

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

IVANISE GUILHERME BRANCO  
ENGENHEIRA DE ALIMENTOS

**SUCO DE LARANJA CONCENTRADO-  
COMPORTAMENTO REOLÓGICO A BAIXAS  
TEMPERATURAS**

Parces

*Este exemplar corresponde a relação final  
da tese defendida por Ivaniise Guilherme  
Branco e aprovada pela comissão Julgadora  
em 27.10.95.*

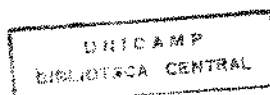


Tese apresentada à Universidade Estadual  
de Campinas para a obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia de Alimentos.

Dr. CARLOS ALBERTO GASPARETTO  
ORIENTADOR

Dr. JAVIER TELIS ROMERO  
COORIENTADOR

Campinas, 1995



33.11.956

À Deus;

Aos meus sogros Walter e Maria José;

Aos meus pais Evam e Lurdes;

Ao meu marido Ciro e à minha filha Isadora.

## AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Dr. Carlos Alberto Gasparetto e Dr. Javier Telis Romero pela amizade, orientação, dedicação e incentivo durante o decorrer deste trabalho.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), principalmente ao Departamento de Engenharia de Alimentos - F.E.A, por conceder-me a oportunidade de realizar este estudo.

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de São José do Rio Preto, que permitiu a utilização dos equipamentos e aparelhos necessários a esta pesquisa.

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro através da bolsa de Mestrado.

À FAPESP, pela ajuda financeira na forma de projeto, processo nº 92/2575-2, com o qual foram comprados os equipamentos utilizados neste estudo.

À CITROVITA AGROINDUSTRIAL LTDA, que forneceu as amostras de suco de laranja por intermédio da Engenheira de Alimentos Vanda Pelacani Cosequi.

À Vanda, por fornecer todo suporte relacionado a obtenção das amostras de suco de laranja e de várias informações pertinentes à este estudo e principalmente por sua amizade agradável e sincera.

Aos Profs. Róger Darros Barbosa e Vânia Nicoletti Telis, que, com enorme paciência, se dispuseram a colaborar em diversos momentos durante o decorrer deste estudo.

Ao Prof. Dr. João Cláudio Thoméo, pelas pertinentes sugestões apontadas e ainda pelo auxílio na utilização do Software Origin.

Ao Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho, pela cordialidade e pela revisão do texto em Inglês do "Abstract".

Aos Profs. Dr José Antônio Cordeiro e Dr. Fernando Ferrari do Departamento de Estatística da UNESP de São José do Rio Preto pela colaboração nas análises estatísticas dos dados.

Aos técnicos de laboratório João Jesuíno, Ginaldo, João, Tânia e Cláudia pelas várias vezes em que dispensaram sua eficiente colaboração durante o desenvolvimento da parte experimental.

Ao pessoal do pólo computacional da UNESP de São José do Rio Preto, pela valiosa ajuda na impressão da tese.

Aos meus amigos de Pós-Graduação da UNICAMP, pela amizade, colaboração e pelos bons momentos de descontração.

À Rai, pela grande ajuda e por sempre ter um sorriso no rosto e uma palavra amiga.

Ao meu irmão Ivan, que sempre me apoiou, não só durante o decorrer da tese, mas em toda minha vida.

Às minhas irmãs Ivana e Ivani, que mesmo estando longe do meu convívio diário, tenho certeza que torcemos umas pelas outras.

À minha cunhada Carmen, pela paciência, ajuda e ter dado, nas várias horas em que estive ausente, muito carinho à Isadora.

Aos meus pais e sogros, sem limite de gratidão.

Ao Ciro e Isadora, sem palavras.

# SUMÁRIO

	Página
<b>RESUMO</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>NOMENCLATURA</b> .....	iii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	v
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	x
<b>I - INTRODUÇÃO</b> .....	1
I.1 - Parâmetros Reológicos.....	2
I.2 - Tixotropia.....	3
I.3 - Objetivo.....	3
<b>II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
II.1 - Modelos Reológicos.....	5
II.1.1 - Modelo de Casson.....	5
II.1.2 - Modelo de Herschel-Bulkley.....	6
II.1.3 - Modelo de Mizrahi-Berk.....	6
II.2 - Efeito da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico.....	7
II.3 - Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de alimentos.....	8
II.4 - Tixotropia.....	9
<b>III - MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	12
III.1 - Amostras e local de trabalho.....	12
III.2 - Determinação de sólidos solúveis.....	12

III.3 - Determinação dos dados reológicos.....	13
III.3.1 - Reômetro utilizado.....	13
III.3.2 - Operação do reômetro.....	14
III.4 - Cálculo dos dados reológicos.....	14
III.4.1 - Cálculo dos parâmetros do modelo de Casson.....	17
III.4.2 - Cálculo dos parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk.....	18
III.5 - Determinação da Tixotropia.....	19
<b>IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>20</b>
IV.1 - Parâmetros do comportamento reológico dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk.....	20
IV.1.1 - Modelo de Casson.....	21
IV.1.2 - Modelo de Herschel-Bulkley.....	26
IV.1.3 - Modelo de Mizrahi-Berk.....	34
IV.2 - Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos.....	42
IV.2.1 - Modelo de Casson.....	42
IV.2.2 - Modelo de Herschel-Bulkley.....	48
IV.2.3 - Modelo de Mizrahi-Berk.....	54
IV.3 - Efeito da concentração de sólidos solúveis sobre os parâmetros reológicos.....	59
IV.3.1 - Modelo de Casson.....	59
IV.3.2 - Modelo de Herschel-Bulkley.....	65
IV.3.3 - Modelo de Mizrahi-Berk.....	71
IV.4 - Tixotropia.....	77
IV.4.1 - Análise qualitativa da tixotropia.....	77
IV.4.2 - Análise quantitativa da tixotropia.....	78

<b>V - CONCLUSÃO</b> .....	84
V.1 - Modelos reológicos.....	84
V.2 - Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico.....	85
V.3 - Efeito da concentração sobre os parâmetros reológicos.....	86
V.4 - Tixotropia.....	86
<b>VI - SUGESTÕES</b> .....	87
<b>VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	88

## TESE DE MESTRADO

Departamento de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP

TÍTULO: Suco de Laranja Concentrado -

Comportamento Reológico à Baixas Temperaturas.

AUTOR: Ivanise Guilherme Branco

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto

COORIENTADOR: Prof. Dr. Javier Telis Romero

## RESUMO

Este é um trabalho experimental no qual foi determinado o comportamento reológico de suco de laranja pera, com 10% de teor de polpa suspensa, nas concentrações de 55,0, 60,0 e 64,2 °Brix. A faixa de temperatura estudada, para as concentrações de 64,2 e 55,0 °Brix foi de +20,5 a -19,4 °C, e para a concentração de 60,0 °Brix a faixa, foi de +20,0 a -23,0 °C. Os dados foram ajustados pelos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk. Os parâmetros dos modelos foram determinados por análise da regressão não-linear. Os modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk descreveram bem o comportamento reológico do suco de laranja nas concentrações de 64,0 e 60,0 °Brix. Na concentração de 55,0 °Brix não houve um bom ajuste dos dados com os modelos a baixas temperaturas, mostrando que o teor de água congelada interfere no comportamento reológico do suco de laranja. Nesta mesma concentração encontrou-se valores muito baixos de tensão inicial, para os três modelos, indicando a não existência deste parâmetro nesta concentração. Em todos os modelos foi verificado que a temperatura e a concentração afetam fortemente os parâmetros da tensão inicial e índice de consistência dos modelos e procurou-se relações que melhor representam este comportamento. A tensão inicial e o índice de consistência decresceram com o aumento de temperatura e aumentaram com o aumento da concentração. Os valores do índice de comportamento de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk não mudaram significativamente em todas temperaturas e concentrações. Verificou-se a dependência do tempo, a baixas temperaturas e na concentração de 64,2 °Brix, e os reogramas ascendentes e descendentes apresentaram lóbulo de histerese. A tixotropia provoca, respectivamente, uma diminuição e aumento dos parâmetros  $K_0$  e  $K_c$  do modelo de Casson. A variação da tensão de cisalhamento com o tempo não se ajustou bem com o modelo de Weltmann.

---

Palavras chave: Baixas Temperaturas, Laranja, Reologia, Suco Concentrado, Tixotropia.



## TESE DE MESTRADO

Departamento de Engenharia de Alimentos - FEA -UNICAMP

TÍTULO: Suco de Laranja Concentrado -

Comportamento Reológico à Baixas Temperaturas.

AUTOR: Ivanise Guilherme Branco

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto

COORIENTADOR: Prof. Dr. Javier Telis Romero

## ABSTRACT

This work determined the flow behaviour of orange juice (pear orange), with 10 per cent of suspended pulp, in the concentrations of 55,0, 60,0 and 64,2 °Brix. The temperature range for the concentrations of 64,2 and 55,0 °Brix was from 20,5 to -19,4 °C and for concentrations of 60,0 °Brix from +20,0 to -23,0 °C. Experimental data were fitted by Casson, Herschel-Bulkley and Mizrahi-Berk models. Parameters for all models were determined by nonlinear regression analysis. The Casson, Herschel-Bulkley and Mizrahi-Berk models described well the flow behaviour of the orange juice for concentrations of 64,0 and 60,0 °Brix. For concentration of 55,0 °Brix the data were not fitted well at low temperatures which showed that frozen water interfere on the flow behaviour of the orange juice. Also, at the concentration of 55,0 °Brix, very low values for the yield stress was found for all tested models. This indicated that yield stress was not present in this concentration. The yield stress and the consistency index were strongly affected by temperature and concentration for all models and relationships that best represent this behaviour were fitted. The yield stress and consistency index decreased when concentration increased. For all temperatures e concentrations there were no significant change in the behaviour index of Herschel-Bulkley and Mizrahi-Berk models. The presence of hysteresis loop shows a time dependent behaviour was detected at low temperature and concentration of 64,2 °Brix. Thixotropy produced a reduction on  $K_0$  and increase on  $K_c$  of the Casson model. The dependency of shear stress with time didn't fit well to the Weltmann model.

---

Key words: Low Temperature, Orange, Rheology, Concentrated Juice, Thixotropy.

## NOMENCLATURA

A <sub>l</sub>	Tensão de cisalhamento necessária para iniciar o escoamento
B <sub>l</sub>	Coefficiente de ruptura tixotrópica
K <sub>c</sub>	Índice de consistência de Casson
K <sub>H</sub>	Índice de consistência de Herschel-Bulkley
K <sub>0</sub>	Raiz quadrada da tensão inicial
K <sub>0M</sub>	Raiz quadrada da tensão inicial
K <sub>M</sub>	Índice de consistência de Mizrahi-Berk
M	$d \ln \Omega / d \ln \tau$ , coeficiente angular
n <sub>H</sub>	Índice de comportamento de Herschel-Bulkley
n <sub>M</sub>	Índice de comportamento de Mizrahi-Berk
R	Coefficiente de correlação
R <sub>e</sub>	Raio externo
R <sub>i</sub>	Raio interno

SD	Desvio padrão
SSR	Soma dos quadrados dos resíduos
t	Tempo
T	Torque
$\chi^2$	Qui-quadrado
Z	Valor da leitura no equipamento
$\gamma$	Taxa de Deformação
$\epsilon$	Relação de raios do copo e do cilindro do reômetro
$\tau$	Tensão de Cisalhamento
$\tau_{0H}$	Tensão inicial de Herschel-Bulkley
$\Omega$	Velocidade angular

## LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA III.1- Desenho do sistema de cilindros concêntricos.....	13
FIGURA IV.1- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Casson na concentração de 64,2 °Brix, a diferentes temperaturas.....	23
FIGURA IV.2- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Casson na concentração de 60,0 °Brix, a diferentes temperaturas.....	24
FIGURA IV.3- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Casson na concentração de 55,0 °Brix, a diferentes temperaturas.....	25
FIGURA IV.4- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 64,2 °Brix, a diferentes temperaturas.....	33
FIGURA IV.5- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 60,0 °Brix, a diferentes temperaturas.....	33
FIGURA IV.6- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 55,0 °Brix, a diferentes temperaturas.....	34
FIGURA IV.7- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 64,2 °Brix, a diferentes temperaturas.....	41
FIGURA IV.8- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 60,0 °Brix, a diferentes temperaturas.....	41
FIGURA IV.9- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 55,0 °Brix, a diferentes temperaturas.....	42
FIGURA IV.10- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_0$ do modelo de Casson na concentração de 64,2 °Brix.....	45
FIGURA IV.11- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_0$ do modelo de Casson na	

concentração de 60,0 °Brix.....	45
FIGURA IV.12- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_0$ do modelo de Casson na concentração de 55,0 °Brix.....	46
FIGURA IV.13- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_c$ do modelo de Casson na concentração de 64,2 °Brix.....	47
FIGURA IV.14- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_c$ do modelo de Casson na concentração de 60,0 °Brix.....	47
FIGURA IV.15- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_c$ do modelo de Casson na concentração de 55,0 °Brix.....	48
FIGURA IV.16- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $\tau_{0H}$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 64,2 °Brix.....	51
FIGURA IV.17- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $\tau_{0H}$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 60,0 °Brix.....	51
FIGURA IV.18- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $\tau_{0H}$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 55,0 °Brix.....	52
FIGURA IV.19- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_H$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 64,2 °Brix.....	52
FIGURA IV.20- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_H$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 60,0 °Brix.....	53
FIGURA IV.21- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_H$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 55,0 °Brix.....	53
FIGURA IV.22- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_{0M}$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 64,2 °Brix.....	56
FIGURA IV.23- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_{0M}$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 60,0 °Brix.....	56

FIGURA IV.24- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_{0M}$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 55,0 °Brix.....	57
FIGURA IV.25- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_M$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 64,2 °Brix.....	57
FIGURA IV.26- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_M$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 60,0 °Brix.....	58
FIGURA IV.27- Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_M$ do modelo de Herschel -Bulkley na concentração de 55,0 °Brix.....	58
FIGURA IV.28- Efeito da concentração sobre o parâmetro $K_0$ do modelo de Casson na temperatura de 10,0 °C.....	62
FIGURA IV.29- Efeito da concentração sobre o parâmetro $K_0$ do modelo de Casson na temperatura de 0,0 °C.....	62
FIGURA IV.30- Efeito da concentração sobre o parâmetro $K_0$ do modelo de Casson na temperatura de -13,7 °C.....	63
FIGURA IV.31- Efeito da concentração sobre o parâmetro $K_c$ do modelo de Casson na temperatura de 10,0 °C.....	63
FIGURA IV.32- Efeito da concentração sobre o parâmetro $K_c$ do modelo de Casson na temperatura de 0,0 °C.....	64
FIGURA IV.33- Efeito da concentração sobre o parâmetro $K_c$ do modelo de Casson na temperatura de -13,7 °C.....	64
FIGURA IV.34- Efeito da concentração sobre o parâmetro $\tau_{0H}$ do modelo de Herschel -Bulkley na temperatura de 10,0 °C.....	68
FIGURA IV.35- Efeito da concentração sobre o parâmetro $\tau_{0H}$ do modelo de Herschel -Bulkley na temperatura de 0,0 °C.....	68
FIGURA IV.36- Efeito da concentração sobre o parâmetro $\tau_{0H}$ do modelo de Herschel	

-Bulkley na temperatura de -13,7 °C.....	69
FIGURA IV.37- Efeito da concentração sobre o parâmetro KH do modelo de Herschel	
-Bulkley na temperatura de 10,0 °C.....	69
FIGURA IV.38- Efeito da concentração sobre o parâmetro KH do modelo de Herschel	
-Bulkley na temperatura de 0,0 °C.....	70
FIGURA IV.39- Efeito da concentração sobre o parâmetro KH do modelo de Herschel	
-Bulkley na temperatura de -13,7 °C.....	70
FIGURA IV.40- Efeito da concentração sobre o parâmetro K0M do modelo de Mizrahi	
-Berk na temperatura de 10,0 °C.....	74
FIGURA IV.41- Efeito da concentração sobre o parâmetro K0M do modelo de Mizrahi	
-Berk na temperatura de 0,0 °C.....	74
FIGURA IV.42- Efeito da concentração sobre o parâmetro K0M do modelo de Mizrahi	
-Berk na temperatura de -13,7 °C.....	75
FIGURA IV.43- Efeito da concentração sobre o parâmetro KM do modelo de Mizrahi	
-Berk na temperatura de 10,0 °C.....	75
FIGURA IV.44- Efeito da concentração sobre o parâmetro KM do modelo de Mizrahi	
-Berk na temperatura de 0,0 °C.....	76
FIGURA IV.45- Efeito da concentração sobre o parâmetro KM do modelo de Mizrahi	
-Berk na temperatura de -13,7 °C.....	76
FIGURA IV.46- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de -19,4 °C.....	81
FIGURA IV.47- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de -13,7 °C.....	81
FIGURA IV.48- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de -9,7 °C.....	82

FIGURA IV.49- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de $-7,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	82
FIGURA IV.50- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de $-4,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	83
FIGURA IV.51- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	83



## LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA III.1- Viscosímetro 7613.....	18
TABELA III.2- Viscosímetro 7615.....	18
TABELA III.3- Viscosímetro 7578.....	18
TABELA IV.1- Parâmetros reológicos do modelo de Casson obtidos por VITALI (1983).....	22
TABELA IV.2- Parâmetros do modelo de Casson na concentração de 64,2 °Brix.....	23
TABELA IV.3- Parâmetros do modelo de Casson na concentração de 60,0 °Brix.....	24
TABELA IV.4- Parâmetros do modelo de Casson na concentração de 55,0 °Brix.....	25
TABELA IV.5- Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley obtidos por vários autores.....	29
TABELA IV.6- Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 64,2 °Brix.....	30
TABELA IV.7- Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 60,0 °Brix.....	31
TABELA IV.8- Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 55,0 °Brix.....	32
TABELA IV.9- Parâmetros do modelo de Mizrahi-Berk obtidos por vários autores.....	37
TABELA IV.10- Parâmetros do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 64,2 °Brix.....	38
TABELA IV.11- Parâmetros do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 60,0 °Brix.....	39
TABELA IV.12- Parâmetros do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 55,0 °Brix.....	40
TABELA IV.13- Parâmetros da equação $K_0 = \text{EXP}(P_1 * (P_2^T))$ e análise estatística.....	44
TABELA IV.14- Parâmetros da equação $K_0 = P_1 + P_2 * T$ e análise estatística.....	44

TABELA IV.15- Parâmetros da equação $K_c = P_1 * T^2 + P_2 * T + P_3$ e análise estatística.....	44
TABELA IV.16- Parâmetros da equação $\tau_{0H} = P_1 * T^2 + P_2 * T + P_3$ e análise estatística.....	50
TABELA IV.17- Parâmetros da equação $K_H = P_1 * T^2 + P_2 * T + P_3$ e análise estatística.....	50
TABELA IV.18- Parâmetros da equação $K_H = \text{EXP}(P_1 * (P_2^T))$ e análise estatística.....	50
TABELA IV.19- Parâmetros da equação $K_{0M} = P_1 * T^2 + P_2 * T + P_3$ e análise estatística.....	55
TABELA IV.20- Parâmetros da equação $K_{0M} = P_1 + P_2 * T$ e análise estatística.....	55
TABELA IV.21- Parâmetros da equação $K_M = P_1 * T^2 + P_2 * T + P_3$ e análise estatística.....	55
TABELA IV.22- Parâmetros da equação $K_M = P_1 * \text{EXP}(P_2 * T)$ e análise estatística.....	55
TABELA IV.23- Parâmetros da equação $K_0 = P_1 * \text{EXP}(P_2 * \text{Brix})$ e análise estatística.....	61
TABELA IV.24- Parâmetros da equação $K_c = P_1 * \text{EXP}(P_2 * \text{Brix})$ e análise estatística.....	61
TABELA IV.25- Parâmetros da equação $\tau_{0H} = P_1 * \text{EXP}(P_2 * \text{Brix})$ e análise estatística.....	67
TABELA IV.26- Parâmetros da equação $K_H = \text{EXP}(P_1 * (P_2^{\text{Brix}}))$ e análise estatística.....	67
TABELA IV.27- Parâmetros da equação $K_{0M} = P_1 * \text{EXP}(P_2 * \text{Brix})$ e análise estatística.....	73
TABELA IV.28- Parâmetros da equação $K_M = \text{EXP}(P_1 * (P_2^{\text{Brix}}))$ e análise estatística.....	73
TABELA IV.29- Parâmetros do modelo de Casson para as curvas crescentes e decrescentes em diversas temperaturas.....	78
TABELA IV.30- Modelo de Weltmann - Temperatura -2.0 °C.....	79
TABELA IV.31- Modelo de Weltmann - Temperatura -4.9 °C.....	79
TABELA IV.32- Modelo de Weltmann - Temperatura -7.0 °C.....	80

TABELA IV.33- Modelo de Weltmann - Temperatura 15.0 °C.....	80
---	----

## I- INTRODUÇÃO

A indústria de suco de laranja iniciou suas atividades no Brasil aproximadamente na década de 60, devido às geadas ocorridas na Flórida. Desde aquela época a indústria americana de cítrus tornou-se dependente do produto brasileiro. Em 1980, devido a outras cinco geadas, no mesmo estado americano, a indústria de suco de laranja expandiu-se rapidamente no Brasil, sendo hoje um dos maiores produtores e exportadores desse produto. No período de 1983-1984, a produção de laranjas brasileiras superou a da Flórida e tornou-se o primeiro produtor do mundo. O valor da exportação, nesta época, excedeu 1 bilhão de dólares.

