma direção. Por ser construído em vidro, todo o processo de secagem pode ser visto desde a alimentação até a coleta do pó no ciclone. Embora uma série de pesquisas fundamentais sobre o processo de secagem por **spray dryer** tenham sido realizadas, algumas incertezas e dificuldades ainda existem para modelar. A grande influência das propriedades do material, o comportamento na secagem e a complexa dinâmica do fluido num **spray dryer** são as causas. Assim, estudos de viabilidade e tentativas em pequena escala, são geralmente empregados para ganhar alguma experiência com um certo produto a ser seco. Embora a transposição direta da escala de laboratório para uma planta fabril não possa ser facilmente feita, ela ajuda a entender e quantificar o comportamento na secagem. Para pequenas bateladas em aplicações farmacêuticas, por exemplo, um pequeno **spray dryer** é particularmente interessante para obter pequenos volumes de produto em pouco tempo. Componentes termolábeis, como enzimas ou antibióticos, permanecem totalmente ativos (BUCHI, 2004).

O experimento foi conduzido a partir da pesagem dos ovos inteiros, e depois quebrando, separando, pesando e analisando gema e clara. Os teores de sólidos obtidos foram 46°Brix para gema e 14°Brix para a clara, e os dados obtidos da pesagem dos ovos são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Pesagem dos ovos

Item	Amostras	Peso Médio		Intervalo de confiança		Mínimo (g)	Máximo (g)	Desvio Padrão (s)
		(g)	%	-95%	95%			
Ovo inteiro	120	70,58	100,00%	70,20	70,97	66,05	75,21	2,11
Casca	50	8,56	12,13%	8,34	8,78	6,70	10,05	0,78
Gema	50	19,21	27,22%	18,28	20,13	14,47	32,43	3,27
Clara	50	41,28	58,49%	40,19	42,37	24,65	47,46	3,84

O teor de proteína antes da secagem, para a gema em *natura* foi de 34,12% e da clara em *natura* foi de 75,18%, como pode ser visto na Tabela 4.2

Tabela 4.2 – Teor de proteína antes da secagem

Teor de proteína	Amostras	Média	Intervalo de confiança		Mínimo	Maximo	Desvio padrão (s)
			-95%	95%			
Gema	2	36,22%	34,12%	38,32%	36,06%	36,39%	0,23%
Clara	2	84,92%	75,18%	94,66%	84,15%	85,69%	1,08%

Os resultados obtidos nos experimentos do planejamento estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Teores de proteína obtidos dos experimentos na secagem de gema por **spray dryer**

Experimento	Nível dos fatores				Teor de Proteína (%)	Média	Replicas	Graus de Liberdade (v)	Variância (s ²)
	1	2	3	4					
1	-	-	-	-	30,22	30,22	1	0	-
2	+	-	-	+	31,24 ; 31,30	31,27	2	1	0,0018
3	-	+	-	+	31,08 ; 31,55	31,31	2	1	0,1110
4	+	+	-	-	31,03 ; 30,46	30,75	2	1	0,1626
5	-	-	+	+	31,80 ; 31,95	31,87	2	1	0,0102
6	+	-	+	-	34,83; 32,57; 32,30; 32,73; 33,01; 32,88; 32,63; 32,85	32,98	8	7	0,6093
7	-	+	+	-	30,12 ; 31,22	30,67	2	1	0,6053
8	+	+	+	+	31,91 ; 31,89	31,9	2	1	0,0002

Usando um intervalo de confiança de 95% (IC_{95%}), o fator 3 (pressão na câmara de secagem) é o único fator com efeito significativo, já que o valor zero está incluso no intervalo de confiança de todos os outros efeitos e nas interações de segunda ordem, como pode ser visto na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados do fatorial 2^{4-1} da secagem da gema por **spray dryer** para um intervalo de confiança de 95%

Fatorial 2^{4-1}	Efeitos	IC _{95%}
Média	31,37 ± 0,22	[+30,89 ; +31,85]
Efeitos principais		
1: Temperatura de entrada do ar	0,71 ± 0,45	[-0,26 ; +1,67]
2: Vazão de gema líquida	-0,43 ± 0,45	[-1,39 ; +0,53]
3: Pressão na câmara de secagem	0,97 ± 0,45	[+0,003 ; +1,93]
4: Concentração da solução água gema	0,44 ± 0,45	[-0,52 ; +1,40]
Interações de segunda ordem		
12=34	-0,37 ± 0,45	[-1,33 ; +0,59]
13=24	0,46 ± 0,45	[-0,50 ; +1,42]
14=23	-0,71 ± 0,45	[-1,67 ; +0,25]

Entretanto, quando se usa um intervalo de confiança de 99% (IC_{99%}), não há mais efeitos significativos, como pode ser visto na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados do fatorial 2^{4-1} da secagem da gema por **spray dryer** para um intervalo de confiança de 99%

Fatorial 2^{4-1}	Efeitos	IC _{99%}
Média	31,37 ± 0,22	[+30,70 ; +32,04]
Efeitos principais		
1: Temperatura de entrada do ar	0,71 ± 0,45	[-0,64 ; +2,05]
2: Vazão de gema líquida	-0,43 ± 0,45	[-1,77 ; +0,91]
3: Pressão na câmara de secagem	0,97 ± 0,45	[-0,38 ; +2,31]
4: Concentração da solução água gema	0,44 ± 0,45	[-0,90 ; +1,78]
Interações de segunda ordem		
12=34	-0,37 ± 0,45	[-1,71 ; +0,97]
13=24	0,46 ± 0,45	[-0,88 ; +1,80]
14=23	-0,71 ± 0,45	[-2,05 ; +0,63]

Isto podia ser esperado, já que o IC_{95%} começa muito próximo de zero (Tabela 4.4). Assim, o teor de proteína pode ser calculado como a média de 21 experimentos independentes usando um IC_{99%}, cujos valores são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Teor de proteína da gema seca por **spray dryer** usando um intervalo de confiança de 99%

Teor de proteína da gema						
Experimentos	Média	Intervalo de confiança		Mínimo	Maximo	Desvio padrão (s)
		-99%	+99%			
21	31,88%	31,38%	32,39%	30,12%	34,83%	1,10

A clara foi seca por **spray dryer** *in natura* sem um planejamento experimental, apenas utilizando os seguintes valores:

- Temperatura de entrada do ar: $\cong 109^{\circ}\text{C}$
- Vazão da clara líquida: $\cong 5,3 \text{ mL/min}$
- Pressão na câmara de secagem: $\cong -11 \text{ mBar}$

O teor de proteína da clara seca por **spray dryer** pode ser visto na Tabela 4.7

Tabela 4.7 – Teor de proteína da clara seca por **spray dryer**

Teor de proteína da clara						
Experimentos	Média	Intervalo de confiança		Mínimo	Maximo	Desvio padrão (s)
		-99%	+99%			
2	83,04%	81,23%	84,85%	82,90%	83,18%	0,20

Na secagem da gema *in natura* observou-se baixo rendimento devido à rápida formação de aglomerados de gotículas de gema que acabavam ou por aderir à parede da câmara do atomizador, formando uma espécie de gel, que aumentava com o prosseguimento da operação de secagem impedindo também a visibilidade através da câmara do atomizador, ou secando e devido ao seu grande tamanho caíam no coletor do atomizador ao invés de irem para o ciclone. Por esse motivo optou-se pela diluição da gema com água destilada nas relações: 25% gema e 75% água, 50% gema e 50% água e 70% gema e 25% água.