Atualmente o Brasil é responsável por aproximadamente 50% da produção de laranjas do mundo, seguido dos E.U.A. com 30%. A maioria dos laranjais e das indústrias brasileiras de processamento encontram-se no Estado de São Paulo, região nordeste e noroeste. Nesta última região, foi construída em 1963, na cidade de Araraquara, a primeira planta de concentrado de suco de laranja, usando tecnologia da Flórida, a CUTRALE S/A.

A maioria das laranjas brasileiras, aproximadamente 80%, são utilizadas para produção de concentrados congelados e 90% dessa produção são exportadas. A quantidade das exportações brasileiras, no ano de 93 para os E.U.A, Europa e Australásia, foi de 330, 639 e 100 mil toneladas, respectivamente. O consumo desse produto, no Brasil, é pequeno, porém está em crescimento, o que evidencia a vocação dessa indústria como de "comodities" para exportação.

Devido ao fato do suco de laranja ocupar uma posição de destaque na economia nacional, o volume de exportações, no ano de 93, foi de 1.069.000 toneladas com tendências para os próximos 3 anos atingir a marca de 1.100.000 toneladas e, por seu crescente desenvolvimento tecnológico, este produto foi escolhido como objeto de pesquisa.

Embora a indústria brasileira de cítrus tenha crescido bastante e mantenha a liderança no mercado mundial, ainda há muitas fronteiras a serem conquistadas no mercado, envolvendo todas as etapas tecnológicas. O sucesso de cada operação é para manter ou aumentar a qualidade prévia do produto.

Atualmente, nas indústrias de suco de laranja, a estocagem do produto é feita através de grandes tanques ou tambores. Nas instalações em tambores, as temperaturas são mantidas na faixa de -25,0 °C à -18,0 °C para prevenir redução da qualidade durante a estocagem, pois em temperaturas mais elevadas ocorre degradação do aroma e escurecimento do concentrado. Em estocagem do concentrado em tanques, a experiência tem mostrado que temperatura de

-6.0 °C a -10.0 °C são satisfatórias para prevenir escurecimento e retenção do aroma desejável, devido à expulsão do oxigênio por gás inerte puro como o nitrogênio ou dióxido de carbono. Daí a importância de se conhecer as propriedades reológicas do suco concentrado congelado em função das características do produto e, em particular, do teor (%) de água congelada, uma vez que este é um parâmetro importante e cada vez mais utilizado. Até o presente, as propriedades reológicas não têm sido reportadas dessa maneira.

O suco de laranja concentrado congelado brasileiro apresenta dados escassos no que diz respeito à reologia e às propriedades térmicas. Suas características físico-químicas são diferentes daqueles produzidos em outras partes do mundo, principalmente no que diz respeito ao teor de polpa. Daí a importância de uma criteriosa caracterização reológica desses fluidos, considerando a influência de fatores como temperatura e concentração. As operações onde o comportamento reológico é importante são: concentração nos evaporadores, bombeamento de suco concentrado, troca de calor em tanques de mistura, trocadores de calor de placas e tubulares, acondicionamento em tambores, estocagem a granel e transporte.

### I.1- PARÂMETROS REOLÓGICOS

Para caracterização reológica, faz-se uso dos modelos reológicos, os quais são usados para relacionar os dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Os modelos mais populares são: Herschel-Bulkley (H-B) (Eq.I.1), Mizrahi-Berk (M-B) (Eq.I.2) e Casson (Eq.I.3):

$$\tau - \tau_{0H} = K_H \dot{\gamma}^{n_H} \quad (I.1)$$

$$\tau^{1/2} - K_{0M} = K_M \dot{\gamma}^{n_M} \quad (I.2)$$

$$\tau^{1/2} = K_{0C} + K_C \dot{\gamma}^{1/2} \quad (I.3)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (N/m<sup>2</sup>),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação (1/s) e as constantes das equações acima são parâmetros a serem determinados.

Em todos esses modelos, encontra-se o termo de tensão inicial que é uma característica importante em aplicações tecnológicas para os fluidos alimentícios, sendo, no entanto, de difícil precisão na determinação experimental na maioria dos aparelhos comerciais. Vocadlo e Charles (1971) mostraram as desvantagens de diferentes métodos experimentais na determinação da tensão inicial e projetaram um sistema de cilindros concêntricos longos, para uma determinação mais precisa.

Os modelos de (H-B) e (M-B) possuem três parâmetros a serem determinados, enquanto que no modelo de Casson há apenas dois, sendo que, neste último, os coeficientes podem ser determinados via análise de regressão linear das raízes quadradas da tensão de cisalhamento e taxa de deformação. No caso de (H-B) e (M-B) o método linear só poderá ser usado, quando a magnitude da tensão inicial puder ser determinada experimentalmente. Esses dois modelos são úteis para descrever o comportamento de materiais que possuem tensão inicial grande.

## **I.2- TIXOTROPIA**

No suco de laranja, é de grande interesse tecnológico e comercial realizar o estudo do comportamento reológico em função do tempo, principalmente para estabelecer condições de processamento, seleção de equipamentos, operações relacionadas com transferência de calor e massa e para o desenvolvimento de novos produtos.

A dependência do tempo pode ser verificada através do modelo empírico modificado de WELTMANN (1943):

$$\tau = A_1 - B_1 \text{ Log } t \quad (\text{I.4})$$

onde:  $A_1$  = Tensão de cisalhamento necessária para iniciar o cisalhamento (Pa);

$B_1$  = Coeficiente de ruptura tixotrópica (Pa/s);

$t$  = Tempo em segundos.

A dependência qualitativa da tixotropia pode ser verificada através da construção de reogramas entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

## **I.3- OBJETIVO**

O objetivo desse trabalho é estudar o comportamento reológico do suco de laranja a diversas concentrações e temperaturas abaixo da ambiente, principalmente do suco concentrado congelado. A descrição desse comportamento será feita utilizando-se os modelos reológicos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizhari-Berk e será desenvolvida uma modelagem do comportamento, considerando o teor de sólidos e temperatura.

Além disso, o estudo do comportamento reológico tem por objetivo avaliar quantitativa e qualitativamente a dependência do tempo no produto e estudar a influência da temperatura na tixotropia.

Este trabalho se justifica devido à ausência de dados na literatura de parâmetros reológicos dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizhari-Berk, utilizando suco brasileiro de laranja concentrado e congelado. A maioria dos trabalhos utiliza a lei da potência e, quando outros modelos são utilizados, aplica-se principalmente para sucos norte-americano e de Israel, os quais não apresentam as mesmas características físico-químicas e constituição do suco brasileiro. Portanto há necessidade do estudo do comportamento do suco de laranja brasileiro, já que, atualmente, este tipo de indústria tem uma forte posição na economia nacional.

## II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O suco de laranja é uma suspensão de partículas sólidas e glóbulos de óleo em uma solução líquida complexa - soro - contendo muitos componentes de baixa massa molecular, açúcares, ácidos, sais e também polímeros do tipo da pectina VITALI (1983). Segundo MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975), o soro desempenha importante papel no comportamento reológico do suco de laranja. Os açúcares constituem cerca de 90% dos solutos, sendo que, aproximadamente, metade desse total é de açúcares redutores VITALI (1983). Essa alta concentração de açúcares, implica o aumento da viscosidade EZELL (1958). Este mesmo autor verificou o papel da polpa na viscosidade aparente do concentrado, concluindo que quanto maior o conteúdo desta, maior a concentração do suco.

### II.1- MODELOS REOLÓGICOS

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

#### II.1.1- MODELO DE CASSON

Este modelo foi desenvolvido para uma suspensão de partículas interagindo em um meio newtoniano. CASSON (1959), obteve a seguinte expressão matemática:

$$\tau^{1/2} = K_{0c} + K_c \gamma^{1/2} \quad (II.5)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $\gamma$  é a taxa de deformação,  $K_c^2$  é a viscosidade plástica de Casson e a tensão inicial  $\tau_{0c}$  é igual  $K_{0c}^2$ .

O modelo de Casson foi adotado, como método oficial na determinação da tensão inicial, pelo Instituto Internacional do Chocolate. Entretanto, MIZHARI e BERK (1972); Rao et alii 1981, mostraram que este modelo não se adapta a baixos valores de taxa de deformação para suco de laranja concentrado e RAO & COOLEY (1982) para concentrados de tomate.



VITALI (1983), calculou a tensão inicial por este modelo para ter uma estimativa de  $\tau_0$  na aplicação dos modelos de Mizrahi-Berk e Herschel-Bulkley para suco de laranja norte-americano. Isso é questionável pois, em baixas taxas de deformação, os valores experimentais se desviam desse modelo, sendo que o valor da tensão inicial obtido por essa metodologia, é maior que a real TELIS & GOMES VIEIRA (1992).

RAO et alii (1981), para concentrados de tomate, mostraram que o modelo de Casson não ajusta bem os dados em baixas taxa de deformação e VITALI (1982) encontrou um bom ajuste dos dados com o modelo de Casson para purês de goiaba.

Este modelo foi encontrado como sendo mais exato que o modelo de Herschel-Bulkley para suco de laranja concentrado, segundo MIZHARI & FIRSTENBERG (1975).

### II.1.2- MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

O modelo de Herschel-Bulkley é uma forma modificada do modelo de Ostwald-DeWaele, ou seja, o que diferencia um do outro é a presença (no primeiro modelo) ou ausência (no último) do termo da tensão inicial. É um modelo análogo ao de Bingham, podendo ser representado pela equação mostrada abaixo:

$$\tau - \tau_{0H} = K_H \dot{\gamma}^{nH} \quad (II.6)$$

onde  $\tau_{0H}$  é a tensão inicial,  $K_H$  é o índice de consistência e  $n$  o índice de comportamento do fluido.

Esse modelo pode ser ajustado através de regressão não linear, pois possui três parâmetros a serem determinados. Quando o valor de  $\tau_{0H}$  é conhecido, o ajuste dessa equação poderá ser feita através de regressão linear.

CRANDALL et alii (1982) utilizaram esse modelo, para descrever o comportamento reológico de suco de laranja concentrado congelado e encontraram que o modelo da lei da potência ajusta melhor os dados do que este em questão, e RAO & COOLEY (1982), com concentrados de tomate, encontraram um bom ajuste dos dados com o modelo de Herschel-Bulkley.

### II.1.3- MODELO DE MIZRAHI-BERK

Para descrever o comportamento da viscosidade de suco de laranja concentrado, MIZRAHI e BERK (1972) desenvolveram uma equação reológica baseada no modelo de uma

suspensão de partículas interagindo em um solvente pseudoplástico. Esta equação é uma modificação do modelo de CASSON (1959) e se reduz a este, quando  $n$  é igual a 0,5:

$$\tau^{1/2} - K_{0M} = K_M \gamma^{nM} \quad (II.7)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $\gamma$  é a taxa de deformação,  $K_M$  é o índice de consistência,  $n$  é o índice de comportamento do fluido e  $K_{0M}$  é a raiz quadrada da tensão inicial.

Os mesmos autores concluíram que este modelo representa melhor o comportamento do suco de laranja concentrado do que os modelos de Casson ou de Herschel-Bulkley.

RAO et alii (1984) utilizaram este modelo para descrever o comportamento de suco de laranja concentrado, e verificaram que os valores de tensão inicial de Mizrahi-Berk só foram encontrados em sucos com alto teor de polpa. Este modelo ajustou bem os dados nos trabalhos realizados por RAO & COOLEY (1982) para concentrados de tomate e VITALI (1982) para purês de goiaba.

## II.2- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO

O estudo da influência da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico é de grande importância para o cálculo e previsão das operações de evaporação e desempenho dos evaporadores.

Serão estudados o efeito da concentração sobre a tensão inicial, o índice de consistência e o índice de comportamento dos modelos estudados. Nenhum trabalho foi encontrado na literatura, relacionando a tensão inicial com a concentração de sólidos solúveis para suco de laranja. Essa relação foi encontrada para concentrados de tomate no trabalho realizado por RAO & COOLEY (1982), onde o logaritmo dos valores da tensão inicial de cada modelo e os valores de sólidos totais do concentrado foram melhor ajustados por equação do tipo quadrática. TELIS et alii (1991) encontraram que a equação tipo reta melhor ajustam os dados de tensão inicial de Herschel-Bulkley e polpa suspensa.

A influência da concentração de sólidos solúveis sobre o índice de consistência foi estudada por MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975) os quais relacionaram índice de consistência com o conteúdo de polpa e viscosidade relativa do suco de laranja concentrado; VITALI & RAO (1982) com purês de goiaba e por RAO & COOLEY (1982) com

concentrados de tomate. Estes últimos autores encontraram que a equação tipo potência, melhor ajusta os dados de índice de consistência de Herschel-Bulkley e concentração de sólidos totais mas essa relação não foi tão bem ajustada para o índice de consistência de Mizrahi-Berk. Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho relacionando índice de consistência e concentração de sólidos solúveis para suco de laranja.

Trabalhos relacionando a concentração de sólidos solúveis e índice de comportamento do fluido não foram encontrados na literatura. RAO & COOLEY (1982) relacionaram o índice de comportamento de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk com concentração de sólidos totais de concentrados de tomate na faixa de 6-36% e verificaram que não houve variação significativa desses parâmetros.

### **II.3- EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE ALIMENTOS**

As propriedades reológicas dos fluidos, em função da temperatura, são importantes devido às diferentes condições encontradas durante o processamento, estocagem, transporte, venda e consumo de produtos alimentícios (RAO, 1977).

O efeito da temperatura será estudado sobre os mesmos parâmetros citados anteriormente, apesar de que, no caso de tensão inicial e índice de comportamento do fluido, não há, na literatura trabalhos relacionando esses parâmetros.

A influência da temperatura sobre o índice de consistência é comumente encontrada através da equação de Arrhenius, que é do tipo exponencial:

$$K = K_0 \text{ EXP } (E_a/RT) \quad (\text{II.8})$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta em  $^{\circ}\text{K}$  e  $K_0$  é o fator de frequência. Vários autores analisaram o efeito da temperatura sobre o índice de consistência através da equação 8 como: MIZRAHI e BERK (1971) determinaram a dependência da temperatura sobre o parâmetro do índice de consistência ( $KM$ ) para suco de laranja na faixa de 30,0 a 70,0  $^{\circ}\text{C}$ ; CRANDALL et alii (1982) empregaram a eq. (8) para representar dados reológicos de suco de laranja concentrado congelado na faixa de -10,0 a 25,0  $^{\circ}\text{C}$ ; RAO e COOLEY (1982) utilizaram a equação 8 para concentrados de tomate; RAO et alii (1984) determinaram o efeito da temperatura sobre o índice de consistência para suco de laranja concentrado e suco de maçã; MANOHAR (1990) estudou o efeito da temperatura sobre o índice de consistência para polpa de manga concentrada; GUILHERME (1992),

também utilizou a equação (II.8) para determinar o efeito da temperatura sobre o índice de consistência para suco de laranja concentrado na faixa de -10,0 a 21,5 °C.

Neste trabalho, o estudo do efeito da temperatura sobre o índice de consistência não será realizado através da equação (II.8) e sim através da determinação de equações que melhor ajustem os dados de temperatura e índice de concentração. Trabalhos semelhantes, até o presente momento, não foram encontrados na literatura.

#### II.4- TIXOTROPIA

Suco de laranja concentrado, devido à sua estrutura física e composição, apresenta características não-newtonianas geralmente pseudoplásticas, tensão inicial e dependência do tempo. Esta dependência do tempo tem sido pouco estudada e necessita, para sua quantificação, de reômetro com algum tipo de registrador.

Nos fluidos tixotrópicos, o comportamento reológico define-se em função de três variáveis: tensão de cisalhamento, taxa de deformação e tempo. Os reogramas característicos para estes fluidos são os que relacionam tensão de cisalhamento com taxa de deformação e os que relacionam tensão de cisalhamento ou viscosidade aparente com o tempo a uma taxa de deformação constante.

A área definida pelas curvas ascendentes e descendentes do reograma de um fluido dependente do tempo representa a quantidade de energia necessária para eliminar a influência do tempo (HALMOS & TIU, 1981) e caracteriza o grau de quebra da estrutura interna ocorrida no produto (WELTMANN, 1943), ou seja, se a quebra estrutural ocorre, as curvas não coincidem, criando o ciclo de histerese. Este método do estudo do ciclo de histerese tem a desvantagem de não se fixar o tempo de cisalhamento e nem a máxima taxa de deformação, tornando-se difícil a comparação dos dados com de outros pesquisadores (FIGONI & SHOEMAKER, 1982). VAN WAZER et alii (1963), descreveram outro método, no qual o ciclo de histerese não depende da taxa de deformação e do tempo de cisalhamento aplicado. Consiste em cisalhar a amostra para distintas taxas de deformação até alcançar o equilíbrio. A área entre as curvas não depende das condições de medida. Este procedimento é mais adequado que o citado anteriormente, porém tendo como desvantagem a necessidade de se dispor de uma grande quantidade de amostra, já que para cada taxa de deformação utiliza-se uma amostra não cisalhada anteriormente.

As mudanças estruturais que ocorrem sob ação do cisalhamento são explicadas pela teoria geral dos sistemas dispersos (COSTELL & DURÁN, 1978a), devido ao fato do suco de

laranja concentrado congelado ser uma suspensão de partículas sólidas e glóbulos de óleo em uma solução líquida complexa - soro- contendo componentes de baixa massa molecular como açúcares, ácidos, sais e também polímeros como a pectina (VITALI, 1983). A aplicação de forças de cisalhamento na estrutura dessas partículas produz a redução do seu tamanho e portanto a redução da viscosidade aparente do produto (TELIS & GASPARETTO, 1993). Se a modificação estrutural provocada por essa força for instantânea e não detectável o escoamento é não-Newtoniano independente do tempo (pseudoplástico ou dilatante). Se, ao contrário, a modificação estrutural for lenta e observável, há dependência do tempo (tixotrópico, antitixotrópico ou reopético) HOLDSWORTH (1971), TELIS et alii (1991).

CHENG & EVANS (1965) mostram três tipos distintos de mudança estrutural causada pelo cisalhamento:

1- a estrutura rompe-se durante o cisalhamento e recupera-se posteriormente no período de repouso (tixotropia);

2- durante o cisalhamento a estrutura regenera-se e desintegra-se durante o repouso (antitixotropia e tixotropia negativa);

3- a estrutura rompe-se a elevadas velocidades de cisalhamento, mas a recuperação é acelerada em baixas taxas de deformação e a estrutura assim formada é estável no repouso (reopexia).

SCOTT-BLAIR (1969) argumentou que um fluido para ser definido como tixotrópico deve regenerar totalmente sua estrutura quando deixado em repouso, após cisalhado. Segundo COSTELL & DURÁN (1978a), esta definição foi ampliada, já que é utilizada, inclusive, nos casos em que se observa uma mudança estrutural irreversível (reodestruição). A tixotropia pode ser caracterizada por diversos métodos e em quase todas as definições, encontra-se o termo "recuperação estrutural", sendo que é mais adequado utilizar os termos "dependência do tempo" e "destruição estrutural" (GALLEGOS et alii, 1988), pois muitos produtos derivados de frutas tem comportamento dependente do tempo, seu período de recuperação é muito grande e sua estrutura só é parcialmente recuperável (CARBONELL et alii, 1990). Segundo SHERMAN (1970) o termo tixotropia é usado para descrever transição estrutural reversível isotérmica que é associada com um aumento na tensão de cisalhamento, seguida uma redução até o valor original.

Os três métodos mais utilizados para identificação da tixotropia de um material são devidos a WELTMANN (1943):

1) a presença da tixotropia em um material pode ser reconhecida pelo aumento contínuo da degradação estrutural em função do aumento da taxa de deformação;

2) a existência da tixotropia em um material pode ser aceita se depois de degradar-se estruturalmente durante o cisalhamento recuperar sua estrutura inicial depois de um tempo de repouso;

3) Tixotropia em um material pode ser identificada pelo aumento da degradação estrutural em função do tempo de aplicação a uma determinada taxa de deformação. Cada um destes métodos é suficiente para determinar se um produto é tixotrópico.

Posteriormente ORIOL PASCUAL (1974), caracterizou um sistema tixotrópico por:

1) quando se aplica um cisalhamento em um material, este têm sua estrutura alterada;

2) quando se interrompe o cisalhamento, o material recupera sua estrutura inicial com maior ou menor rapidez;

3) o reograma de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação apresenta lóbulo de histerese. Porém estas são variações da caracterização de WELTMANN.

EZELL (1959) obteve dados de concentrados de laranja e grapefruit mostrando que estes produtos exibem comportamento tixotrópico. MIZHARI-BERK (1970) mostraram que concentrados de laranja a 60,0-65,0 Brix apresentam comportamento tixotrópico reversível em baixas taxas de deformação, mas em elevadas taxas, ocorre desintegração da polpa, sendo esta uma das maiores contribuidoras para as características dependentes do tempo. CRANDALL (1982), na temperatura de  $-10,0^{\circ}\text{C}$  e GUILHERME et alii, nas temperaturas de  $-19,4^{\circ}\text{C}$ ,  $-13,7^{\circ}\text{C}$ ,  $-9,7^{\circ}\text{C}$ ,  $-7,0^{\circ}\text{C}$ ,  $-4,8^{\circ}\text{C}$  e  $-0,5^{\circ}\text{C}$ , com a construção das curvas de tensão de cisalhamento e taxa de deformação, encontraram comportamento tixotrópico para o suco de laranja devido ao aparecimento do lóbulo de histerese.

## **III- MATERIAL E MÉTODOS**

### **III.1- AMOSTRAS E LOCAL DE TRABALHO**

O suco de laranja concentrado congelado, utilizado neste trabalho, foi doado pela citrícola CITROVITA AGROINDUSTRIAL LTDA instalada em Catanduva - S.P. O suco concentrado produzido por essa empresa proveio de frutas da variedade pera e possui 10% de teor de polpa e 64,2 °Brix de sólidos solúveis. Todas as medidas foram realizadas com suco da mesma partida de produção e que ficou armazenado a -10,0 °C.

Todo trabalho prático foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP, campus de São José do Rio Preto e faz parte de pesquisa amparada pela FAPESP projeto nº92/2575-2 que tem como coordenadores o Prof. Dr. Javier Telis Romero e o Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto.

### **III.2- DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS SOLÚVEIS**

O teor de sólidos solúveis presente no suco de laranja concentrado foi determinado utilizando-se refratômetro, o qual mede diretamente o grau brix, expresso em sacarose, do suco em questão. O suco concentrado foi diluído em água destilada até obter as concentrações desejadas de sólidos solúveis. Neste trabalho, os experimentos foram realizados com o suco de laranja em concentrações de 55,0 e 60,0 e 64,2 °Brix. Foram escolhidas estas concentrações, pois sucos com concentrações inferiores a 55,0 °Brix não apresentam problemas graves de manuseio. As diluições foram realizadas em uma só etapa e todas amostras foram guardadas em temperaturas de -10,0 °C.

As medidas reológicas destes sucos foram realizadas em diferentes faixas de temperaturas: para sucos com 55,0 e 64,2 °Brix a faixa de temperatura estudada foi de +20,5 à -19,4 °C e para sucos com concentração de 60,0 °Brix, foi de +20,0 à -23,0 °C. Nas concentrações de 55,0 e 60,0 °Brix pode-se encontrar formação de cristais de gelo, por ter sido ultrapassado o limite inferior de temperatura, pois, segundo RIEDEL (1951), as temperaturas de início de congelamento aproximadas para sucos com 55,0, 60,0 e 64,2 são respectivamente -14,0, -17,0 e -21,0 °C.

### III.3- DETERMINAÇÃO DOS DADOS REOLÓGICOS

#### III.3.1- REÔMETRO UTILIZADO

Para a determinação dos dados reológicos, foi utilizado um reômetro de cilindros concêntricos, tipo Searle, marca Rheotest 2.1. Esse equipamento possui um dispositivo que permite a variação da velocidade de rotação do cilindro interno de 0.028 a 243 rpm.

O reômetro é equipado com uma camisa termostática situada ao redor do cilindro externo e em cujo interior circula uma solução de álcool para resfriamento ou água para aquecimento. A temperatura da amostra foi mantida constante durante o experimento, por meio de um banho termostático.

O equipamento possui vários sistemas de medidas que diferem entre si no raio do cilindro interno ( $R_b$ ). Os utilizados foram o copo S e cilindros internos S1 ou S2, pois servem para medir viscosidades médias. São de aço inoxidável e a relação entre o raio do copo ( $R_c$ ) e o raio do cilindro interno ( $R_b$ ) é 1,02 e 1,06 para os cilindros S1 e S2, respectivamente. A quantidade de amostra para o ensaio varia de acordo com o cilindro interno a ser utilizado: para o cilindro S1 é de 25 ml e para o cilindro S2 é de 30 ml. A figura III.1 ilustra o sistema de cilindros concêntricos desse equipamento.

O reômetro possui um seletor que permite uma variação de alcance da tensão de cisalhamento I e II, cuja relação é de aproximadamente 1:10, ficando garantido que a tensão de cisalhamento pode ser medida em amplos limites no equipamento.

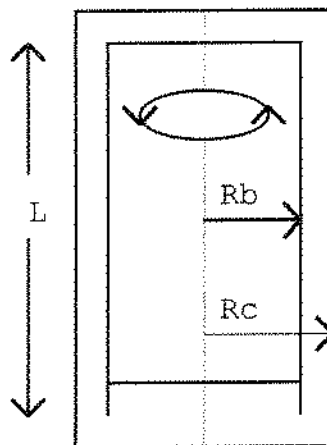


FIGURA III.1- Desenho do sistema de cilindros concêntricos.



### III.3.2- OPERAÇÃO DO REÔMETRO

Após o cilindro de medição ter sido acoplado ao equipamento, colocou-se o suco de laranja no copo do cilindro externo e este foi também conectado ao equipamento. O sistema foi deixado em repouso por 30 min para o seu relaxamento e equilíbrio da temperatura da amostra com a temperatura de trabalho. Decorrido este período, verificou-se se a temperatura da amostra encontrava-se estabilizada e então iniciou-se o ensaio. Foram utilizados três termômetros, calibrados antes do início dos ensaios, para a medida da temperatura da amostra, sendo que um era para medida de temperaturas entre 0,0 a 100,0 °C, outro para temperaturas entre -10,0 a 10,0 °C e o último com temperaturas variando entre -10,0 a -30,0 °C.

Uma vez estabilizada a temperatura, iniciaram-se as medidas reológicas com velocidades de rotação crescentes e, em seguida, decrescentes. Os valores das leituras, em todas concentrações e temperaturas estudadas, não foram iguais verificando assim a dependência do tempo.

O tempo médio para as medidas experimentais, a uma dada temperatura e concentração, foi de oito horas, considerando as corridas crescentes e decrescentes. Esse elevado tempo de ensaio foi devido ao grande número de rotações a serem aplicadas ao produto, sendo que variava o tempo para estabilizar cada rotação. Além disso, quando trabalhava-se com baixas temperaturas, havia a necessidade de um tempo adicional para atingir a temperatura no banho termostático e só iniciava-se o ensaio após esta estar estabilizada.

### III.4- CÁLCULO DOS DADOS REOLÓGICOS

Abaixo encontram-se as deduções das equações para o cálculo de tensão de cisalhamento e taxa de deformação em viscosímetros concêntricos.

Na determinação da curva reológica de um viscosímetro de cilindros concêntricos, são necessários dados experimentais do torque, da velocidade angular do equipamento, torque e dimensões dos cilindros utilizados. Há uma relação funcional, que é expressa através de dados experimentais, entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) que é dada por:

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad \text{(III.9)}$$

Seja o viscosímetro de cilindros concêntricos, tendo o cilindro interno raio externo  $R_B$  e comprimento  $L$ , e o cilindro externo raio interno  $R_C$  (figura III.1). O cilindro interno roda com velocidade angular  $\Omega$ , sendo para isso necessário um torque externo  $T$ . Quando o fluido,

que está no espaço anular entre o cilindro e o copo, escoo em regime laminar e com velocidade angular  $\omega(r)$ , a taxa de deformação na distância  $r$  é dada por:

$$\gamma = f(\tau) = r (d\omega / dr) \quad (\text{III.10})$$

onde a velocidade angular é dada por:

$$\omega = \frac{v}{r} \quad (\text{III.11})$$

Considerando-se a geometria do reômetro, o momento de torção pode ser expresso por:

$$T = 2\pi r L r \tau \quad (\text{III.12})$$

onde  $T$  é o torque em um determinado ponto  $r$  e  $L$  é o comprimento do cilindro.

Da equação (III.12), pode-se calcular a tensão de cisalhamento na parede do cilindro, desde que se conheça o torque e as dimensões do cilindro:

$$\tau = \frac{T}{2\pi r^2 L} \quad (\text{III.13})$$

Para regime permanente, o momento é constante e pode ser calculado em qualquer ponto do espaço entre os dois cilindros. Quando calculado  $R_B$  e  $R_C$  pela aplicação da equação (III.12), obtém-se uma relação simples entre tensão de cisalhamento e raio:

$$\frac{\tau_B}{\tau_C} = \frac{R_C^2}{R_B^2} = \epsilon^2 \quad (\text{III.14})$$

Desde que  $T$  seja constante com as condições de regime permanente e aplicando logaritmo neperiano e em seguida derivando a equação acima, temos:

$$d \ln \tau = -2 d \ln r \quad (\text{III.15})$$

Das equações (III.10) e (III.15) chegamos em:

$$f(\tau) = -2 (d\omega / d \ln \tau) \quad (\text{III.16})$$

Na superfície do copo  $\tau = \tau_c$  e  $\omega = 0$ , enquanto na superfície do cilindro  $\tau = \tau_B$  e  $\omega = \Omega$ . Integrando (III.16) entre estes limites, obteremos:

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\tau_B}^{\tau_c} [f(\tau)] d \ln \tau = -\frac{1}{2} \int_{\tau_B}^{\tau_c} \left[ \frac{f(\tau)}{\tau} \right] d\tau \quad (III.17)$$

Diferenciando a equação (III.17) com respeito a  $\tau_B$ , chega-se à relação:

$$\frac{d\Omega}{d\tau_B} = \frac{1}{2\tau_B} [f(\tau_B) - f(\tau_c)] \quad (III.18)$$

À partir da série de Euler-MacLaurin, Krieger e Elrod (1952) obtiveram a seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{\Omega}{\ln \varepsilon} \left\{ 1 + \ln \varepsilon \frac{d \ln \Omega}{d \ln \tau_B} + \left[ \frac{(\ln \varepsilon)^2}{3 \Omega} \frac{d^2 \Omega}{d (\ln \tau_B)^2} \right] - \left[ \frac{(\ln \varepsilon)^4}{45 \Omega d \ln \tau_B^4} \right] + \dots \right\} \quad (III.19)$$

Plota-se um gráfico de  $\ln \Omega$  em função  $\ln \tau_B$  sendo que este último foi determinado multiplicando o torque lido no equipamento por  $1/2 \pi R_B^2 L$ . Se produzida uma curva, a diferenciação gráfica ponto a ponto ao longo desta, nos levará ao coeficiente angular  $M$  onde:

$$M = \frac{d \ln \Omega}{d \ln \tau} \quad (III.20)$$

Pode-se observar pela equação (III.19) que os termos quadrados são uma série de potência de  $\ln \varepsilon$  e, quando os viscosímetros de cilindros concêntricos são construídos com pequenos ângulos, esse valor raramente excede 0,2 e é freqüentemente menor que 0,05 (Krieger e Elrod, 1952). Segundo os mesmos autores, quando o termo  $M \ln \varepsilon$  for menor que 0,2, a taxa de deformação poderá ser calculada pela expressão:

$$\gamma = \frac{\Omega}{\ln \varepsilon} [1 + M \ln \varepsilon] \quad (III.21)$$

Já quando este se situar entre 0,2 e 1,0, a taxa de deformação poderá ser calculada por:

$$\gamma = \frac{\Omega}{\ln \varepsilon} \left[ 1 + M \ln \varepsilon + \frac{(\ln \varepsilon)^2}{3} + \frac{(\ln \varepsilon)^2}{3} \frac{dM}{d \ln \tau B} \right] \quad (\text{III.22})$$

A partir das equações acima, podemos construir a curva reológica, utilizando dados obtidos em viscosímetros de cilindros concêntricos. Pode-se verificar que, através das equações III.21 e III.22, obtem-se a curva reológica de um fluido sem que se adote, inicialmente, qualquer modelo de comportamento reológico. No cálculo da tensão de cisalhamento deste trabalho, utilizaram-se equações do manual do equipamento, que foram determinadas a partir das deduções acima citadas. O procedimento para o cálculo dos parâmetros reológicos deve seguir as seguintes etapas:

1-Com os valores de torque ( $\alpha$ ), obtidos através da leitura no equipamento a uma dada faixa de velocidade angular, pode-se convertê-lo em tensão de cisalhamento, através das equações dadas nas tabelas abaixo, as quais foram fornecidas pelo manual do equipamento. Durante o experimento, foram utilizados três equipamentos, que se diferenciavam em relação às equações que se encontram nas tabelas III.1, III.2 e III.3

2-Plotou-se um gráfico de  $\ln$  da velocidade angular, em função da tensão de cisalhamento para calcular o coeficiente angular, o qual será usado no cálculo da correção da taxa de deformação de comportamento newtoniano para não newtoniano.

3-Calcula-se a taxa de deformação para comportamento não-newtoniano através da equação III.21.

Neste trabalho, devido ao fato das leituras no equipamento terem sido feitas em ordem crescente e após decrescente das velocidades angulares, com exceção na concentração de 64,2 °Brix e faixa de temperatura entre 20,6 a 5,0 °C, calcula-se a média dos valores de tensão de cisalhamento para serem utilizadas no cálculo dos parâmetros reológicos. Foram desprezados os dados obtidos em baixas e elevadas taxas de deformação, utilizando apenas para o trabalho taxas de deformação intermediárias que se encontram em 0,3 a 15,0 rpm. Para o cálculo de taxa de deformação foi elaborado um programa computacional na linguagem Basic a fim de facilitar os cálculos.

#### III.4.1- CÁLCULO DOS PARÂMETROS DO MODELO DE CASSON

Através da regressão linear da raiz quadrada da tensão de cisalhamento em função da raiz quadrada da taxa de deformação, pode-se obter os parâmetros  $K_0$  e  $K_c$  do modelo de Casson. Isso foi feito com o auxílio do software ORIGIN, o qual além de fornecer os valores

destes parâmetros mostrava, através de parâmetros estatísticos de desvio padrão e coeficiente de correlação, o ajuste dos dados pelo modelo.