Verificou-se que quanto maior a diluição mais fácil era o processamento e optou-se por trabalhar nas concentrações de 50 e 25% de gema pura, descartando-se a concentração de 70% de gema, cujo rendimento também foi baixo. Nas duas primeiras concentrações também se notou a formação de aglomerados de partículas, embora em quantidades menores.

Devido a estes problemas operacionais e a grande quantidade de fatores (4 no mínimo), um projeto de experimento fatorial completo não era viável e por isso optou-se pelo um fatorial 2_{IV}^{4-1} , meia fração de resolução IV (no qual os efeitos principais não são confundidos com os efeitos de segunda ordem, mas sim com os de terceira ordem, cuja influência pode ser desprezada), porque este tipo de planejamento pode ser facilmente completado para um fatorial completo se as interações de segunda ordem forem significantes (BARROS NETO, 2002).

Embora do ponto de vista industrial, em uma operação de desidratação, a adição de água a um produto que está para ser desidratado causará uma sobrecarga de tempo, de custo e, conseqüentemente, de energia, para o **spray dryer Büchi 190**, é uma condição necessária para a secagem da gema, pois desta maneira, a eficiência da operação é excelente.

A temperatura de saída é a temperatura da mistura do ar com as partículas sólidas antes da entrada no ciclone. Esta é resultante do balanço de massa e calor dentro da câmara de secagem não podendo ser controlada. Devido à intensa transferência de calor e massa e a perda de umidade, considera-se que as partículas tenham a mesma temperatura do gás.

Tabela 4.8 – Resumo do experimento de secagem da gema e da clara por spray dryer

Condições de secagem	Gema ¹		Clara ²
Temperatura de entrada do ar	106°C	121°C	109°C
Vazão de alimentação	1,7 mL/min	3,2 mL/min	5,3 mL/min
Pressão na câmara de secagem	-11 mBar	-22 mBar	-11 mBar
Concentração de alimentação	75% água 25% gema	50% água 50% gema	in natura
Temperatura de saída	65°C a 93°C		55°C a 69°C
Teor de proteína antes da secagem	36,22%		84,92%
Teor de proteína após a secagem	31,88%		83,04%

(1) A gema foi seca de acordo com o planejamento de experimento da Tabela 3.4, página 30

(2) A clara foi sem um planejamento experimental

Observou-se pouca variação nas temperaturas de saída na secagem da gema, da clara e da água destilada (Tabela 4.8). Em consequência da baixa concentração das amostras, obteve-se gotículas esféricas, basicamente de mesmo diâmetro e homogêneas na sua composição.

Como a maior parte do calor é utilizado para evaporar a água durante a permanência na zona de aquecimento, esta evapora imediatamente envolvendo o produto (a gema ou a clara) numa nuvem de vapor que a protege da carga térmica e, conseqüentemente, de uma eventual degradação pelo aumento demasiado de temperatura. No momento em que a temperatura poderia começar a aumentar, a gotícula, agora uma partícula, já saiu da zona de aquecimento, e a temperatura de saída é praticamente igual à de secagem da água pura, que nada mais é do que a temperatura do vapor de água saturado. Assim, há pouca probabilidade de causar danos pelo calor ao produto.

A análise estatística do projeto de experimento utilizado, fatorial 2^{4-1}_{IV} , mostrou não haver influência significativa dos fatores envolvidos, (1) Temperatura de entrada do ar, (2) Vazão de gema líquida, (3) Pressão na câmara de secagem e (4) Concentração da solução água gema, no teor de

proteína da clara e da gema desidratadas obtidas usando o **spray dryer** Büchi 190 nas condições deste estudo.

No entanto, deve-se ter em mente que isto é válido **somente** dentro dos limites escolhidos para o experimento, conforme a Tabela 3.4, mostrada na página 30.

4.2 AVALIAÇÃO DE TEXTURA DAS MAIONESES COMERCIAIS

As propriedades reológicas da maionese estão relacionadas com a formulação, com os parâmetros de processo e com a temperatura de armazenamento. As maioneses de mercado analisadas apresentam formulações diferenciadas, sendo que a análise efetuada em temperaturas distintas demonstra tais diferenças na reologia destas.

A Figura 4.1 mostra a curva típica obtida durante o ensaio realizado com o probe **back extrusion**, com as maioneses que representam os extremos, e algumas dos valores centrais, já que a apresentação das curvas de todas as maioneses dificultaria a visualização. Os dados da Figura 4.1 foram obtidos a 25°C e são relativos a um único ensaio.

Figura 4.1 – Curva típica de ensaio com o probe **back extrusion**

Pela Figura 4.1, percebe-se claramente que a maionese apresenta comportamento reológico muito complexo, pois é um material que não segue a lei de Newton para a viscosidade. Usando a curva da maionese Vigor como exemplo, pode-se notar uma variedade de efeitos tais como:

- Ponto A: o pistão, começa a aprofundar-se na amostra, descendo;
- Entre o ponto A e B: tensão crescente, comprimindo a maionese sem deformação elástica;
- Ponto B: tensão inicial alcançada, início da deformação elástica;
- B a C: início da extrusão para cima através do espaço anular concêntrico, região de mudança de comportamento “sólido para líquido”, tixotropia;
- Ponto C: tensão máxima atingida, início da região com tensão constante, deformação viscosa;
- C a D: região Newtoniana, a tensão de cisalhamento é independente da taxa de cisalhamento, ou seja, viscosidade constante (no ponto D, o pistão cilíndrico começa a subir) ;
- Os pontos E, F e G, têm o mesmo significado que os pontos A, B e C, respectivamente. No entanto, os valores de força obtidos em EFG (em módulo) são inferiores aos valores em ABC, ou seja, comportamento **shear-thinning** ou pseudoplástico (GALLEGOS *et al.*, 1992; NAVARRO, 1988; BRUSEWITZ, 1996)

A dependência do tempo e da tensão de cisalhamento, podem ser verificados repetindo o ensaio na mesma amostra, demonstrando que as propriedades da maionese podem depender do histórico do cisalhamento a que foi submetida. Na Figura 4.2, as curvas HT001 e HT008 são amostras independentes da mesma maionese extrudadas pela primeira vez, enquanto HT005 e HT009 são repetições do ensaio nesta mesmas amostra respectivamente.

Figura 4.2 – Reextrusão da mesma amostra com o **back extrusion**

A Figura 4.3 apresenta os valores médios de dureza, nas três temperaturas, para todas as amostras analisadas, bem como a variação existente entre as marcas e entre as temperaturas escolhidas.