TABELA III.1- Viscosímetro 7613.		
Tensão de Cisalhamento = $Z * \text{Torque (skt)}$		
CILINDRO	Mola I (Z=0.1Pa/skt)	Mola II (Z=0.1Pa/skt)
S		
S1	5,71	56,7
S2	6,00	59,4

TABELA.III.2 Viscosímetro 7615.		
Tensão de Cisalhamento = $Z * \text{Torque (skt)}$		
CILINDRO	Mola I (Z=0.1Pa/skt)	Mola II (Z=0.1Pa/skt)
S		
S1	5,74	58,6
S2	5,96	60,8

TABELA.III.3 Viscosímetro 7578		
Tensão de Cisalhamento = $Z * \text{Torque (skt)}$		
CILINDRO	Mola I (Z=0.1Pa/skt)	Mola II (Z=0.1Pa/skt)
S		
S1	5,7	57,1
S2	5,98	60,1

#### III.4.2- CÁLCULO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS DE HERSCHEL-BULKLEY E MIZRAHI-BERK

Os modelos de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk são modelos não lineares e, para determinação de seus parâmetros, utilizou-se o software ORIGIN, no qual entrávamos com os valores de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e a função do modelo. Os resultados do modelo de Casson foram usados como valores iniciais dos parâmetros a serem determinados. O melhor ajuste dos dados ao modelo foi quando os erros referentes aos três parâmetros do modelo foram os menores possíveis (ver resultados e discussões) e, também, pela análise dos parâmetros estatísticos de qui-quadrado, soma dos quadrados dos resíduos e coeficiente de correlação.

### III.5- DETERMINAÇÃO DA TIXOTROPIA

Há vários modelos distintos para quantificar a dependência do tempo de um fluido. Neste trabalho, foi analisado o modelo empírico modificado de WELTMANN (1943) (equação I.4) devido ser um dos mais utilizados para a identificação da tixotropia de um material., o qual tem como princípio a regeneração estrutural somente durante o período de repouso.

As amostras de suco de laranja foram analisadas em temperaturas de congelamento da água, tanto para a construção da curva de histerese, como na quantificação da dependência do tempo. Estas foram deixadas em repouso no copo do reômetro por 20 minutos, antes de iniciar as medidas, propiciando o seu relaxamento e equilíbrio da sua temperatura com a do ensaio.

O estudo da variação da tensão de cisalhamento com o tempo se obtém cisalhando a amostra a uma taxa de deformação constante por 30 minutos e as leituras foram realizadas em um espaço de tempo de 1 minuto. As taxas de deformação, utilizadas nas diversas temperaturas, não foram as mesmas devido ao fato de que, quanto menor a temperatura, mais restrito é o alcance do reômetro, impossibilitando o estudo da dependência do tempo em elevadas taxas de deformação e baixas temperaturas. A partir dos dados obtidos de tensão de cisalhamento, em vários tempos a uma mesma taxa de deformação, fez-se uma regressão, de acordo com o modelo proposto por WELTMANN (1943), e obtiveram-se as constantes A1 e B1 deste modelo. Essas constantes foram calculadas através da regressão linear dos valores de tensão de cisalhamento e log do tempo. A partir dos valores A1 e B1 determinou-se uma equação que melhor ajusta esses parâmetros em função da velocidade angular, as quais serão apresentadas posteriormente.

## **IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo encontram-se os resultados dos dados reológicos e sua análise estatística. Esses dados serão apresentados e discutidos na seguinte ordem:

- 1- Parâmetros do comportamento reológico dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizihari-Berk nas diversas concentrações e temperaturas estudadas.
- 2- Efeito das diversas temperaturas sobre os parâmetros reológicos.
- 3- Efeito da concentração de sólidos solúveis sobre os parâmetros reológicos.

### **IV.1- PARÂMETROS DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS MODELOS DE CASSON, HERSCHEL-BULKLEY E MIZRAHI-BERK**

Para análise dos dados experimentais, fez-se uso dos modelos reológicos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk devido ao fato de serem relativamente simples e de fácil compreensão. Com o modelo de Casson pudemos ter uma estimativa do valor da tensão inicial para os outros modelos, os quais são caracterizados principalmente por descreverem comportamento de fluidos que possuem tensão inicial. Deve ser salientado que os valores encontrados de tensão inicial para cada modelo, são extrapolações dos dados de tensão inicial e taxa de deformação e não valores de fenômenos físicos de tensão inicial para suco de laranja os quais são obtidos por medida direta.

No cálculo dos parâmetros dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk, o número de dados utilizados em cada temperatura foi de 29. Foi utilizado este número de dados pois foram desprezadas as baixas assim como as altas taxas de deformação sendo que esta última foi desprezada devido não ser possível trabalhar com baixas temperaturas e altas velocidades de rotação. Para se ter uma mesma representatividade dos dados, utilizou-se em todas temperaturas e concentrações a mesma faixa de taxa de deformação. Para o primeiro modelo acima citado, obtido através de regressão linear, o programa ORIGIN deu os valores estatísticos de desvio padrão e coeficiente de correlação e para os dois últimos, os valores de qui-quadrado, soma dos quadrados dos resíduos e coeficiente de correlação.

O nível de significância, para os modelos de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk, em todas as análises foi de 0,05 e o número de graus de liberdade foi 26. A partir destes dados encontrou-se em tabelas estatísticas que o valor máximo de  $X^2$  é de 38,887. Acima deste valor, o dado é rejeitado e, abaixo, aceito.

#### IV.1.1- MODELO DE CASSON

Os parâmetros do modelo de Casson encontram-se nas tabelas IV.2, IV.3 e IV.4. Verifica-se que os parâmetros  $K_0$  e  $K_c$ , nas concentrações de 64,2, 60,0 e 55,0 °Brix, aumentaram com a redução da temperatura, exceto na concentração de 64,2 °Brix e temperatura de -0,5 °C, onde o valor de  $K_0$  foi inferior ao valor do mesmo parâmetro na temperatura de 5,0 °C.

Os valores dos parâmetros  $K_0$  e  $K_c$  aumentaram sensivelmente com o aumento da concentração de sólidos solúveis, mostrando o efeito da concentração sobre os parâmetros do modelo de Casson.

Observa-se pelos valores de  $K_0$  a existência da tensão inicial do suco de laranja brasileiro, principalmente em baixas temperaturas e na concentração de 64,2 °Brix, contradizendo as afirmações feitas por VITALI (1983) de que o valor deste parâmetro, nesta concentração, é praticamente inexistente, se comparado com o suco norte-americano. Os resultados de  $K_0$ , obtidos por este autor, na concentração de 65,3 °Brix e 21,2 % de polpa encontram-se na tabela IV.1. Verifica-se que os valores deste parâmetro foram superiores ao do presente trabalho, mas não significativamente diferentes, apesar do alto teor de polpa daquele suco. Pela mesma tabela verifica-se que os parâmetros do índice de consistência de Casson deste trabalho foram bem superiores aos obtido por VITALI (1983) para suco brasileiro, para todas temperaturas. Através da análise estatística realizada para este modelo, verificamos que o coeficiente de correlação varia entre 0,994 a 0,998 para sucos com concentração de 64,2 °Brix, 0,996 a 0,997 para sucos com 60,0 °Brix e na faixa de 0,995 a 0,997 para sucos com 55,0 °Brix. Os valores de desvio padrão mostram que este diminui à medida que se reduz a concentração do suco de laranja, a cada temperatura analisada, indicando o efeito da concentração de sólidos solúveis sobre esse parâmetro. Na concentração de 55,0 °Brix, os valores de desvio padrão foram todos inferiores aos das outras concentrações, exceto na temperatura de -19,4 °C, e isso pode ser devido ao congelamento da água do suco, pois nesta temperatura e concentração o suco possui aproximadamente 30% da água congelada, de acordo com o diagrama proposto por RIEDEL (1951). Na figura IV.3 pode-se observar o efeito da água congelada no suco, já que houve um grande distanciamento entre as curvas que descrevem o comportamento reológico dos dados experimentais ao modelo de Casson, nas temperaturas de -13,9 e -19,4 °C.

Através da figura IV.1, observa-se que na faixa de temperatura de 20,6 a 5,0 °C os dados experimentais não se ajustaram tão bem ao modelo, sendo que justamente nessas



temperaturas os dados no reômetro foram obtidos somente em velocidades crescentes, ao contrário dos outros ensaios onde foram realizadas leituras crescentes e decrescentes.

Suco de laranja norte-americano com 65,2 °Brix e 21.2 % de polpa.			Suco de laranja brasileiro com 64.9 °Brix e 7.3 % de polpa.		
T °C	K0 (N/m <sup>2</sup> )	Kc (N/m <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>	T °C	K0 (N/m <sup>2</sup> )	Kc (N/m <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>
-18,3	6,40	4,27	-18,5	2,98	2,80
-14,2	5,17	3,16	-14,1	1,97	2,13
-9,7	5,15	2,27	-9,3	2,22	1,64
-5,1	4,52	1,73	-5,0	2,12	1,27
-0,4	4,56	1,35	-0,7	2,03	1,02
10,2	3,96	0,87	10,1	1,77	0,65
19,7	4,25	0,57	19,9	1,61	0,46

TABELA IV.1 Parâmetros reológicos do modelo de Casson obtidos por Vitali (1983).

T (°C)	K0 (N/m <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>	Kc (N/m <sup>2</sup> *s) <sup>1/2</sup>	R	SD
20,6	2,606	0,952	0,9954	0,135
15,5	2,780	1,073	0,9942	0,170
10,0	3,039	1,311	0,9964	0,165
5,0	3,322	1,508	0,9952	0,217
-0,5	3,259	1,657	0,9980	0,152
-4,8	3,621	1,962	0,9984	0,161
-7,0	3,736	2,065	0,9983	0,174
-9,7	3,853	2,067	0,9980	0,192
-13,7	4,818	3,144	0,9983	0,266
-19,4	5,046	3,323	0,9979	0,315

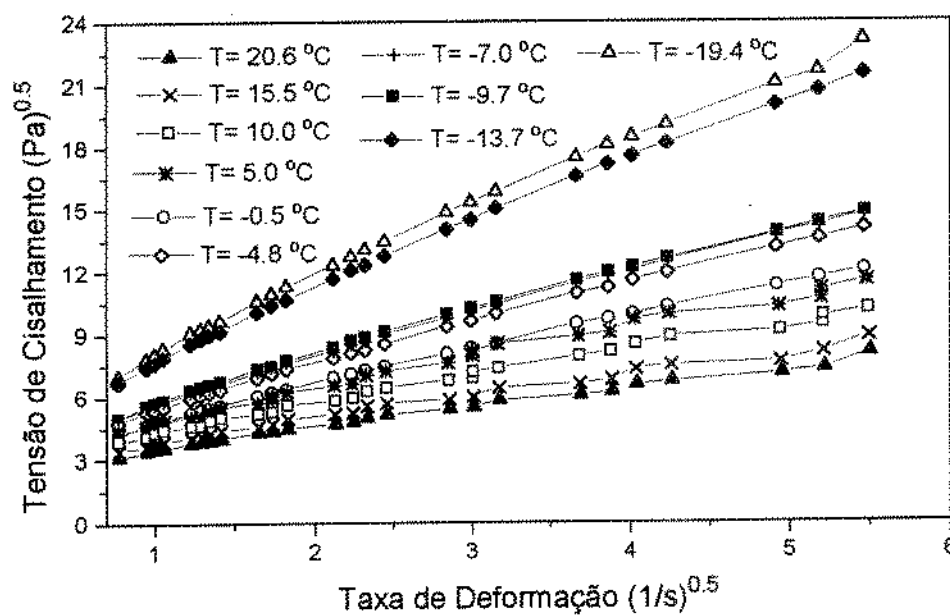


FIGURA.IV.1-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Casson na concentração de 64,2 °Brix, a diferentes temperaturas.

TABELA IV.3-Parâmetros do modelo de Casson na concentração de 60,0 °Brix.				
T (°C)	$K_0(N/m^2)^{1/2}$	$K_c (N/m^2 \cdot s)^{1/2}$	R	SD
20,0	1,670	0,766	0,9968	0,090
15,0	1,716	0,794	0,9964	0,099
9,9	1,817	0,884	0,9968	0,104
5,5	1,973	0,963	0,9964	0,119
0,5	2,077	1,033	0,9966	0,124
-4,0	2,268	1,185	0,9971	0,132
-9,2	2,603	1,436	0,9973	0,153
-14,0	2,717	1,527	0,9972	0,168
-23,0	3,617	1,660	0,9971	0,187

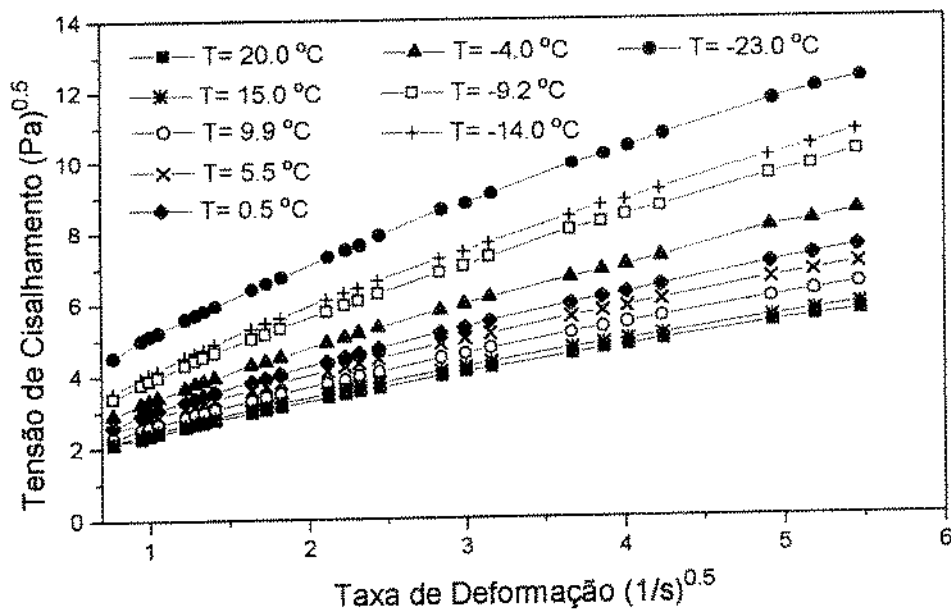


FIGURA IV.2-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Casson na concentração de 60,0 °Brix, a diferentes temperaturas.

TABELA IV.4-Parâmetros do modelo de Casson na concentração de 55,0 °Brix.				
T (°C)	K0 (N/m <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>	Kc (N/m <sup>2</sup> *s) <sup>1/2</sup>	R	SD
20,5	0,956	0,517	0,9972	0,056
15,5	0,970	0,556	0,9959	0,069
10,0	1,105	0,634	0,9962	0,076
7,0	1,433	0,683	0,9968	0,080
-0,2	1,441	0,724	0,9960	0,089
-5,2	1,704	0,828	0,9966	0,093
-13,9	1,854	1,057	0,9968	0,124
-19,4	7,858	2,659	0,9797	0,807

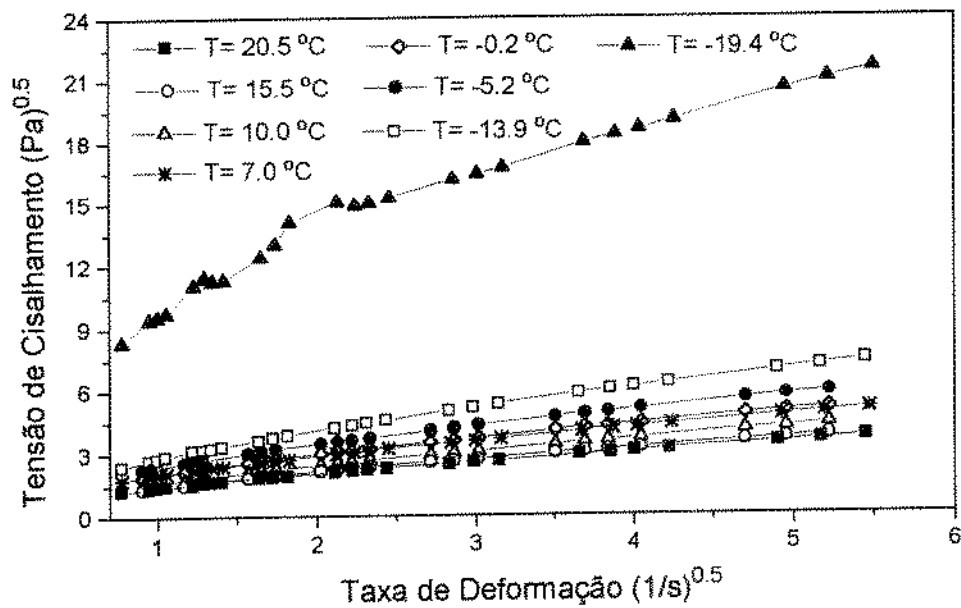


FIGURA IV.3-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Casson na concentração de 55,0 °Brix, a diferentes temperaturas.

#### IV.1.2- MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

A presença de tensão inicial do suco de laranja, na concentração de 64,2 °Brix, pode ser observada pela tabela IV.6 e figura IV.4. Nota-se que este parâmetro, assim como o índice de consistência aumentam com a redução da temperatura, mostrando a influência desta sobre estes parâmetros.

À medida que a concentração de sólidos solúveis é reduzida, pode-se verificar pelas tabelas IV.6, IV.7 e IV.8, uma diminuição dos valores de tensão inicial e na menor concentração estudada, observam-se valores bem baixos deste parâmetro, alguns bem próximos a zero e, na temperatura de -19,4 °C, encontra-se até valor negativo, mostrando claramente o efeito de se adotar um modelo com tensão inicial. Nesses casos, um modelo sem tensão inicial poderia ser melhor, porém iria quebrar o tratamento homogêneo dado a todos os casos. Deste modo coloca-se em dúvida a existência da tensão inicial nesta diluição.

Os parâmetros de índice de consistência aumentaram com o decréscimo de temperatura e aumento da concentração. O índice de comportamento do fluido, em todas as temperaturas e concentrações, foi próximo a 0,6, com exceção na concentração de 55,0 °Brix e temperatura de -19,4 °C, onde o valor deste parâmetro foi de 0,361, mostrando maior pseudoplasticidade do suco nesta temperatura e concentração.

A análise estatística dos parâmetros de Herschel-Bulkley também pode ser encontrada nas tabelas IV.6, IV.7 e IV.8. Verifica-se que os desvios referentes à tensão inicial e índice de consistência, na concentração de 64,2 °Brix, são bem superiores aos outros parâmetros nas concentrações de 55,0 e 60,0 °Brix, com exceção na concentração de 55 °Brix e temperatura de -19,4 °C, onde os desvios destes parâmetros foram bem significativos. Os desvios referentes ao comportamento do fluidos foram bem próximos de zero, em todas temperaturas e concentrações.

Os resultados de  $X^2$  mostram que, na maior concentração analisada, os valores para este parâmetro foram bem superiores às demais concentrações e, que entre as outras, não houve uma variação significativa. Na concentração de 64,2 °Brix, observa-se que este parâmetro estatístico apresenta grande oscilação em relação às temperaturas, principalmente na temperatura de -19,4 °C, já que nas outras temperaturas inferiores a 0 °C, os valores deste parâmetro apresentavam-se próximos a zero e, portanto, insignificativos. Na temperatura de -19,4 °C, o valor de  $X^2$  foi elevado se comparado com as outras temperaturas mas menor que 38,885, mostrando que os valores não diferem de modo significativo. Na concentração de 55 °Brix, os valores de  $X^2$  apresentaram todos próximos a zero, com exceção na temperatura de

-19,4 °C, onde o valor foi de 76,3728, apresentando uma grande significância e podendo dizer que nesta temperatura não houve um bom ajuste dos dados à curva. Na concentração de 60 °Brix, este parâmetro apresenta um aumento discreto à medida que se reduz a temperatura, e o valor do parâmetro na menor temperatura não foi diferenciada das outras, como aconteceu nas outras concentrações, e foi, em todas temperaturas, não significativo.