Figura 4.3 - Dureza média das amostras a 5, 25 e 40°C

A marca Siolle, tanto no tipo tradicional como no **Light**, apresentou menor dureza nas três temperaturas. Em oposição, a Vigor foi a de maior dureza, podendo ser justificada pelo amido constante da sua formulação.

Entre as maioneses **Light** também existe uma diferença de comportamento, sendo a Hellmann's mais consistente.

As maioneses Arisco e Áurea não apresentam diferença a 1% de significância (Tukey, HSD) a 5 e 25°C, Tabela 4.9. A Hellmann's **Light** e Hellmann's Tradicional também não são diferentes entre si a 1% de significância (Tukey, HSD) a 25 e 40°C.

Tabela 4.9 – Dureza das maioneses de mercado

<i>Maionese</i>	<i>5°C</i>	<i>25°C</i>	<i>40°C</i>
Arisco	407,22 ^{a,b}	430,03 ^{a,b}	229,99 ^a
Áurea	396,48 ^{a,b}	419,20 ^{a,b}	314,88 ^{a,b}
Gourmet Comum	544,04 ^{b,c}	590,25 ^{b,c}	427,06 ^{b,c}
Gourmet Light	355,25 ^{a,b}	349,65 ^{a,b}	320,28 ^{a,b}
Hellmann's Light	447,59 ^{a,b,c}	561,35 ^{b,c}	479,80 ^c
Hellmann's Tradicional	563,70 ^{b,c}	556,25 ^{b,c}	452,32 ^c
Maioneggs Comum	640,37 ^c	698,26 ^c	510,02 ^c
Maioneggs Light	361,95 ^{a,b}	450,27 ^{a,b}	312,22 ^{a,b}
Maria Tradicional	536,07 ^{b,c}	515,78 ^{a,b,c}	447,51 ^c
Siolle Light	243,91 ^a	287,67 ^a	209,32 ^a
Siolle Tradicional	272,89 ^a	362,96 ^{a,b}	287,20 ^a
Vigor	894,75 ^d	1.054,83 ^d	823,20 ^d

Letras iguais na mesma coluna indicam variação não significa entre os resultados (p < 0,01) Tukey HSD

Encontrou-se para 9 amostras diminuição da dureza a 5°C com relação à dureza a 25°C, podendo-se justificar por uma leve quebra na emulsão quando se diminui a temperatura, ou seja, quando a amostra é condicionada em temperatura inferior de geladeira.

O ensaio demonstrou maior estabilidade das maioneses quando em temperatura ambiente de 25°C.

Muitos estudos reológicos da maionese foram executados e destacaram seu complexo fenômeno de fluxo: pseudoplasticidade, viscoelasticidade,

tixotropia, tensão inicial, e em alguns estudos o “escorregamento” foi observado, além de terem sido examinados os efeitos da temperatura e do tempo de estocagem e, uma das muitas dificuldades encontradas, é isolar e quantificar estes efeitos (GOSHAWK, 1998). Além disso, a maioria, se não todos, dos estudos foram realizados com maioneses comerciais, cuja composição não foi determinada e a influência desta nos parâmetros reológicos não foi estabelecida (RAO, 1999).

4.3 REOLOGIA

4.3.1 MAIONESES COMERCIAIS

4.3.1.1 ENSAIOS REOMÉTRICOS PRELIMINARES

O objetivo de se elaborar um estudo preliminar deu-se devido a complexidade de ensaios com maioneses e com a utilização do sensor **vane**, pretendendo-se assim, conhecer previamente as dificuldades do ensaio e encontrar soluções para o mesmo, já que o **vane** é utilizado na indústria alimentícia como um meio simples e efetivo de medir diretamente a tensão inicial (GUNASEKARAN *et al.*, 2003).

Existem muitas técnicas para medir a tensão inicial, a mais comum é a indireta, que envolve a extrapolação dos dados de tensão de cisalhamento – taxa de cisalhamento obtidos de reômetros convencionais, usando modelos reológicos como Bingham, Herschel-Bulkley ou Casson. O valor extrapolado depende da precisão dos dados experimentais na região de baixas taxas de cisalhamento, o que é geralmente difícil de conseguir-se devido à natureza inerente do material com tensão inicial. Assim, “deslizamento” ou “escorregamento”, fraturas, e expulsão da amostra são problemas normalmente encontrados em reômetros nessa região (LIDDELL, 1996)

Para um estudo inicial com o ensaio reométricos utilizou-se a maionese comercial Maionegg's **Light** em uma serie de ensaios (74 ao todo) com o sensor **vane**, a 25°C, usando Teste Torque, Rampa, para determinar os melhores parâmetros, partindo-se da condição de 120 segundos para o tempo e 20 mNm para o torque. Alguns ensaios foram descartados ou por não apresentarem giro ou devido à má qualidade da curva obtida.

A fase preliminar foi dividida em 4 etapas, sendo todos os ensaios realizados na mesma amostra, mantida dentro do copo do **vane**, conforme as condições descritas na Tabela 4.10:

Em alguns ensaios a taxa de cisalhamento cai abruptamente após atingir um valor máximo, (Figura 4.5 – nº. 32; Figura 4.6 - nº. 47; Figura 4.7 nº. 70),

indicando que o tempo empregado no ensaio foi demasiadamente longo. Em outros (Figura 4.4 - nº. 3; Figura 4.5 - nº. 16; Figura 4.7 - nº. 64), o tempo foi muito curto.

Nestas 4 etapas foi possível perceber que em todos os ensaios com o sensor **vane**, as maioneses apresentaram o mesmo perfil: pseudoplástico e/ou plástico de Bingham, queda da tensão inicial tendendo a um valor constante e a viscosidade decrescendo continuamente a medida que a amostra era recisalhada, sugerindo uma quebra da estrutura.

Tabela 4.10 – Condições dos ensaios preliminares

Etapa	Pote	Amostra	Tempo (s)	Torque (mNm)	Ensaio	Observação
1 ^a	1	1	120	80	3	
				80	6	
				80	7	
				80	8	após repouso de 10 min
				80	9	após repouso de 15 min
				80	10	após repouso de 20 min
				80	11	após repouso de 30 min
				80	12	após repouso de 60 min
				90	13	
				100	14	
2 ^a	2	1		80	16	
				80	17	
				80	18	
				80	19	
				80	20	
				80	21	
				80	22	
				80	23	
				80	24	
				80	25	
				80	26	após repouso de 10 min
				80	27	após repouso de 15 min
				80	28	após repouso de 20 min
				80	29	após repouso de 30 min
				80	30	após repouso de 60 min
				90	31	
				100	32	
3 ^a	1	2		90	41	
				100	42	
				110	47	
				100	50	
				90	53	
				80	54	
				80	57	após repouso de 60 min
				90	58	
				100	59	
				110	60	
				100	61	
				90	62	
				80	63	
4 ^a	2	2		90	64	
				90	65	
				90	66	
				100	67	
				100	68	
				100	69	
				110	70	
				100	71

Figura 4.4 – Resultados dos ensaios preliminares da 1ª Etapa

Figura 4.5 - Resultados dos ensaios preliminares da 2ª Etapa

Figura 4.6 - Resultados dos ensaios preliminares da 3ª Etapa

Figura 4.7 - Resultados dos ensaios preliminares da 4ª Etapa

4.3.1.2 ENSAIOS REOMÉTRICOS NAS MAIONESES COMERCIAIS

Nesta fase, foram analisadas as maioneses comerciais Arisco, Gourmet, Hellmans, Hellmans **Light**, Maioneggs, Maioneggs **Light**, Maria, Siolle Tradicional, Siolle **Light** e Vigor.

Os ensaios foram realizados com o sensor **vane**, a 25°C, usando Teste Torque, Rampa, na condição de 120 segundos e 100 mNm para o torque. No entanto, em algumas maioneses esta condição não foi suficiente para o início do fluxo, então, após este ensaio, foram realizadas medições em outros torques, na mesma amostra.

Na Maionegg's (Figura 4.12), por exemplo, o primeiro ensaio (nº. 99) na condição de 120 segundos e 100 mNm para o torque não foi suficiente para iniciar o fluxo e a repetição deste ensaio (nº. 100) na mesma amostra provocou uma queda brusca da viscosidade após 294 Pa. Os ensaios números 102 e 103, a 80 e 70 mNm, respectivamente, não demonstraram esta queda na viscosidade, entretanto, pode-se notar a queda da tensão inicial em relação aos dois primeiros ensaios, de ≈ 250 Pa (nº. 99 e 100) para ≈ 120 Pa (nº. 102) e 110 Pa (nº. 103). Na Maionegg's **Light** (Figura 4.13) acontece algo semelhante. Isto indica que estas duas maioneses devem conter ingredientes semelhantes em sua composição e uma análise do Quadro 1.2, comprova este fato.

Na Siolle 1ª amostra (Figura 4.15), o primeiro ensaio (nº. 75) na condição de 120 segundos e 80 mNm para o torque, também não foi suficiente para iniciar o fluxo e a repetição deste ensaio (nº. 76) na mesma amostra na condição de 120 segundos e 90 mNm para o torque produziu uma boa curva de fluxo. No entanto, na 2ª amostra (Figura 4.16 - nº. 109), esta mesma condição foi excessiva, e no ensaio (Figura 4.16 nº. 108), o primeiro na 2ª amostra, a condição de 120 segundos e 100 mNm, como na Maionegg's provocou uma queda brusca da viscosidade após exceder um certo valor da tensão de cisalhamento maior que a tensão inicial, além de a taxa de

cisalhamento cair abruptamente após atingir um valor máximo, indicando que o tempo empregado foi demasiadamente longo.

A repetição do ensaio na mesma amostra para cada maionese possibilitou verificar a quebra da estrutura para cada maionese, pela queda da tensão inicial e pela diminuição da viscosidade.

A maionese Vigor foi testada a 40°C, pois a 25°C, mesmo com o torque máximo, 180 mNm, não houve giro.

Reunindo as curvas de fluxo obtidas nos primeiros ensaios realizados nas maioneses Arisco, Gourmet, Hellmans, Hellmans **Light**, Maioneggs, Maioneggs **Light**, Maria, Siolle Tradicional, Siolle **Light** e Vigor, na condição de 120 segundos com 100 mNm de torque, pode-se verificar a diferença entre as mesmas quanto à tensão inicial e a viscosidade.

As maioneses Maioneggs (260 Pa), Hellmans (250 Pa), Vigor (225 Pa), Gourmet (210 Pa), Maioneggs **Light** (210 Pa), Hellmans **Light** (200 Pa), Maria (180 e Pa), representam o grupo de maior tensão inicial, e as maioneses Arisco (127 Pa), Siolle (170 Pa) e Siolle **Light** (100 Pa), representam o grupo de menor tensão inicial (Figura 4.19).

Numa avaliação qualitativa há uma relação coerente entre este ensaio e o trabalho realizado com o probe **back extrusion**, em analisador de textura TA-XT2 (**Stable Micro Systems**), na determinação da textura e análise das maioneses de mercado. As maioneses que se apresentaram com menor valor de dureza são as mesmas nos dois ensaios. As que apresentaram durezas semelhantes, também apresentam tensão inicial semelhante. A Vigor, a mais “dura” em textura, não pôde ser testada a 25°C reometricamente, mas somente a 40°C, comprovando assim a sua “dureza”, sendo um caso a parte dentre os produtos comerciais analisados.

As curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento obtidas para cada maionese testada são apresentadas a seguir.

Figura 4.8 - Maionese Arisco – 25°C, sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.9 – Maionese Gourmet – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.10 – Maionese Hellmann's – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.11 – Maionese Hellmann's **Light** – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.12 – Maionese Maionegg's – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.13 – Maionese Maionegg's **Light** – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.14 – Maionese Maria – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.15 – Maionese Siolle – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm - 1ª amostra

Figura 4.16 – Maionese Siolle – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm - 2ª amostra

Figura 4.17 – Maionese Siolle **Light** – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.18 – Maionese Vigor a 40°C – sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.19 – Grupos de tensão inicial das maioneses comerciais, conforme ensaio com o sensor **vane** Teste Torque, Rampa, 120 segundos com 100 mNm de torque

4.3.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO FLUXO DE MAIONESES

Nesta fase, foram analisadas as maioneses comerciais Áurea, Maria, e Vigor, obtendo-se as curvas de tixotropia.

A maionese Áurea é a representante das maioneses “moles”, de baixa tensão inicial e dureza. Nela foram executados ensaios de torque em rampa subindo de 0 até 80 mNm em 240 segundos, e descendo de 80 até 0 mNm em 120 segundos, nas temperaturas de 5°C (Figura 4.20), 10°C (Figura 4.21) e 20°C (Figura 4.22), verificando-se, assim, a influência da temperatura na tensão inicial.

A maionese Maria é representante da categoria de tensão inicial e dureza intermediária. O ensaio foi realizado a 25°C (Figura 4.23), torque em rampa subindo de 0 até 80 mNm em 240 segundos, e descendo de 80 até 0 mNm em 120 segundos, verificando-se, a quebra da estrutura para esta categoria de maioneses.

Na maionese Vigor, a mais dura, como verificado nos ensaios de textura e nos ensaios reológicos preliminares, procurou-se nesta etapa verificar a influência do tempo nos resultados reológicos. A Tabela 4.11 mostra os ensaios realizados na maionese Vigor, todos a 5°C e 120 segundos para a subida e 120 segundos para a descida.

Tabela 4.11 – Ensaio realizados com a maionese Vigor a 5°C

Ensaio	Torque (mNm)		Observações		
	Subida	Descida			
1	0 a 100	100 a 0	Nova Amostra		Figura 4.24
2	0 a 80	80 a 0	Nova Amostra		Figura 4.25
			Repetição na mesma amostra após	do ensaio	
3			41 minutos	2	Figura 4.26
4			33 minutos	3	Figura 4.27
5			17 horas e 36 minutos	4	Figura 4.28
6			51 minutos	5	Figura 4.29
7			28 minutos	6	Figura 4.30

Os tixogramas desta fase de caracterização são apresentados a seguir.