O efeito da concentração sobre os parâmetros estatísticos também pode ser verificado através do cálculo da soma dos quadrados dos resíduos e notamos que este, na menor concentração de sólidos solúveis, apresenta valores próximos a zero, com exceção na temperatura de -19,4 °C. Na concentração de 64,2 °Brix, ao contrário, os valores são bem significativos e apresentam uma grande variação em função da temperatura, atingindo elevado valor na temperatura de -19,4 °C. Através da análise na concentração de 60,0 °Brix, verificamos que a soma dos quadrados dos resíduos apresentam-se próximos a zero nas temperaturas superiores a 0,0 °C, e nas inferiores o valor apresentou-se ligeiramente significativo.

O coeficiente de correlação, em todas temperaturas e concentrações, é superior a 0,994. Das concentrações estudadas, a que obteve melhor coeficiente de correlação em todas temperaturas, foi a concentração de 60,0 °Brix.

Vários autores determinaram os valores dos parâmetros de tensão inicial e índice de consistência de Herschel-Bulkley, como MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975) para sucos de Israel, VITALI (1983) para sucos norte-americanos e brasileiro, CRANDALL et alii (1982) também para sucos norte americanos e RAO e COOLEY (1982) para concentrados de tomate. A determinação da tensão inicial pelos dois primeiros trabalhos acima citados é experimental e é realizada pela metodologia descrita por VAN WAZER (1963). Já nos dois últimos trabalhos, o parâmetro da tensão inicial foi determinando através do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Herschel-Bulkley.

Considerando o modelo de Herschel-Bulkley, os resultados deste trabalho para suco de laranja concentrado, mostram valores de índice de consistência bem superiores e o índice de comportamento inferior (tabela IV.5), quando comparados ao trabalho de CRANDALL et alii (1982) para sucos de laranja Valência (early e late), com praticamente a mesma concentração de sólidos solúveis e teor de polpa. A tensão inicial do presente trabalho foi superior ao da amostra de suco Valência (early), mas não para a Valência (late) onde o valor do parâmetro foi inferior em algumas temperaturas. Essas diferenças de valores de tensão inicial, índice de consistência e índice de comportamento são difíceis de explicar, podendo ser devido a diferenças de propriedades dos sucos em questão.

O parâmetro reológico  $\tau_{0H}$  do modelo de Herschel-Bulkley obtidos por VITALI (1983) para sucos norte americanos com concentração de 65,3 °Brix e 21,2% de polpa foi superior em relação ao presente trabalho (Tabela IV.5), na concentração de 64,2 °Brix e conteúdo de polpa de 10%. Os altos valores deste parâmetro estão relacionados com o elevado teor de polpa, já que esta tem a tendência de aumentar a interação entre as partículas e como consequência, o aumento da viscosidade. Deste modo, o fluido adquire comportamento de sólido devido à formação da estrutura tridimensional, necessitando de tensão inicial para destruir esta estrutura e fazer com que o produto escoe. Assim, quanto maior o conteúdo de polpa, maior deverá ser a tensão que deverá ser aplicada para iniciar o escoamento. O índice de consistência e comportamento, também são afetados com o aumento do teor de polpa. Os resultados de índice de consistência deste trabalho (tabela IV.6) quando comparados com os de VITALI (1983) para suco norte americano mostram que o parâmetro deste trabalho foi maior nas maiores temperaturas e nas menores temperaturas, o parâmetro KH encontrado por VITALI (1983) foi maior, a partir da temperatura de -9,7 °C. Quando comparados os resultados da tabela IV.6 com os obtidos por VITALI (1983) para suco brasileiro observa-se que, de modo geral, os valores de índice de consistência deste trabalho foram maiores, com exceção nas temperaturas próximas a -10,0 e -19,0 °C.

Para sucos brasileiros com 64,8 °Brix e 11,1 % de polpa, os valores dos parâmetros reológicos  $\tau_{0H}$  e KH, obtidos pelo mesmo autor, foram totalmente diferentes, sendo bem inferiores aos obtidos neste trabalho, na concentração de 64,2 °Brix e 10% de polpa. Através destes dados, VITALI (1983) colocou em dúvida a existência da  $\tau_{0H}$  para sucos brasileiros, o que não acontece neste caso. Isso mostra que houve, talvez, uma variação físico-química do suco brasileiro no decorrer dos anos.

TABELA IV.5 - Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley obtidos por vários autores.

Amostra	T (°C)	Conc.(°Brix)	Polpa (%)	$\tau_{0H}$ (N/m <sup>2</sup> )	KH (N/m <sup>2</sup> *s <sup>n</sup> )	nH
Laranja	24,6	65,3	21,2	9,17	1,54	0,75
Valência1	19,7	65,3	21,2	10,85	3,76	0,69
	10,2	65,3	21,2	9,61	5,84	0,71
	-0,4	65,3	21,2	15,65	11,62	0,72
	-5,1	65,3	21,2	16,97	16,06	0,72
	-9,7	65,3	21,2	14,07	31,02	0,67
	-14,2	65,3	21,2	17,39	45,32	0,69
	-18,3	65,3	21,2	23,77	85,93	0,64
	Laranja	29,7	64,8	11,1	-0,63	2,14
Pera2	20,0	64,8	11,1	-1,92	3,20	0,71
	10,3	64,8	11,1	-0,14	5,59	0,70
	-0,5	64,8	11,1	1,53	10,86	0,70
	-4,8	64,8	11,1	-6,07	18,30	0,66
	-9,8	64,8	11,1	-1,87	24,87	0,68
	-14,4	64,8	11,1	1,44	33,79	0,71
	-18,5	64,8	11,1	3,66	56,02	0,69
	Laranja	25,0	65,0	8,08	1,504	0,115
Valência3	15,0	65,0	8,08	1,88	0,194	0,823
	0,0	65,0	8,08	4,34	0,362	0,856
	-10,0	65,0	8,08	7,52	0,887	0,810
	Laranja	25,0	65,0	9,33	2,440	0,164
Valência4	15,0	65,0	9,33	3,384	0,263	0,824
	0,0	65,0	9,33	6,20	0,477	0,882
	-10,0	65,0	9,33	15,04	0,766	0,922

- 1- VITALI (1983) com suco norte-americano;  
 2- VITALI (1983) com suco brasileiro;  
 3- CRANDALL et alii (1982) com suco Valência Early;  
 4- CRANDALL et alii (1982) com suco Valência Late;



TABELA IV.6- Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 64,2 °Brix.

T (°C)	$\tau_{0H}(N/m^2)$	KH (N/m <sup>2</sup> *s <sup>n</sup> )	nH	Erro $\tau_{0H}$	Erro KH	Erro nH	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
20,6	6,458	5,789	0,650	1,435	1,001	0,046	2,564	66,666	0,9948
15,5	6,873	7,377	0,642	1,944	1,370	0,049	4,511	117,30	0,9940
10,0	7,331	10,567	0,639	1,926	1,363	0,034	4,369	113,60	0,9971
5,0	7,189	14,570	0,622	2,923	2,113	0,038	9,192	239,00	0,9963
-0,5	8,185	14,597	0,659	0,573	0,397	0,007	0,428	11,129	0,9998
-4,8	10,693	18,766	0,677	0,546	0,371	0,005	0,422	10,967	0,9999
-7,0	10,707	20,939	0,673	0,463	0,316	0,004	0,298	7,745	0,9999
-9,7	10,587	22,223	0,659	0,520	0,360	0,004	0,353	9,172	0,9999
-13,7	15,567	43,381	0,687	0,735	0,494	0,003	0,803	20,876	0,9999
-19,4	16,882	48,263	0,687	4,207	2,828	0,01	26,276	683,18	0,9994

TABELA IV.7- Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 60,0 °Brix.

T(°C)	$\tau_{0H}(N/m^2)$	$KH(N/m^2 \cdot s^n)$	nH	Erro $\tau_{0H}$	Erro KH	Erro nH	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
20,0	1,395	4,067	0,599	0,065	0,048	0,0030	0,0040	0,104	0,9999
15,0	1,261	4,505	0,589	0,068	0,051	0,0029	0,0042	0,111	0,9999
9,9	1,567	5,131	0,606	0,056	0,041	0,0021	0,0031	0,080	0,9999
5,5	1,698	6,195	0,601	0,102	0,075	0,0031	0,0100	0,260	0,9999
0,5	1,954	6,917	0,607	0,103	0,076	0,0029	0,0106	0,277	0,9999
-4,0	2,866	8,161	0,632	0,335	0,240	0,0078	0,1268	3,297	0,9998
-9,2	3,727	11,335	0,641	0,394	0,279	0,0065	0,1842	4,790	0,9998
-14,0	3,896	12,715	0,641	0,348	0,247	0,0051	0,1439	3,741	0,9999
-23,0	6,893	18,773	0,603	0,583	0,430	0,0059	0,3309	8,604	0,9999

TABELA IV.8-Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 55,0 °Brix.

T(°C)	$\tau_{0H}(N/m^2)$	$KH(N/m^2*s^n)$	nH	Erro $\tau_{0H}$	Erro KH	Erro nH	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
20,5	0,562	1,456	0,646	0,0617	0,0436	0,0080	0,0046	0,120	0,9998
15,5	0,186	1,857	0,612	0,1007	0,0713	0,0100	0,0064	0,141	0,9998
10,0	0,259	2,393	0,614	0,1098	0,0770	0,0085	0,0077	0,170	0,9998
7,0	1,049	3,078	0,608	0,0794	0,0580	0,0049	0,0062	0,163	0,9999
-0,2	0,545	3,593	0,590	0,1363	0,0988	0,0071	0,0104	0,229	0,9999
-5,2	1,046	4,668	0,596	0,0999	0,0720	0,0040	0,0058	0,127	0,9999
-13,9	1,312	6,405	0,626	0,1043	0,0754	0,0030	0,0119	0,310	0,9999
-19,4	-54,906	87,13	0,481	16,798	13,918	0,0380	76,372	1985,6	0,9975

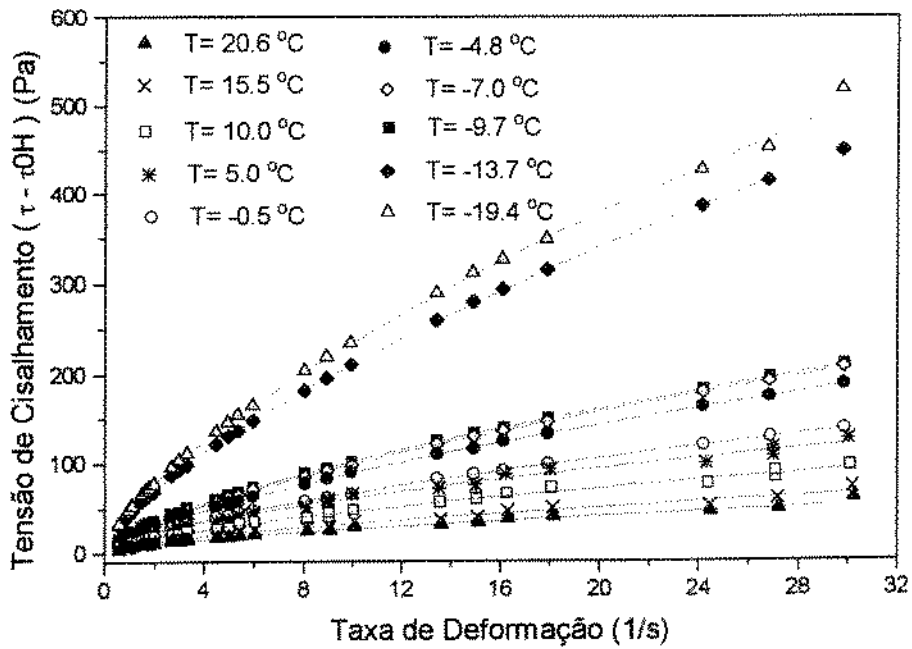


FIGURA IV.4-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 64,2°Brix, a diferentes temperaturas.

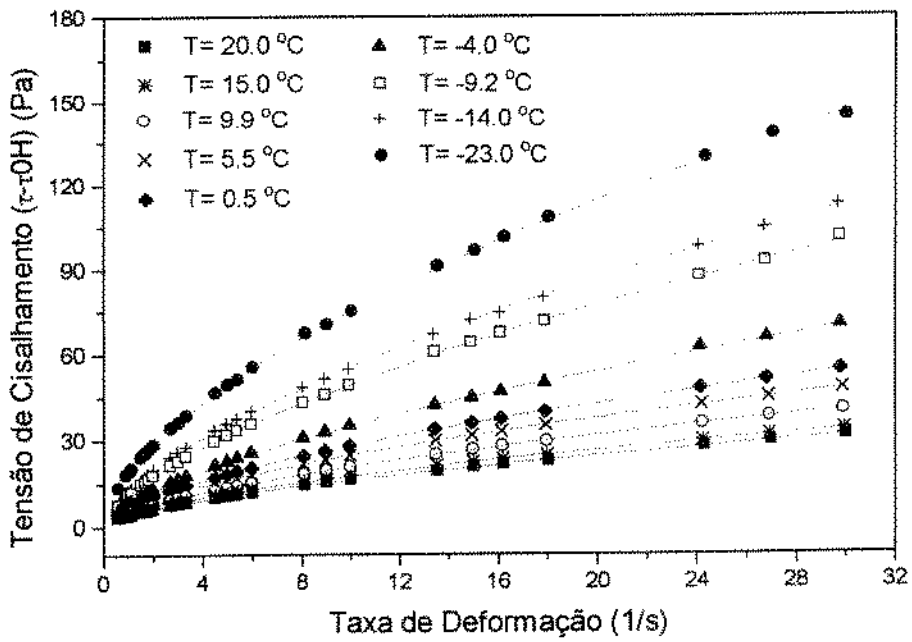


FIGURA IV.5-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 60,0°Brix, a diferentes temperaturas.

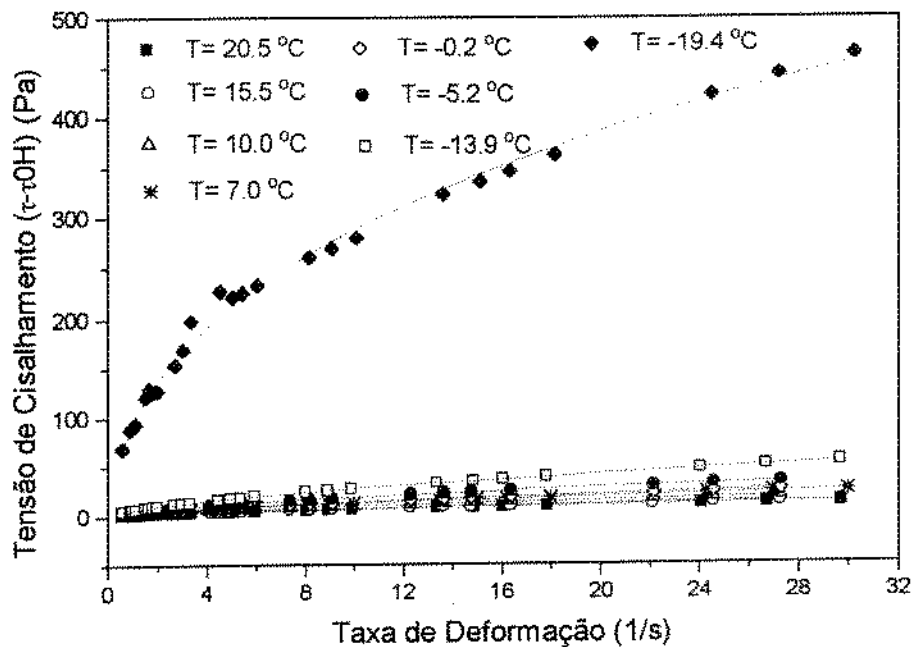


FIGURA IV.6-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 55,0 °Brix, a diferentes temperaturas.

#### IV.1.3- MODELO DE MIZRAHI-BERK

Os valores de  $K_{0M}$ ,  $K_M$  e  $n_M$ , bem como a análise estatística da equação de Mizrahi-Berk, nas diversas temperaturas e concentrações, pode ser verificada pelas tabelas IV.10, IV.11 e IV.12.

O parâmetro  $K_{0M}$ , que elevado ao quadrado é a tensão inicial necessária para o produto escoar, apresentou os maiores valores na maior concentração utilizada. Pode ser verificado pela tabela IV.10 que a temperatura tem um ligeiro efeito sobre este parâmetro. Na menor concentração, em todas temperaturas, o valor deste parâmetro foi próximo de zero, sendo negativo na temperatura de  $-19,4$  °C. Na concentração de  $60,0$  °Brix, os valores foram próximos a zero até a temperatura de  $-4,0$  °C. Esses baixos valores de  $K_{0M}$  colocam em dúvida a existência da tensão inicial nestas concentrações. MIZHARI-BERK (1971) mostrou que altas temperaturas tem somente um ligeiro efeito sobre  $K_{0M}$  e que o aumento do conteúdo de polpa e de pectina no soro contribuem para o aumento deste parâmetro. Através da tabela IV.9 pode-se verificar que é complicado comparar os dados desse autor com os do presente trabalho, pois os seus dados foram obtidos em outras temperaturas, diferentes

concentrações, diferentes conteúdos de polpa e de pectina no soro. Portanto pode-se considerar que o material era diferente. Os valores do parâmetro de KOM, obtidos por MIZRAHI & FIRSTENBERG (tabela IV.9) mostram que estes aumentam com o conteúdo de polpa e comparando os resultados deste trabalho nas tabelas IV.10 e IV.11 com os deles na tabela IV.9, observa-se valores maiores de KOM que os obtidos neste trabalho, a 9 % de polpa. Isso pode ser devido ao fato de que a variedade de laranja utilizada por esses autores (Shamuti) ser rica em pectina. Os resultados do presente trabalho quando comparados com os de VITALI (1983) para suco norte-americano com 21.2% de polpa, mostram valores de KOM bem próximos (ver tabelas IV.9 e IV.10). Uma possível explicação está no fato de que o soro do suco norte-americano (segundo VITALI, 1983) ser praticamente newtoniano indicando que a pectina foi degradada por adição de enzimas resultando na diminuição da viscosidade do suco. Os valores obtidos pelo autor para suco brasileiro (tabela IV.9) foram totalmente diferentes dos reportados neste trabalho. Outro parâmetro fortemente afetado pelo aumento da concentração e peso molecular da pectina solúvel é o índice de consistência (MIZRAHI-BERK, 1971), ou seja, aumentando a concentração e o conteúdo de pectina no soro, o índice de consistência aumenta. Este mesmo autor concluiu que este parâmetro é o mais influenciado pela temperatura. MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975) mostraram que o KM aumenta com o aumento do conteúdo de polpa. Os dados de KM obtidos por VITALI (1983), para suco norte-americano com 21.2% de polpa, quando comparados aos obtidos neste trabalho, foram superiores a partir da temperatura de -9,7 °C. Os valores de KM obtidos por VITALI (1983) para suco brasileiro foram maiores que os aqui encontrados para suco de laranja concentrado. Os resultados de KM deste trabalho, na concentração de 60,0 °Brix, foram bem superiores aos da tabela IV.9 podendo este fato estar relacionado com o efeito da pectina.

Os valores de KM deste trabalho aumentaram com o aumento de concentração de sólidos solúveis em todas as concentrações analisadas e apresentaram valores crescentes com a redução da temperatura, com exceção da 55,0 °Brix e temperatura de -19,4 °C, onde este parâmetro foi superior àquele da concentração de 64,2 °Brix, na mesma temperatura.

O índice de comportamento do fluido, (nM), mostrou-se praticamente constante e próximo de 0,3, em todas as concentrações e temperaturas. Resultados semelhantes foram obtidos por RAO & COOLEY (1982) com concentrados de tomate na faixa de 6-36% de sólidos totais. VITALI (1983) obteve valores de índice de comportamento para sucos brasileiros próximos de 0.3 e para suco norte americano houve pequenas oscilações atingindo valor máximo de 0.4 (tabela IV.9). Estes resultados estão de acordo com o modelo de Mizrahi-Berk, o qual foi desenvolvido para suspensões em meio pseudoplástico, com nM menor que 0,5 e, ao atingir o valor máximo o modelo de Mizrahi-Berk reduz-se ao modelo de

Casson. Segundo MIZRAHI-BERK (1971), o aumento da concentração de sólidos solúveis e peso molecular da pectina solúvel no soro resulta na diminuição do índice de comportamento e a temperatura praticamente não influencia este parâmetro. Pode-se verificar pela tabela IV.9 que o valor encontrado para o índice de comportamento para Shamuti 3 esteve próximo de 0,3, com exceção da amostra de 65,0 °Brix; justamente onde o conteúdo de pectina do soro é menor. Os valores de nM obtidos por MIZHARI & FIRSTENBERG (1975) são maiores do que o do presente trabalho. Esses elevados valores são devido à elevada viscosidade relativa do soro, já que não houve variação da concentração de sólidos solúveis. Através destes resultados esses autores mostraram que o índice de consistência não varia com o conteúdo de polpa. Daí pode-se explicar a pequena variação dos dados em relação aos de VITALI (1983) para suco de laranja norte-americano. Pelas tabelas IV.10, IV.11 e IV.12 observa-se que não há praticamente nenhum efeito da temperatura sobre o índice de comportamento.

Analisando os resultados estatísticos para o modelo de Mizhari-Berk, verifica-se que os desvios dos parâmetros deste modelo são bem próximos de zero em todas temperaturas e concentrações, exceto na concentração de 55,0 °Brix e temperatura de -19,4 °C, onde os valores dos desvios K0M e KM foram significativos.

Os valores de  $X^2$ , em todas temperaturas e concentrações foram próximos a zero mostrando que não houve variação significativa entre os dados. O mesmo aconteceu com os valores referentes à soma dos quadrados dos resíduos, mostrando que não houve uma grande variação dos pontos experimentais ao ajuste da curva. O coeficiente de correlação foi elevado para todas concentrações e temperaturas analisadas, variando de 0,9961 a 0,9999.

Pelas figuras IV.7, IV.8 e IV.9 pode-se verificar o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Mizrzi-Berk. Na figura IV.9 observa-se a influência da água congelada sobre o comportamento reológico do suco de laranja, pois na temperatura de -19,4 °C o suco possui 30% de água congelada (RIEDEL, 1951).

TABELA IV.9- Parâmetros do modelo de Mizrahi-Berk obtido por vários autores.						
Amostra	T (°C)	Conc.(°Brix)	Polpa (%)	KOM(N/m <sup>2</sup> ) <sup>1,2</sup>	KM(m <sup>2</sup> *s <sup>n</sup> ) <sup>1/2</sup>	nM
Laranja Valência 1	24,6	65,3	21,2	1,62	0,93	0,41
	19,7	65,3	21,2	1,74	1,51	0,37
	10,2	65,3	21,2	1,61	1,94	0,38
	-0,4	65,3	21,2	2,25	2,64	0,39
	-5,1	65,3	21,2	2,59	2,99	0,40
	-9,7	65,3	21,2	2,05	4,59	0,36
	-14,2	65,3	21,2	2,36	5,52	0,38
	-18,3	65,3	21,2	3,00	7,48	0,35
Laranja Pera 2	29,7	64,8	11,1	-0,70	1,20	0,37
	20,0	64,8	11,1	-0,28	1,85	0,35
	10,3	64,8	11,1	-0,06	2,39	0,35
	-0,5	64,8	11,1	0,21	3,23	0,35
	-4,8	64,8	11,1	-1,18	4,83	0,32
	-9,8	64,8	11,1	-0,34	5,16	0,34
	-14,4	64,8	11,1	0,21	5,71	0,36
	-18,5	64,8	11,1	0,55	7,17	0,35
Laranja Shamuti 3	30,0	60,0	1,50	0,1796	0,149	0,418
	30,0	60,0	4,0	0,607	0,161	0,418
	30,0	60,0	7,0	1,460	0,176	0,418
	30,0	60,0	9,0	2,053	0,218	0,418
	30,0	60,0	11,0	2,179	0,220	0,418
Laranja Shamuti 4	30,0	59,0	10,8	2,466	0,45	0,302
	30,0	65,0	6,4	1,549	0,26	0,4
	30,0	60,0	7,0	1,644	0,38	0,306
1- VITALI (1983), com suco norte-americano;						
2- VITALI (1983), com suco brasileiro;						
3- MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975);						
4- MIZRAHI & BERK (1972)						



TABELA IV.10-Parâmetros do modelo de Mizhari-Berk na concentração de 64,2 °Brix.

T(°C)	$K_{OM}(N/m^2)^{1/2}$	$KM(N/m^2 * s^n)^{1/2}$	nM	Erro KOM	Erro KM	Erro nM	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
20,6	1,870	1,597	0,379	0,2598	0,2322	0,0314	0,0126	0,327	0,9969
15,5	1,861	1,882	0,370	0,3499	0,3147	0,0357	0,0207	0,539	0,9961
10,0	2,096	2,136	0,386	0,2928	0,2608	0,0267	0,0169	0,441	0,9978
5,0	1,963	2,709	0,365	0,4149	0,3747	0,0294	0,0277	0,720	0,9973
0,5	1,862	2,889	0,371	0,0951	0,0856	0,0063	0,0015	0,040	0,9998
-4,8	2,176	3,231	0,383	0,0808	0,0723	0,0048	0,0012	0,032	0,9999
-7,0	2,146	3,464	0,379	0,0645	0,0578	0,0036	0,0007	0,020	0,9999
-9,7	2,053	3,655	0,368	0,0894	0,0807	0,0047	0,0013	0,034	0,9999
-13,7	2,387	5,284	0,379	0,0840	0,0753	0,0031	0,0013	0,034	0,9999
-19,4	2,287	5,757	0,372	0,2813	0,2532	0,0094	0,0137	0,356	0,9997

TABELA IV.11-Parâmetros do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 60,0 °Brix.

T(°C)	$K_{OM}(N/m^2)^{1/2}$	$KM(N/m^2 \cdot s^n)^{1/2}$	nM	Erro KOM	Erro KM	Erro nM	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
20,0	0,733	1,602	0,333	0,0321	0,0296	0,0037	0,0001	0,0030	0,9999
15,0	0,642	1,757	0,322	0,0244	0,0226	0,0025	6E-5	0,0015	0,9999
9,9	0,727	1,858	0,332	0,0196	0,0180	0,0019	4E-5	0,0011	0,9999
5,5	0,690	2,113	0,324	0,0320	0,0296	0,0028	0,0001	0,0027	0,9999
0,5	0,762	2,210	0,328	0,0360	0,0332	0,0030	0,0001	0,0036	0,9999
-4,0	0,933	2,375	0,342	0,0682	0,0625	0,0054	0,0005	0,0152	0,9999
-9,2	1,091	2,781	0,349	0,0674	0,0615	0,0046	0,0006	0,0160	0,9999
-14,0	1,007	3,051	0,342	0,0626	0,0573	0,0038	0,0005	0,0128	0,9999
-23,0	1,740	3,330	0,342	0,0914	0,0836	0,0051	0,001	0,0273	0,9999

TABELA IV.12- Parâmetros do modelo de Mizhari-Berk na concentração de 55,0 °Brix.

T(°C)	$K_{OM}(N/m^3)^{1/2}$	$K_M(N/m^2 \cdot s^n)^{1/2}$	nM	Erto KOM	Erto KM	Erto nM	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
20,5	0,425	0,989	0,351	0,0502	0,0458	0,0097	0,0003	0,009	0,9997
15,5	0,076	1,345	0,305	0,0827	0,0761	0,0108	0,0003	0,007	0,9997
10,0	0,141	1,481	0,312	0,0811	0,0744	0,0097	0,0003	0,008	0,9997
7,0	0,599	1,428	0,333	0,0402	0,0369	0,0052	0,0001	0,004	0,9999
-0,2	0,269	1,758	0,304	0,0717	0,0660	0,0072	0,0002	0,005	0,9998
-5,2	0,514	1,871	0,318	0,0329	0,0300	0,0031	7E -5	0,001	0,9999
-13,9	0,566	2,208	0,333	0,0382	0,0351	0,0032	0,0001	0,004	0,9999
-19,4	-16,368	31,735	0,108	8,0828	8,1452	0,0283	0,0932	2,423	0,9972

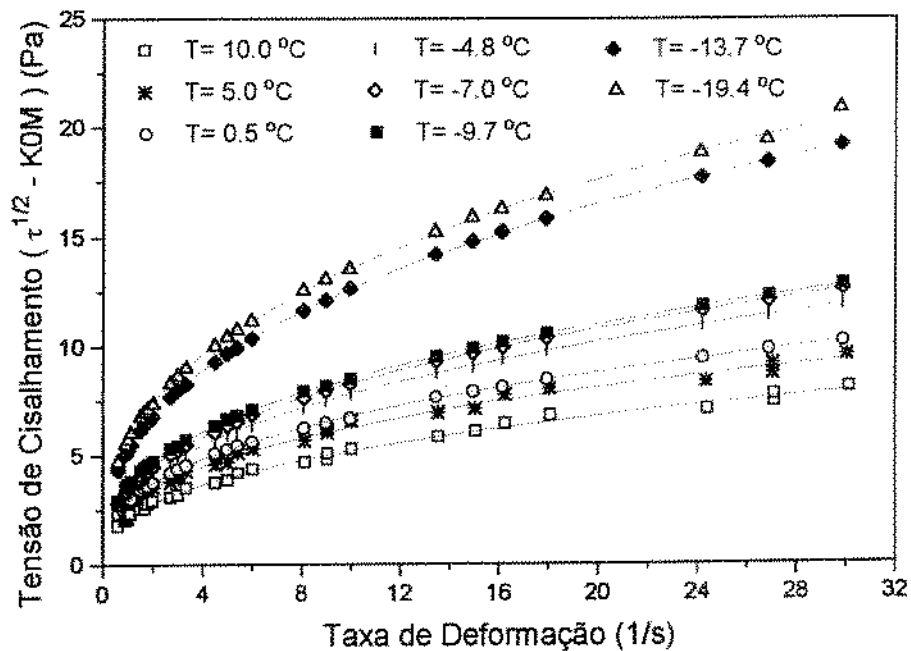


FIGURA IV.7-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 64,2 °Brix, a diferentes temperaturas.

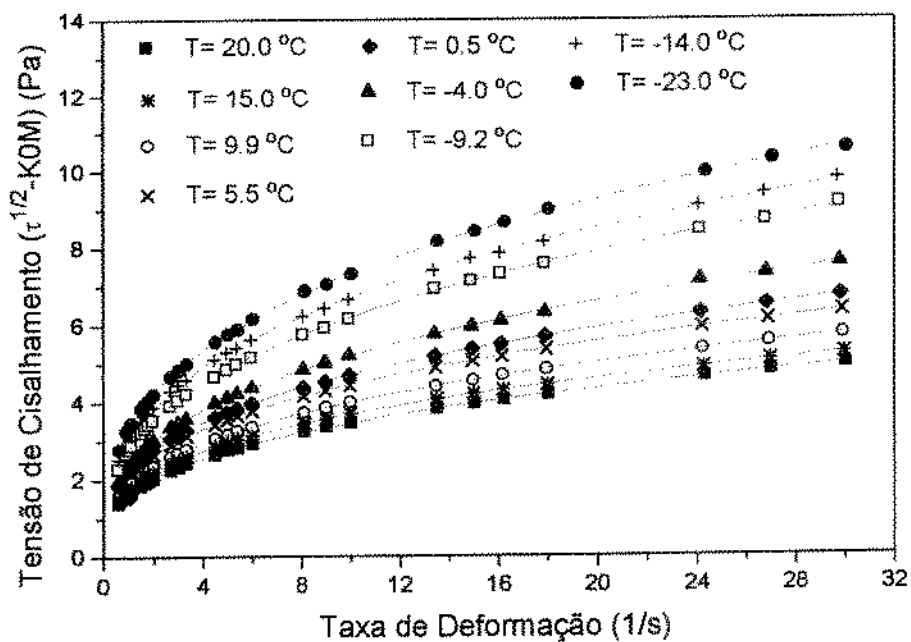


FIGURA IV.8-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 60,0 °Brix, a diferentes temperaturas.

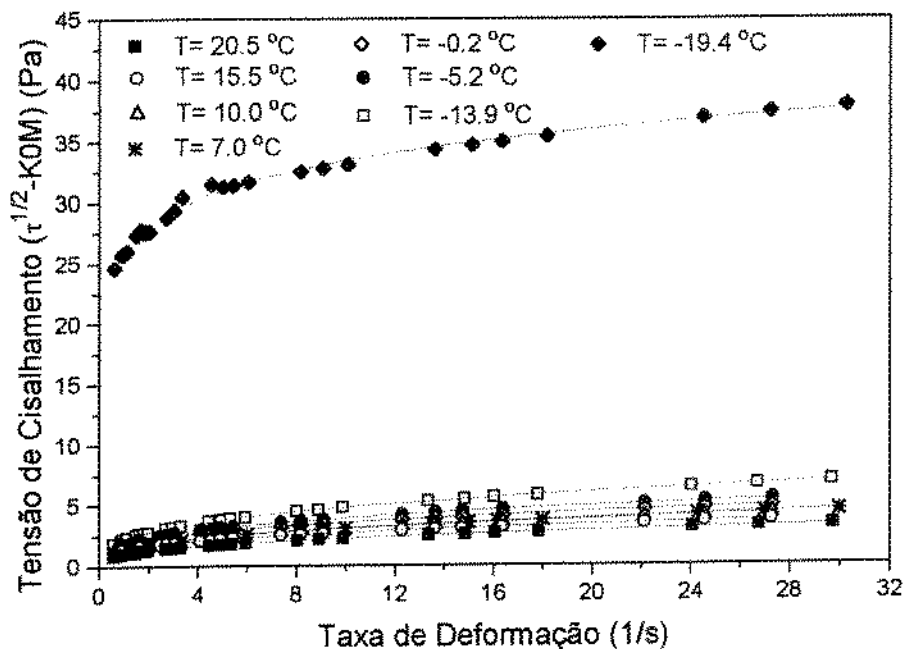


FIGURA IV.9-Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 55,0 °Brix, a diferentes temperaturas.

## IV.2- EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE OS PARÂMETROS REOLÓGICOS

O efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk foi ajustado através do software ORIGIN. Nos modelos de Herschel-Bulkley e Mizhari-Berk a temperatura praticamente não afetou o índice de comportamento desses modelos reológicos, mantendo-se praticamente constante.

### IV.2.1- MODELO DE CASSON

A partir dos valores de  $K_0$  e  $K_c$ , encontrou-se uma relação que melhor representasse o efeito da temperatura sobre esses parâmetros. Para o primeiro e último parâmetro encontrou-se, respectivamente, as equações tipo exponencial e parabólica como sendo as que melhor ajustam esses parâmetros em função da temperatura:

$$K_0 = \text{EXP}(P_1 \cdot (P_2^T)) \quad (\text{IV.23})$$

$$K_c = P_1 \cdot T^2 + P_2 \cdot T + P_3 \quad (\text{IV.24})$$

Os valores dos parâmetros  $K_0$  e  $K_c$  estão nas tabelas IV.13, IV.14 e IV.15, assim como sua análise estatística. Na tabela IV.14 o ajuste dos valores de  $K_0$  em função da temperatura foram determinados sem a temperatura de  $-19,4\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os desvios referentes aos valores de  $P_1$  e  $P_2$  do parâmetro  $K_0$  (tabelas IV.13 e IV.14) e  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  para o parâmetro  $K_c$  (tabela IV.15) foram insignificantes. A análise estatística do  $X^2$  mostram valores próximos a zero em ambos parâmetros, ou seja, os valores apresentados são pouco significativos já que para as concentrações de 55.0 (8 pontos), 55.0 (7 pontos), 60.0 e 64,2  $^\circ\text{Brix}$ , o valor máximo de qui-quadrado aceitável para  $K_0$  é de 12,592, 11,07, 14,067 e 15.507 e para  $K_c$  é de 11,07, 9,488, 12,592 e 14,067, respectivamente, mostrando assim um bom ajuste da curva com as equações propostas. Esses valores críticos de  $X^2$  foram calculados com nível de significância de 0,05 e o número de graus de liberdade variou de acordo com a concentração.

Os valores de soma dos quadrados dos resíduos, em relação ao parâmetro  $K_0$  e  $K_c$  mostraram uma pequena oscilação em função da concentração, podendo também ser considerados insignificantes.

Pelas figuras IV.10, IV.11, IV.12, IV.12.A, IV.13, IV.14 e IV.15 pode-se observar o efeito da temperatura sobre os parâmetros  $K_0$  e  $K_c$  pois houve uma grande variação dos parâmetros com o aumento da temperatura.

Foi retirado, tanto para o parâmetro  $K_0$  como para o  $K_c$ , o dado referente a temperatura de  $-19,4\text{ }^\circ\text{C}$  e concentração de 55,0  $^\circ\text{Brix}$  a fim de se encontrar a equação que melhor ajuste esses parâmetros em função da temperatura, pois como já visto anteriormente, o teor de água congelada interfere no comportamento reológico e daí o grande aumento dos parâmetros nesta temperatura já nesta temperatura o suco possui 30% de água congelada (RIEDEL, 1951). O parâmetro  $K_0$ , sem a temperatura de  $-19,4\text{ }^\circ\text{C}$ , ajustou-se melhor com a equação tipo reta (figura IV.12) e com a temperatura de  $-19,4\text{ }^\circ\text{C}$ , o melhor ajuste se deu com equação tipo exponencial (figura IV.12.A). Já com o parâmetro  $K_c$  não houve variação do tipo de equação que melhor ajustasse esse parâmetro em função da temperatura, ou seja, com ou sem a temperatura de  $-19,4\text{ }^\circ\text{C}$  a melhor equação que ajustou esses pontos foi do tipo parabólica e os valores de desvio de  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $X^2$  e SSR foram ligeiramente menores e o coeficiente de correlação maior (tabela IV.15) com a retirada do parâmetro  $K_c$  na temperatura de  $-19,4\text{ }^\circ\text{C}$ .