Figura 4.20 – Maionese Áurea a 5°C

Figura 4.23 -- Maionese Maria a 25°C

Figura 4.21 - Maionese Áurea a 10°C

Figura 4.24 – Ensaio 1

Figura 4.22 - Maionese Áurea a 20°C

Figura 4.25 – Ensaio 2

Figura 4.26 – Ensaio 3

Figura 4.28 – Ensaio 5

Figura 4.27 - Ensaio 4

Figura 4.29 – Ensaio 6

Figura 4.30 – Ensaio 7

É possível observar pelas Figura 4.20 a Figura 4.22 a influência da temperatura sobre a tensão inicial na subida, ≈ 200 Pa a 5°C (Figura 4.20), ≈ 130 Pa a 10°C (Figura 4.21) e ≈ 100 Pa a 20°C (Figura 4.22). No entanto, o valor da tensão inicial é praticamente o mesmo na descida, ≈ 100 Pa, para a maionese Áurea (Figura 4.20 a Figura 4.22) e Maria (Figura 4.23), indicando que elas sofreram o mesmo grau de desestruturação.

O valor da tensão inicial obtida no ensaio 1 (Figura 4.24 ≈ 80 Pa), é diferente do valor obtido no ensaio 2 (Figura 4.25 ≈ 60 Pa), isto mostra que o valor da tensão inicial é influenciado pelo método utilizado na sua determinação (COUSSOT, 2002).

O comportamento pseudoplástico pode ser comprovado observando-se a área entre as curvas de subida e descida da Figura 4.23, da Figura 4.24 e da Figura 4.25. A maionese tem a sua estrutura alterada devido ao esforço cisalhante, provocando a coalescência das gotículas de óleo e de uma maneira irreversível, como pode ser observado pelos ensaios 3 a 7 (Figura 4.26 a Figura 4.30), onde a tensão inicial é sempre menor na descida do que na subida, e ambas são sempre inferiores ao valor obtido no ensaio 2, Figura 4.25

Isto pode parecer um paradoxo em relação à produção de emulsões, onde o diâmetro da gotícula da fase dispersa atinge um limite inferior porque as tensões de cisalhamento não são maiores do que a tensão interfacial da mesma. No entanto, os diâmetros das gotículas são variados e devem seguir uma distribuição, provavelmente *Normal*, ou seja, existe uma porcentagem maior de diâmetro médio e porcentagens menores de diâmetros inferiores e superiores ao médio. A coalescência é um fenômeno que se inicia com as gotículas de maior diâmetro. Quando sujeitas a uma tensão, a camada de proteína que as envolve acaba sendo empurrada para fora do espaço entre as duas gotículas, favorecendo a coalescência das mesmas. Ao mesmo tempo, as gotículas maiores têm maior poder de atração e acabam atraindo também as de diâmetros menores. O esforço cisalhante no ensaio é suficiente para fazer a coalescência das gotículas de diâmetro maior (GUNASEKARAN *et al.*, 2003).

4.3.2 FORMULAÇÕES

Como a construção e visualização do gráfico da mistura dos 4 componentes (óleo, gema, clara e ASV), um tetraedro, é extremamente complicada, os teores de gema e clara foram somados, gerando, uma mistura ternária com

óleo, gema+clara e ASV. Assim, a região das formulações geradas pelo software STATISTICA, versão 6, e as formulações dos experimentos conduzidos por [XIONG *et al.* \(2000\)](#), podem ser vistos na Figura 4.31. No entanto, o tamanho relativamente pequeno e o número considerável de vértices (8), tornaram difícil a visualização da região de obtenção de emulsão tipo maionese. Usando Pseudocomponentes, que são codificadores dos valores reais variando entre 0 e 1, a mesma região pode ser vista na Figura 4.32 ([BARROS NETO, 2002](#))

Figura 4.31 - Região da formulações das emulsões tipo maionese

Figura 4.32 - Região da formulações das emulsões tipo maionese em Pseudocomponentes

Analisando-se a Figura 4.32, as formulações que formaram emulsões com nota 1 e 2, situam-se ao centro para o lado esquerdo, e as que não formaram emulsão (nota 0) ou formaram emulsão muito líquida (nota -1), situam-se nos vértices da região das formulações. Assim, para os ensaios reológicos foram utilizadas as formulações F23, F24 e F25, situadas na região central.

Tabela 4.12 – Formulações usadas na análise reométrica com o sensor vane

Fórmula	Óleo	Gema	Clara	ASV	Peso Total (g)
F23	78,52%	1,12%	1,12%	19,24%	736,75
F24	78,52%	0,00%	2,24%	19,24%	736,75
F25	78,52%	2,24%	0,00%	19,24%	736,75

Os gráficos da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, para estas formulações são apresentados a seguir.

Figura 4.33 - F23 após 24 horas - sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.36 - F24 após 24 horas – **vane**
120 segundos 100 mNm

Figura 4.34 - F23 após 8 dias a 5°C –
sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.37 – F24 após 8 dias a 5°C –
vane - 120 segundos 100mNm

Figura 4.35 - F23 após 15 dias a 5°C –
sensor **vane**, 120 segundos, 100 mNm

Figura 4.38 - F25 após 24 horas – **vane** –
120 segundos – 100 mNm

Figura 4.39 -- F25 após 8 dias a 5°C –
vane – 120 segundos 100mNm

Figura 4.40 - F25 após 15 dias a 5°C –
vane 120 segundos 100 mNm

Tabela 4.13 – Parâmetros dos modelos reológicos para as formulações F23, F24 e F25