TABELA IV.13 - Parâmetros da equação  $K_0 = \text{EXP}(P_1 * (P_2^T))$  e análise estatística.

CONC. (°BRIX)	P1	P2	DESvio P1	DESvio P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0 (8 PONTOS)	0,0624	0,8351	0,054	0,0435	0,1157	0,694	0,9907
60,0	0,7561	0,9781	0,008	0,0007	0,0025	0,018	0,9971
64,2	1,2368	0,9863	0,020	0,0013	0,0415	0,332	0,9711

TABELA IV.14 - Parâmetros da equação  $K_0 = P_1 + P_2 * T$  e análise estatística.

CONC. (°BRIX)	P1	P2	DESvio P1	DESvio P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0 (7 PONTOS)	1,4895	-0,0285	0,040	0,0033	0,0095	0,047	0,9679

TABELA IV.15 - Parâmetros da equação  $K_c = P_1 * T^2 + P_2 * T + P_3$  e análise estatística.

CONC. (°BRIX)	P1	P2	P3	DESvio P1	DESvio P2	DESvio P3	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0 (7 PONTOS)	2,85E -4	-0,0167	0,7533	9,56E -5	0,0011	0,0162	0,0008	0,0034	0,9915
55,0 (8 PONTOS)	0,0020	-0,0407	0,6661	8,37E -4	0,0095	0,1932	0,1253	0,6265	0,9064
60,0	1,64E -4	-0,0227	1,1118	1,29E -4	0,0016	0,0317	0,0044	0,0264	0,9848
64,2	0,0014	-0,0606	1,6648	4,55E -4	0,0053	0,0948	0,0415	0,2908	0,9745

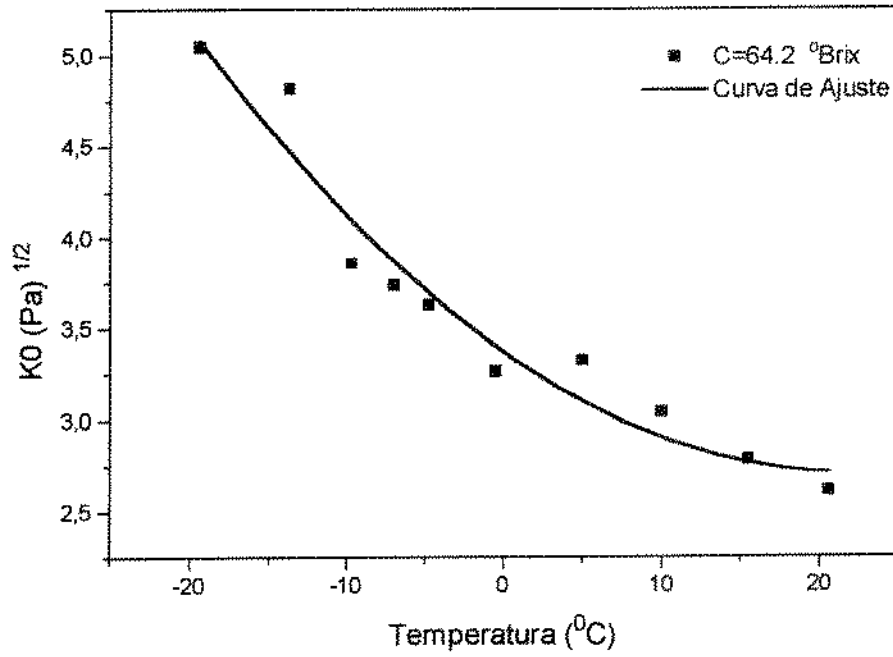


FIGURA IV.10 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_0$  do modelo Casson na concentração de 64,2 °Brix.

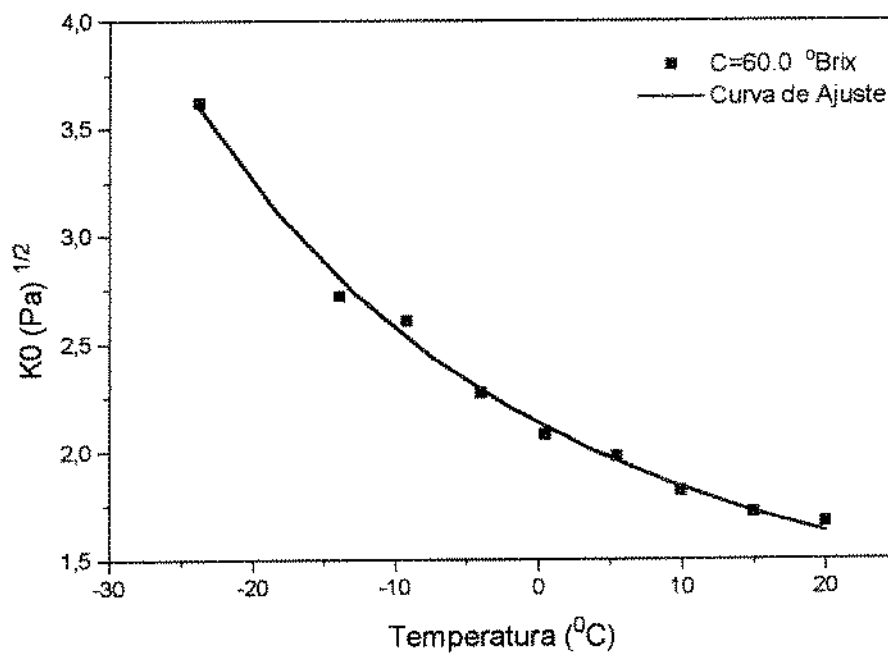


FIGURA IV.11 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_0$  do modelo Casson na concentração de 60,0 °Brix.



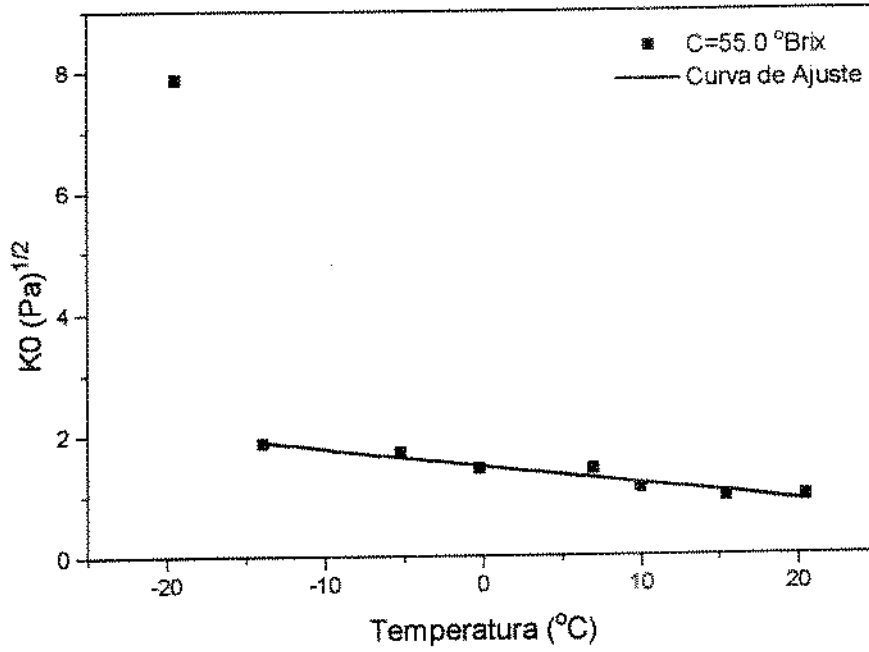


FIGURA IV.12 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_0$  do modelo Casson na concentração de 55,0 °Brix.

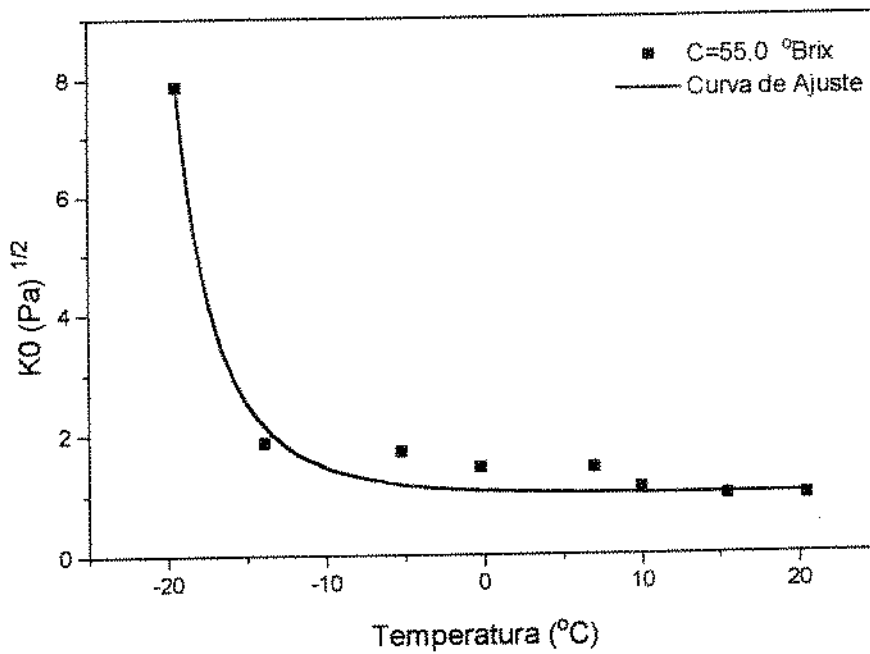


FIGURA IV.12.A - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_0$  do modelo Casson na concentração de 55,0 °Brix, com a temperatura de -19.4 °C.

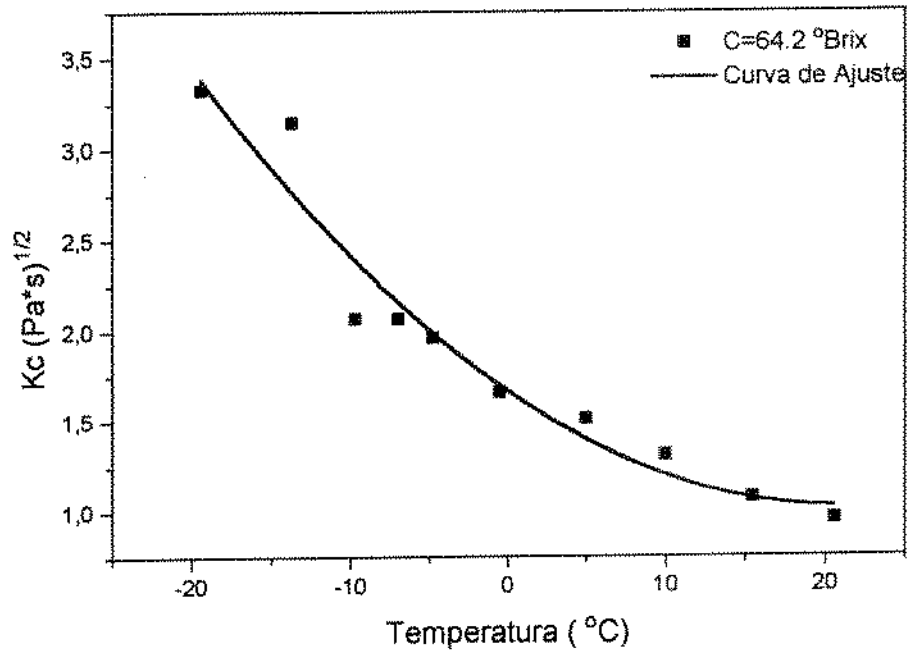


FIGURA IV.13 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_c$  do modelo Casson na concentração de 64,2 °Brix.

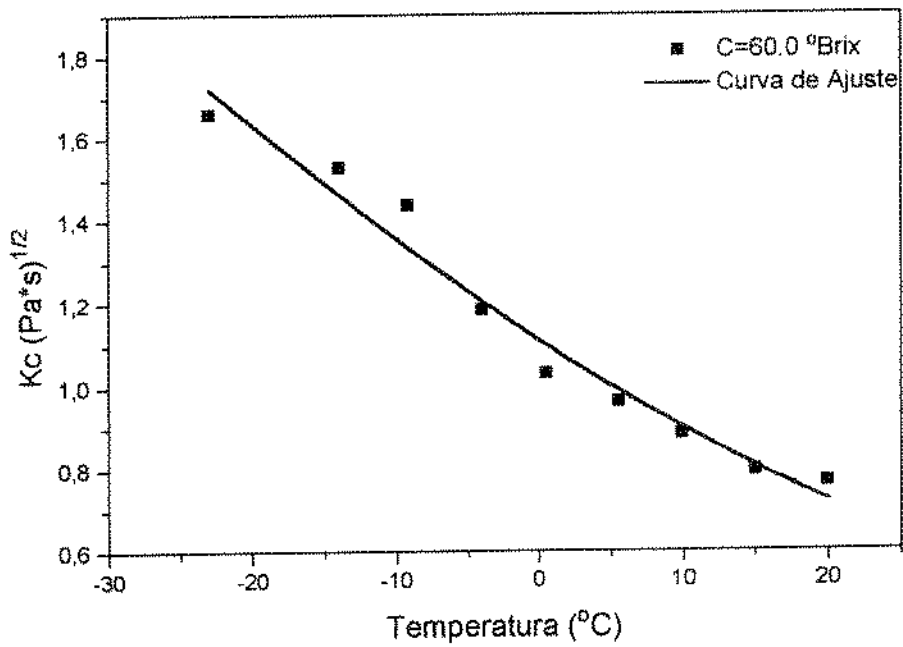


FIGURA IV.14 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_c$  do modelo de Casson na concentração de 60,0 °Brix.

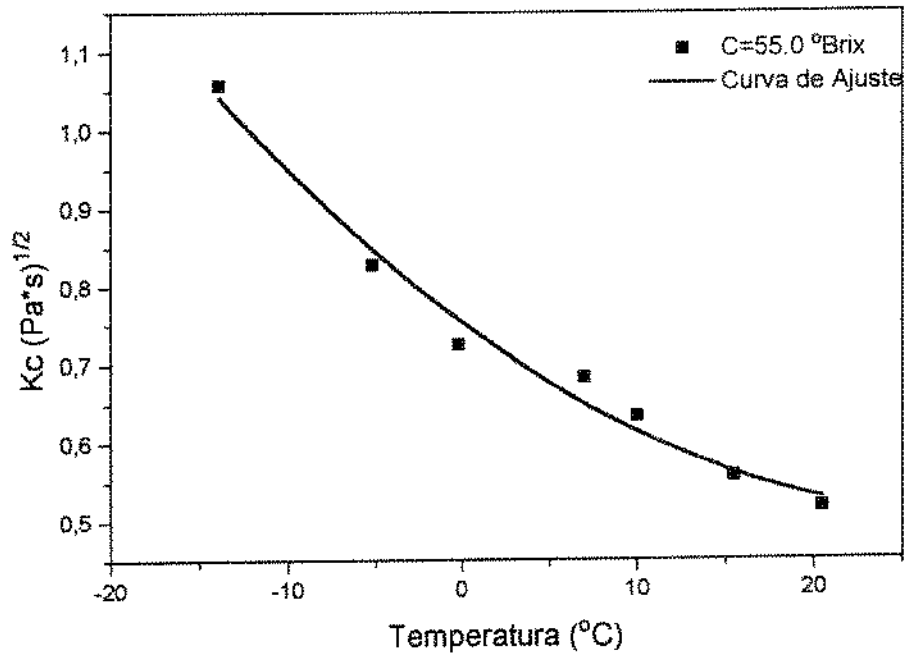


FIGURA IV.15 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro Kc do modelo de Casson na concentração de 55,0 °Brix.

#### IV.2.2- MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

O estudo do efeito da temperatura sobre os parâmetros de Herschel-Bulkley serão discutidos nesta seção, bem como sua análise estatística.

Verifica-se através da tabela IV 16 que a tensão inicial do referido modelo em função da temperatura, nas diversas concentrações estudadas, obteve um melhor ajuste da curva com equação do tipo parabólica:

$$\tau_{0H} = P_1 * T^2 + P_2 * T + P_3 \quad (IV.25)$$

Os desvios referentes aos valores de P1, P2 e P3 foram próximos de zero, exceto para P3 na concentração de 55,0 °Brix (8 pontos). Nesta mesma concentração, encontra-se valores de X<sup>2</sup> e soma dos quadrados dos resíduos bem significativos, já que, o valor máximo de X<sup>2</sup> com nível de significância de 0.05 é de 11.07, não sendo possível um bom ajuste dos dados à curva nesta concentração. Esses elevados valores de X<sup>2</sup>, além da e soma dos quadrados dos resíduos na concentração de 55 °Brix, são devidos ao valor obtido de τ<sub>0H</sub> na temperatura de -19.4 °C, pois, quando este dado é retirado, os valores de X<sup>2</sup> e soma dos quadrados dos resíduos apresentam uma grande redução e são respectivamente, 0.1096 e 0.4386 (tabela

IV.16). A representação desses ajustes são encontrados nas figuras IV.16, IV.17 e IV.18. Na figura IV.18 observa-se o efeito da temperatura sobre a tensão inicial de Herschel-Bulkley até a temperatura de -13,9 °C, onde não há água congelada, e os dados foram melhor ajustados pela equação parabólica (o gráfico IV.18 induz que a tensão inicial de Herschel-Bulkley em função da temperatura é praticamente constante, mas isso é devido a escala do gráfico ser grande e os valores de  $\tau_{0H}$  até a temperatura de -13,9 °C não terem variado tanto como ocorreu desta temperatura para a de -19,4 °C). A partir de -13,9 °C é difícil de analisar o efeito da temperatura sobre o parâmetro em questão, pois inicia-se a formação de cristais de gelo, os quais são responsáveis pelo reduzido valor de  $\tau_{0H}$  (tabela IV.8) e conseqüentemente, elevados valores de  $X^2$ , SSR e desvio do parâmetro  $P_3$  (tabela IV.16). A equação que melhor ajustou o parâmetro  $\tau_{0H}$  em função da temperatura, com ou sem o valor do parâmetro na temperatura de -19,4°C, foi do tipo parabólica (tabela IV.16).