			Ostwald-de-Waele $t=kg^n$			Bingham $t=t_0+hg$			Herschel-Bulkley $t=t_0+kg^n$				Casson $t^{0.5}=t_0^{0.5}+(hg)^{0.5}$		
dias / °C			k	n	r_0	t_0	h	r_B	t_0	k	n	r_H	t_0	h	r_c
F23	1	5	16,63	0,34	0,97	25,03	0,40	0,97	2,29	12,56	0,40	0,97	13,03	0,22	0,98
		25	12,50	0,31	0,96	16,70	0,25	0,95	1,68	7,93	0,40	0,97	8,68	0,14	0,97
		40	8,04	0,35	0,95	10,42	0,20	0,97	0,86	6,55	0,38	0,95	5,16	0,12	0,99
	8	5	14,90	0,36	0,97	24,07	0,40	0,96	-0,34	13,67	0,38	0,97	11,90	0,23	0,97
		15	41,83	0,38	0,87	57,70	2,23	0,88	2,88	38,53	0,39	0,86	31,40	5,70	0,89
		25	47,83	0,20	0,93	55,67	0,40	0,40	-3,67	42,57	0,23	0,87	36,87	0,17	0,64
F24	1	5	47,83	0,20	0,93	55,67	0,40	0,40	-3,67	42,57	0,23	0,87	36,87	0,17	0,64
		25	42,03	0,19	0,92	47,60	0,33	0,34	0,25	18,33	0,36	0,72	31,40	0,14	0,60
		40	42,00	0,17	0,83	37,35	0,35	0,63	7,46	7,04	0,51	0,60	27,00	0,13	0,70
	8	5	35,33	0,23	0,93	56,20	0,31	0,82	11,64	20,47	0,32	0,89	37,67	0,12	0,85
		15	20,00	0,29	0,96	23,93	0,35	0,96	0,82	14,12	0,37	0,96	13,50	0,18	0,97
		25	13,77	0,30	0,95	16,40	0,26	0,96	1,89	8,70	0,39	0,96	9,06	0,14	0,98
F25	1	5	20,00	0,29	0,96	23,93	0,35	0,96	0,82	14,12	0,37	0,96	13,50	0,18	0,97
		25	13,77	0,30	0,95	16,40	0,26	0,96	1,89	8,70	0,39	0,96	9,06	0,14	0,98
		40	9,16	0,34	0,95	11,10	0,22	0,98	1,83	5,41	0,43	0,97	5,86	0,13	0,98
	8	5	18,33	0,29	0,93	21,93	0,32	0,97	2,31	13,47	0,35	0,95	12,54	0,17	0,98
		15	32,97	0,43	0,77	62,97	1,91	0,62	17,63	19,67	0,53	0,74	28,10	1,13	0,71
		25	32,97	0,43	0,77	62,97	1,91	0,62	17,63	19,67	0,53	0,74	28,10	1,13	0,71

As emulsões tipo maionese formuladas comportaram-se como as maioneses do grupo de menor tensão inicial, ou seja, mais “moles”.

Na formulação só com clara, F24, obteve-se um produto “sem colesterol” perfeitamente comercializável.

Na análise reológica da formulação só com clara, F24, o tempo de análise deve ser diminuído, porém, adaptou-se aos modelos de Hershel-Bulkley e Ostwald-de-Waele, principalmente, não se ajustando bem aos outros modelos.

As formulações F23 e F25 adaptaram-se aos modelos reológicos.

Todas as emulsões formuladas apresentaram pseudoplasticidade com tensão para deslocamento, ou seja, com tensão inicial.

5 CONCLUSÕES

5.1 SECAGEM DOS OVOS POR SPRAY DRYER

Os resultados das avaliações indicaram não haver alterações significativas no teor de proteína após a secagem por **spray dryer** para a clara e a gema. Também foi observado que a clara não apresenta problemas durante a secagem e que a gema deve ser diluída com água destilada para facilitar a operação, quanto maior a diluição, melhor a eficiência do processo. Pode-se concluir, então, que o uso do Mini **Spray dryer** Büchi-190 para a obtenção de ovos em pó para formular emulsões alimentícias tipo maionese é absolutamente viável.

5.2 REOLOGIA

O método de análise reológica com probe **back extrusion** mostrou-se sensível e eficiente para tais determinações, fornecendo de forma rápida características quantitativas e qualitativas das amostras. Entretanto, faz-se necessário uma padronização da amostragem para que ocorra repetibilidade de ensaio. As amostras analisadas apresentaram, em alguns casos, comportamentos variados, mostrando opções para o consumidor. A reometria utilizando o sensor **vane** mostrou-se um método extremamente simples, rápido e eficaz, para a determinação da tensão inicial e obtenção das curvas de fluxo. Para maioneses menos consistentes ("moles"), 120 segundos e 100 mNm de torque, e para as mais consistentes ("duras"), 240 segundos e 100 mNm de torque, foram boas condições para construção do reograma, sendo que a rampa subindo de 0 a 100 mNm em 240 segundos e descendo de 100 até 0 mNm foram suficientes para a caracterização tixotrópica das maioneses.

Houve uma relação coerente entre o ensaio com o probe **back extrusion** e com o sensor **vane**. As maioneses com menor valor de dureza apresentaram menor tensão inicial. As que apresentaram durezas semelhantes, também apresentaram tensão inicial semelhante.

5.3 FORMULAÇÕES

Foi possível desenvolver um planejamento de misturas para se localizar os pontos ótimos para o preparo de emulsões tipo maionese, cujas formulações estão na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Formulações utilizadas para emulsões tipo maionese

Fórmula	Óleo	Gema	Clara	Água	Sal	Vinagre
F23	78,52%	1,12%	1,12%	18,19%	0,50%	0,55%
F24	78,52%	0,00%	2,24%	18,19%	0,50%	0,55%
F25	78,52%	2,24%	0,00%	18,19%	0,50%	0,55%

As emulsões tipo maionese formuladas mantiveram-se estáveis reologicamente até 15 dias a 5°C, sem aparecimento de bolores, devido à utilização de ovos desidratados.

O produto formulado com clara (formulação F24) gerou uma **“MAIONESE SEM COLESTEROL”**, com características organolépticas semelhantes à maionese padrão, sendo perfeitamente comercializável.

6 REFERÊNCIAS

- ALZAGTAT, A. A.; ALLI I. Protein-lipid interactions in food systems: a review. **Int. J. Food Sci. Nut.**, Basingstoke, n. 53, p. 249-260, 2002.
- AMCHAM BRASIL. Arquivo de Notícias. **14/04/05 - Maioneses movimentam US\$ 586 mi.** Disponível em: http://www.amcham.com.br/update/update2005-04-14d_dtml . Acesso em: 3 maio 2005.
- AMERICAN EGG BOARD. Egg Product Information. EGGSolutions: The complete reference for Egg Product. Product Reference Guide. Download pdf version. **Egg products reference guide.** 2000. Disponível em: <http://www.aeb.org/FurtherProcess/reference.html> . Acesso em: 20 abr. 2005.
- AMERICAN EGG BOARD 1. Egg Products. Product Overview. **Industry Development.** Disponível em http://www.aeb.org/EggProducts/overview/ind_development.html . Acesso em: 20 abr. de 2005.
- ANTON, M.; CHAPLEAU, N.; BEAUMAL, V.; DELÉPINE, S.; LAMBALLERIE-ANTON, M. Effect of high-pressure treatment on rheology of oil-in-water emulsions prepared with hen egg yolk. **Innovative Food Sci. Emerging Technol.**, Amsterdam, v.2, p.9-21, 2001.
- BARNES, H.A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, Amsterdam, n.56, p.221-251, 1995.
- BARNES, H.A. Thixotropy: a review. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, Amsterdam, n.70, p.1-33, 1997.
- BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; WALTERS, F.R.S.K. **An introduction to rheology.** Amsterdam: Elsevier, 1993. 199p.
- BARNES, H.A.; Nguyen Q.D. rotating vane rheometry: a review. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, Amsterdam, n.98, p.1-14, 2001.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 2.ed. Campinas: UNICAMP, 2002. 401p. (Coleção livro texto).
- BINKS, B.P., ed. **Modern aspects of emulsion science.** Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998. 430p.
- BOCKISH, M. **Fats and oils handbook.** Champaign: AOCS Press, 1993. 838p.
- BOURNE, M.C. A classification of objective methods for measuring texture and consistency of foods. **J. Food Sci.**, Chicago, v.31, p.1011-1015, 1966.
- BOURNE, M.C. Effects of water activity on textural properties of food. In: ROCKLAND, L.B., BEUCHAT, L.R., eds. **Water activity: theory and applications to food.** New York: Marcel Dekker, 1987. p.75-99. (IFT basic symposium series, 2).

- BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção de ovos de galinhas**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=338&id_pagina=1. Acesso em: 20 abr. 2005.
- BRUSEWITZ, G.H.; YU, H. Back extrusion for determining properties of mustard slurry. *J. Food Eng.*, Kidlington, v.27, p.259-265, 1996.
- BUCHI. Spray Drying. Mini **Spray dryer B-290. Technical Data B-290**. Disponível em: <http://www.buchi.com>. Acesso em: 23 set. 2004.
- CAMPANELLA, O.H.; PELEG, M. Squeezing flow viscometry for nonelastic semiliquid foods: theory and applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, Philadelphia, v.42, n.3, p.241-264, 2002.
- CHARLEY, H.; WEAVER, C. **Foods a scientific approach**. Upper Saddle River: Merrill, 1998. p.275-276.
- COUPLAND, J.N.; McCLEMENTS, D.J. Lipid oxidation in food emulsions. *Trends Food Sci. Technol.*, Amsterdam, v.7, p.83-91, 2001.
- COUSSOT, P.; NGUYEN, Q.D.; HUYNH, H.T.; BONN, D. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. Rheol.*, Easton, v.46, n.3, p.573-589, 2002.
- DEMAN, J.M. **Principles of food chemistry**. 3.ed. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. 520p. (A Chapman & Hall food science book).
- DEPREE, J.A.; SAVAGE, G.P. Physical and flavour stability of mayonnaise. *Trends Food Sci. Technol.*, Amsterdam, v.12, n.5/6, p.157-163, 2001.
- DICKINSON, E.; BERGENSTÄHL, B., eds. **Food colloids: proteins, lipids and polysaccharides**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997. 417p. (Special publication, n.192).
- DZUY, N.Q.; BOGER, D.V. Direct yield stress measurement with the vane method. *J. Rheol.*, Easton, v.29, n.3, p.335-347, 1985.
- DZUY, N.Q.; BOGER, D.V. Yield stress measurement for concentrated suspensions. *J. Rheol.*, Easton, v.27, n.4, p.321-349, 1983.
- EGELANDSDAL, B.; LANGSRUD, O.; NYVOLD, T.; SONTUM, P.K.; SORENSEN, C.; ENERSEN, G.; HOLLAND, S.; OFSTAD, R. Estimating significant causes of variation in emulsions' droplet size distributions obtained by the electrical sensing zone and laser low angle Light scattering techniques. *Food Hydrocolloids*, Amsterdam, v.15, n.4/6, p.521-532, 2001.
- EGG NUTRITION CENTER. Newsletters & Publications. Nutrition Realities: Eggs are okay, every day. **Nutrition News for Health Care Providers**, v.3, n.2, 1999. Disponível em: <http://www.enc-online.org/NRv3n2.pdf>. Acesso em: 20 abr. de 2005.
- FIGONI, P.I.; SHOEMAKER, C.F. Characterization of time dependent flow properties of mayonnaise under steady shear. *J. Texture Stud.*, Trunbull, v.14, n.4, p.431-442, 1983.
- FRANKE, K.; KIEBLING, M. Influence of spray drying conditions on functionality of dried whole egg. *J. Sci. Food Agric.*, Bognor Regis, v.82, p.1837-1841, 2002.

- GALLEGOS, C.; BERJANO, M. Linear viscoelastic behavior of commercial and model mayonnaise. **J. Rheol.**, Easton, v.36, n.3, p.465-478, 1992.
- GENOVESE, D.B.; ACQUARONE, V.M.; YOUN, K.-S.; RAO, M.A. Influence of fructose and sucrose on small and large deformation rheological behaviour of heated amioca starch dispersions. **Food Sci. Technol. Int.**, London, v.10, n.1, p.51-57, 2004.
- GOSHAWK, J.A.; BINDING, D.M. Rheological phenomena occurring during the shearing flow of mayonnaise. **J. Rheol.**, Easton, v.42, n.6, p.1537-1553, 1998.
- GOULA, A.M.; ADAMOPOULOS, K.K. Spray drying of tomato pulp: effect of feed concentration. **Drying Technol.**, Monticello, n.22, v.10, p.2309-2330, 2004.
- GUARDIOLA, F.; CODONY, R.; MISKIN, D.; RAFECAS, M.; BOATÉLLA, J. Oxysterol formation in egg powder and relationship with other quality parameters. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, n.43, p.1903-1907, 1995.
- GUARDIOLA, F.; CODONY, R.; RAFECAS, M.; GRAU, A.; JORDÁN, A.; BOATÉLLA, J. Oxysterol formation in spray dried processed and stored under various condition: prevention and relationship with other quality parameters. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, n.45, p.2229-2243, 1997.
- GUJRAL, H.S.; KAUR, A.; SINGH, N.; SODHI, N.S. Effect of liquid whole egg, fat and textured soy protein on the textural and cooking properties of raw and baked patties from goat meat. **J. Food Eng.**, Kidlington, v.53, p.377-385, 2002b.
- GUJRAL, H.S.; SODHI, N.S. Back extrusion properties of wheat porridge (Dalia). **J. Food Eng.**, Kidlington, v.52, p.53-56, 2002a.
- GUNASEKARAN, S.; AK, M.M. **Cheese rheology and texture**. Boca Raton: CRC Press, 2003. 437p.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 2.ed. São Paulo, 1976. v.1, p.14-63.
- INTERNATIONAL EGG COMMISSION. News. Document Archive. **Egg production in Latin America**. 2004. Disponível em: <http://www.internationalegg.com/php/archive.php> Acesso em: 20 abr. 2005.
- KRULIS, M.; ROHM, H. Adaption of a vane tool for the viscosity determination of flavoured yoghurt. **Eur. Food Res. Technol.**, Berlin, v.218, n.6, p.598-601, 2004.
- LABRUNA, J.C. Maionese, um creme versátil e essencial no dia a dia. **Óleos Graos**, São Caetano do Sul, n.56, p.14-17, 2000.
- LANNES, S.C.S.; GIOIELLI, L.A. Consistência de manteiga de cacau e seus sucedâneos comerciais: análise comparativa entre penetrômetro de cone e analisador de textura In: CONGRESO Y EXPOSICIÓN LATINOAMERICANO SOBRE PROCESAMIENTO DE GRASAS Y ACEITES, 6, Campinas, 1995. **Anais**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1995b. p.229-233.
- LANNES, S.C.S.; GIOIELLI, L.A. Análise do perfil de textura de chocolates comerciais “tipo cobertura”. In: CONGRESO Y EXPOSICIÓN LATINOAMERICANO SOBRE PROCESAMIENTO DE GRASAS Y ACEITES, 6, Campinas, 1995. **Anais**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1995a. p.235-239.

- LANNES, S.C.S.; MEDEIROS, M. Processamento de achocolatados de cupuaçu por spray-dryer. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, São Paulo, v.39, n.1, p.115-123, 2003.
- LEE, S.Y.; LUNA-GUZMAN, I.N.; CHANG, S.; BARRETT, D.M.; GUINARD, J.-X. Relating descriptive analysis and instrumental texture data of processed diced tomatoes. **Food Qual. Prefer.**, Harlow, v.10, n.6, p.447-455, 1999.
- LIDDELL, P.V.; BOGER, D.V. Yield stress measurements with the vane. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, Amsterdam, v.63, 235-261, 1996.
- LISSANT, K.J., ed. **Emulsions and emulsion technology**. New York: Dekker, 1974. pt.1, 440p. (Surfactant science series, v.6).
- LOCK, J.L.; BOARD, R.G. The influence of acidulants and oils on autosterilization of home-made mayonnaise. **Food Res. Int.**, Amsterdam, v.28, n.6, p.569-572, 1995.
- MAURY, M.; MURPHY, K.; KUMAR, S.; SHI, L.; LEE, G. Effects of process variables on the powder yield of spray-dried trehalose on a laboratory spray-dryer. **Eur. J. Pharm. Biopharm.**, Amsterdam, v.59, p.565-573, 2005.
- MCCLEMENTS, D.J.; DEMETRIADES K. An integrated approach to the development of reduced-fat food emulsions. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, Philadelphia, v.38, n.6, p.511-536, 1998.
- MOROS, J.E.; FRANCO, J.M.; GALLEGOS, C. A rheological properties of cholesterol-reduced, yolk-stabilized mayonnaise. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.79, n.8, p.837-843, 2002.
- MOROS, J.E.; FRANCO, J.M.; GALLEGOS, C. Rheology of spray-dried egg yolk-stabilized emulsions. **Int. J. Food Sci. Technol.**, Oxford, n.37, p.297-3073, 2002a.
- MULLER, H.G. **An introduction to food rheology**. London: William Heinemann, 1973. 148p.
- NAVARRO, F.P.G.; NÚÑEZ, M.B.; MONTES, C.G. Reologia de mayonesas. **Grasas Aceites**, Sevilla, v.39, n.4/5, p.281-285, 1988.
- PAOLETTI, F.; NARDO, N.; SALEH, A.; QUAGLIA, G.B. Back extrusion test on emulsions stabilized whey protein concentrats. **Lebensm.-Wiss. Technol.**, Amsterdam, n.28, p.616-619, 1995.
- PARASKEVOPOULOU, A.; KIOSSEOGLOU, V.; ALEVISOPOULO, S.; KASAPIS, S. Influence of reduced-cholesterol yolk on the viscoelastic behaviour of concentrated O:W emulsions. **Colloids Surf., B**, Amsterdam, v.12, p.107-111, 1999.
- PEKSA, A.; APELAND, J.; GRONNEROD, S.; MAGNUS, E.M. Comparison of the consistencies of cooked mashed potato prepared from seven varieties of potatoes. **Food Chem.**, Amsterdam, v.76, p.311-317, 2002.
- PERESSINI, D.; SENSIDONI, A.; DE CINDIO, B. Rheological characterization of traditional and light mayonnaises. **J. Food Eng.**, Kidlington, v.35, n.4, p.409-417, 1998.
- PÉREZ-CORREA, J.R. Modelling and control of a spray dryer: a simulation study. **Food Control**, Amsterdam, v.6, p.219-227, 1995.

- PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de engenharia química**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. p.20-62.
- RAJAH, K.K., ed. **Fats in food technology**. Sheffield: Sheffield Academic Press; Boca Raton: CRC Press, 2002. 379p. (Sheffield food technology).
- RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. 433p. (A Chapman & Hall food science book) (Food engineering series).
- RAO, M.A. Rheology of liquid foods: a review. **J. Texture Stud.**, Trumbull, v.8, p.135-168, 1977.
- RAYMUNDO, A.; FRANCO, J.M.; EMPIS, J.; SOUSA, I.A Optimization of the composition of low-fat oil-in-water emulsions stabilized by white lupin protein. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.79, n.8, p.783-790, 2002.
- ROSENTHAL, A.J. **Food texture measurement and perception**. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. 311p. (A Chapman & Hall food science book).
- SHINODA, K. **Emulsions and solubilization**. New York: Wiley Interscience, 1986. 174p. (Wiley Interscience publication).
- SIKORSKI, Z.E.; KOLAKOWSKA, A., eds. **Chemical and functional properties of food lipids**. Boca Raton, CRC Press, 2003. 388p. (Chemical and functional properties of food components series).
- STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. 2.ed. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418p.
- STOKES, J.R.; TELFORD, J.H. Measuring the yield behaviour of structured fluids. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, Amsterdam, n.124, p.137-146, 2004.
- SZCZESNIAK, A.S. Physical properties of foods: what they are and their relation to other food properties. In: PELEG, M.; BAGLEY, E.B., eds. **Physical properties of foods**. Connecticut: AVI, 1983. p.1-41.
- SZCZESNIAK, A.S. Texture is a sensory property. **Food Qual. Prefer.**, Harlow, v.13, p.215-225, 2002.
- TOLEDO, R.T. **Fundamentals of food process engineering**. Westport: Avi, 1980. p.370-372.
- TURGEON, S.L.; SANCHEZ, C.; GAUTHIER, S.F.; PAQUIN, P. Stability and rheological properties of salad dressing containing peptidic fractions of whey proteins. **Int. Dairy J.**, Amsterdam, n.6, p.645-658, 1996.
- UHLHERR, P.H.T.; GUO, J.; TIU, C.; ZHANG, X.M.; ZHOU, J.Z.Q.; FANG, T.N. The shear-induced solid-liquid transition in yield stress materials with chemically different structures. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, Amsterdam, v.125, p.101-119, 2005.
- UNITED EGG. U.S. Egg Industry. **General US Stats**. Disponível em: http://unitedegg.org/useggindustry_generalstats.aspx . Acesso em: 20 abr. de 2005.

- VALENTAS, K.J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R.P. **Handbook of food engineering practice**. Boca Raton: CRC Press, 1997. p.162, 694.
- WEENEN, H.; VAN GEMERT, L.J.; VAN DOORN, J.M.; DIJKSTERHUIS, G.B.; DE WIJK, R.A. Texture and mouthfeel of semisolids foods: commercial mayonnaises, dressings, custard dressings and warm sauces. **J. Texture Stud.**, Trumbull, v.34, p.159-179, 2003.
- XIONG, R.; XIE, G.; EDMONSON, A.S. Modelling the pH of mayonnaise by the ratio of egg to vinegar. **Food Control**, Amsterdam, v.11, n.1, p.49-56, 2000.