A função que melhor ajustou ao índice de consistência em função da temperatura, em todas concentrações, foi do tipo parabólica:

$$KH = P_1 * T^2 + P_2 * T + P_3 \quad (IV.26)$$

Pode-se verificar pelas tabelas IV.17 e IV.18 que os desvios referentes aos valores de  $P_1$  e  $P_2$ , em todas concentrações, foram pequenos, com exceção do valor de  $P_3$  na concentração de 55,0 °Brix. Os valores de  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos, nesta concentração, apresentaram-se elevados e significativos. Esses elevados valores de  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos, nesta concentração, pode ser devidos ao dado referente à temperatura de -19,4 °C, a qual já foi discutida anteriormente. Também neste caso retira-se o valor do índice de consistência de Herschel-Bulkley na temperatura de -19,4 °C e 55,0 °Brix e encontra-se que a equação que melhor ajusta os dados é do tipo parabólica e verifica-se que os valores de  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos e coeficiente de correlação diminuem para 0,0333 e 0,1335, respectivamente, sendo portanto, não significativo e mostrando que, deste modo, há um bom ajuste dos dados. Quando o parâmetro KH na temperatura de -19,4 °C e 55,0 °Brix não é retirado encontra-se que a equação tipo exponencial melhor representa esses dados (tabela IV.18). Através das figuras IV.19 e IV.20, pode-se verificar o ajuste da equação parabólica sobre o índice de consistência em função das diversas temperaturas utilizadas, nas concentrações de 64,2 e 60,0 °Brix, respectivamente. A figura IV.21 também representa o ajuste dos dados de KH em função da temperatura, na concentração de 55,0, sem o dado de KH na temperatura de -19,4 °C.

TABELA IV.16- Parâmetros da equação  $\tau_{OH} = P_1 \cdot T^2 + P_2 \cdot T + P_3$  e análise estatística.

CONC.( <sup>0</sup> BRIX)	P1	P2	P3	DESVIO P1	DESVIO P2	DESVIO P3	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0(7 PONTOS)	7,38E -4	-0,0318	0,7537	0,0010	0,0134	0,1844	0,1096	0,438	0,7791
55,0(8 PONTOS)	-0,0678	0,8878	4,1012	0,0320	0,3656	7,3967	183,750	918,75	0,8128
60,0	0,0037	-0,1115	2,1566	0,0005	0,0072	0,1363	0,0813	0,488	0,9907
64,2	0,0091	-0,2712	8,5523	0,0020	0,0242	0,4343	0,8707	6,095	0,9743

TABELA IV.17- Parâmetros da equação  $KH = P_1 \cdot T^2 + P_2 \cdot T + P_3$  e análise estatística.

CONC.( <sup>0</sup> BRIX)	P1	P2	P3	DESVIO P1	DESVIO P2	DESVIO P3	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0(7 PONTOS)	0,0021	-0,1559	3,7895	5,98E -4	0,0074	0,1017	0,0333	0,1335	0,9962
55,0(8 PONTOS)	0,0986	-1,4490	-0,9170	0,0451	0,5140	10,400	363,10	1815,5	0,8398
60,0	0,0079	-0,3094	7,2677	7,99E -4	0,0104	0,1960	0,1680	1,0081	0,9972
64,2	0,0351	1,0533	14,883	0,0098	0,1153	2,0620	19,623	137,366	0,9623

TABELA IV.18- Parâmetros da equação  $KH = \text{EXP}(P_1 \cdot (P_2 \cdot T))$  e análise estatística.

CONC.( <sup>0</sup> BRIX)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0(8 PONTOS)	0,3082	0,8712	0,1956	0,0369	3,669	22,019	0,9982

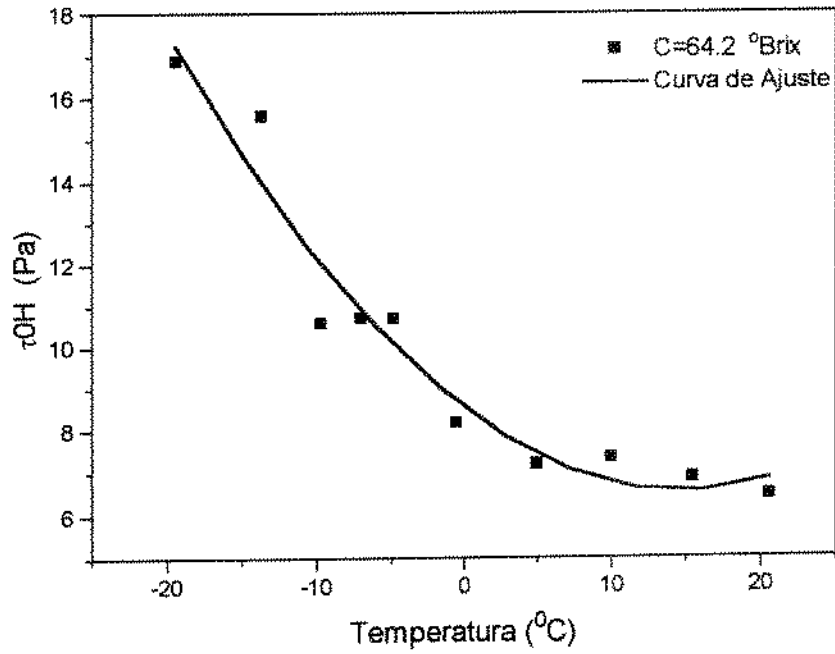


FIGURA IV.16 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $\tau_{0H}$  do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 64,2 °Brix.

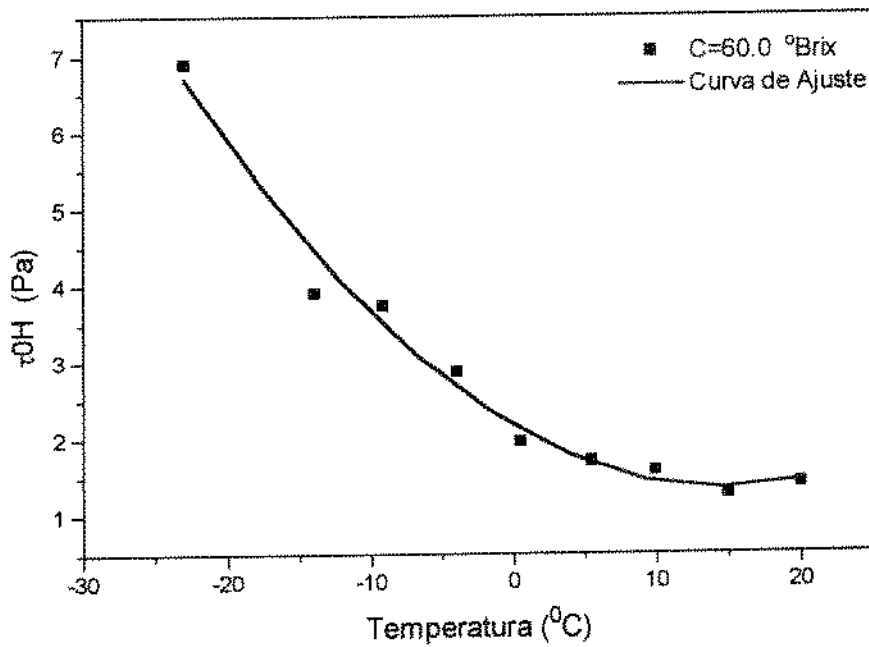


FIGURA IV.17 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $\tau_{0H}$  do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 60,0 °Brix.

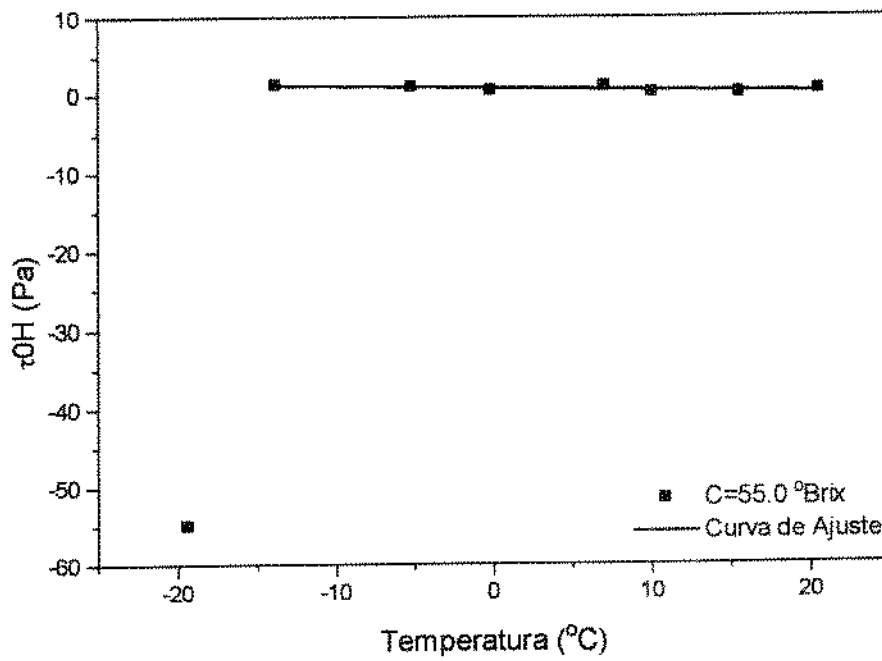


FIGURA IV.18 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $\tau_{0H}$  do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 55,0 °Brix.

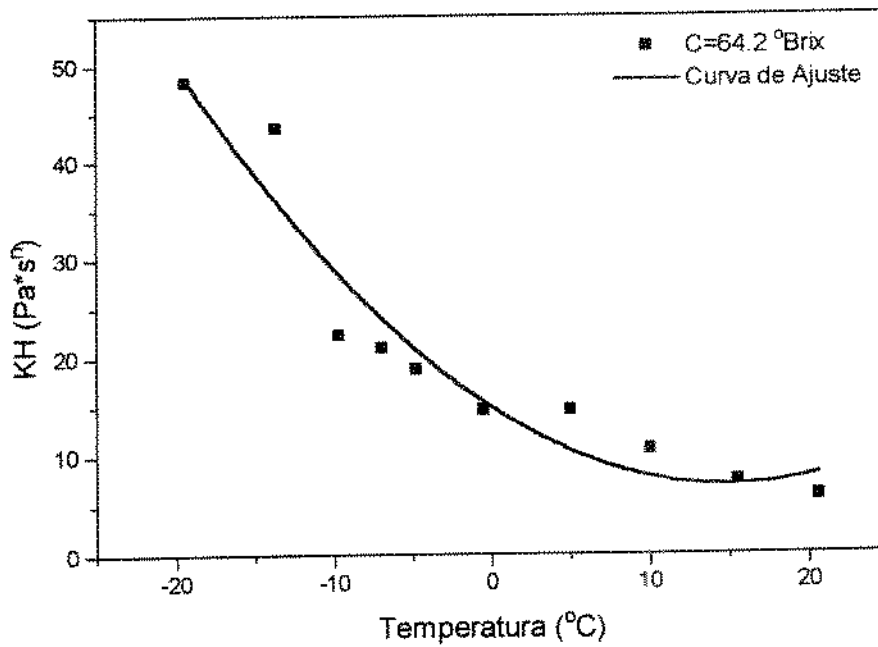


FIGURA IV.19 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $KH$  do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 64,2 °Brix.

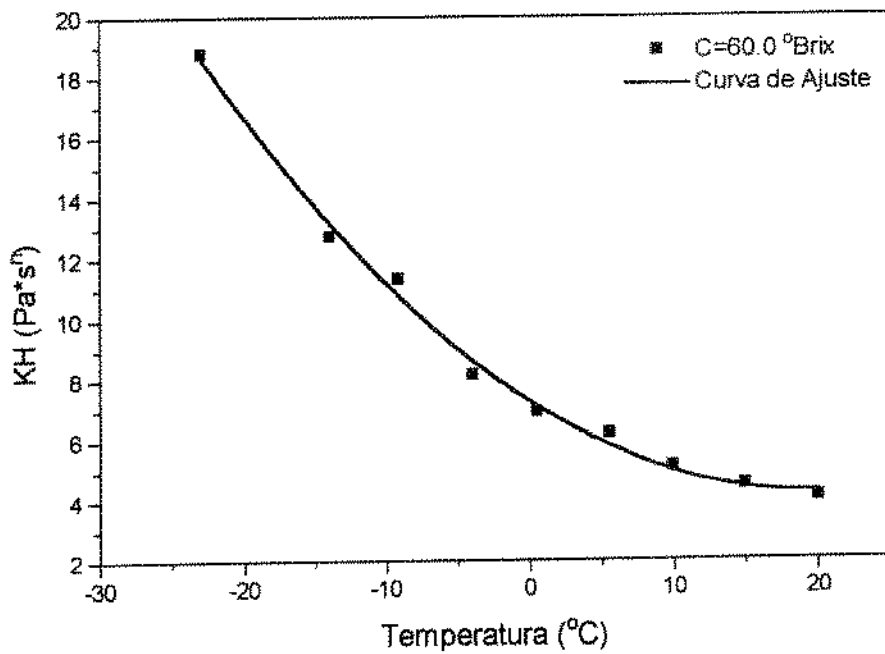


FIGURA IV.20 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro KH do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 60,0 °Brix.

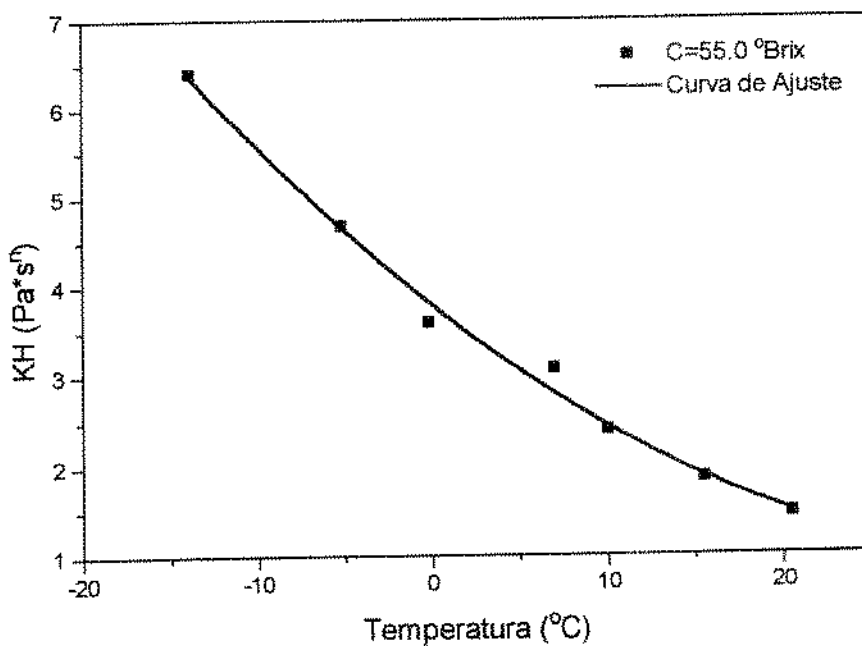


FIGURA IV.21 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro KH do modelo de Herschel-Bulkley na concentração de 55,0 °Brix.



### IV.2.3- MODELO DE MIZRAHI-BERK

A equação que melhor ajustou os dados de KOM nas diversas concentrações, em função da temperatura, foi do tipo parabólica:

$$KOM = P1*T^2 + P2*T + P3 \quad (IV.27)$$

Verifica-se, através da tabela IV.19, os valores de P1, P2 e P3, bem como os seus desvios os quais mostraram serem mínimos, exceto o valor de P3 na concentração de 55,0 °Brix (8 pontos). Os valores de qui-quadrado e soma dos quadrados dos resíduos nesta concentração foram bem superiores aos obtidos nas outras concentrações, as quais apresentaram pouca diferenças entre si, sendo isso devido ao valor de KOM na temperatura de -19,4 °C (tabela IV.12). Nota-se que o valor de X<sup>2</sup> foi significativo, já que o encontrado foi maior que o valor crítico nos níveis de significância de 0.05 que é de 11,07. Com a retirada do valor de KOM na temperatura de -19,4 °C, o ajuste dos dados foram melhor representados pela equação tipo reta e os valores dos parâmetros da equação estão na tabela IV.20. Nas figuras IV.22 e IV.23, para as concentrações de 64,2 e 60,0 ° Brix, pode-se observar o ajuste dos dados à equação IV.27 e verifica-se uma pequena oscilação com a redução da temperatura, ou seja, de modo geral o parâmetro KOM aumentou com a redução da temperatura, mas não sempre crescente. Na figura IV.24 observa-se o ajuste tipo reta até a temperatura de -13,9 °C. A partir desta temperatura é difícil mostrar o seu efeito sobre o parâmetro KOM, já que houve uma grande redução deste parâmetro na temperatura de -19,4 °C devido à água congelada, e semelhante ao parâmetro τOH, há necessidade de um estudo mais ampliado nesta faixa de temperatura.

A equação que melhor ajustou o parâmetro KM, em função da temperatura, foi do tipo parabólica:

$$KM = P1*T^2 + P2*T + P3 \quad (IV.28)$$

Os desvios dos parâmetros P1, P2 e P3 encontram-se na tabela IV.21 e verifica-se que estes foram pequenos. Na concentração de 55,0 °Brix encontrou-se que, quando o valor de KM na temperatura de -19,4 °C é retirado, a equação tipo parabólica melhor ajusta os pontos e quando este parâmetro não é retirado encontra-se o melhor ajuste com a equação tipo exponencial. A representação desses ajustes, para as concentrações de 64.2 e 60,0 °Brix, estão nas figuras IV.25 e IV.26. A figura IV.30 representa o ajuste de KM em função da temperatura, sem o valor do parâmetro de Mizrahi-Berk na temperatura de -19,4 °C.

TABELA IV.19- Parâmetros da equação  $KOM = P1*T^2 + P2*T + P3$  e análise estatística.

CONC. (ºBRIX)	P1	P2	P3	DESVIO P1	DESVIO P2	DESVIO P3	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0 (8PONTOS)	-0,0203	0,2667	1,3821	0,00971	0,1106	2,2376	16,816	84,081	0,8108
60,0	0,0008	-0,019	0,7769	0,00020	0,0025	0,0479	0,0100	0,0603	0,9672
64,2	0,0002	-0,0117	2,0351	0,00027	0,0031	0,0559	0,0144	0,1014	0,8165

TABELA IV.20- Parâmetros da equação  $KOM = P1 + P2*T$  e análise estatística.

CONC (ºBRIX)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0 (7 PONTOS)	0,4123	-0,008	0,0819	0,0067	0,0396	0,1979	0,5006

TABELA IV.21- Parâmetros da equação  $KM = P1*T^2 + P2*T + P3$  e análise estatística.

CONC. (ºBRIX))	P1	P2	P3	DESVIO P1	DESVIO P2	DESVIO P3	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0 (7 PONTOS)	-4,59E -5	-0,0321	1,7450	2,93E -4	0,0036	0,0498	0,0080	0,0320	0,9829
60,0	2,89E -4	-0,041	2,2944	1,65E -4	0,0021	0,0405	0,0072	0,0432	0,9924
64,2	0,0024	-0,104	2,8650	7,13E -4	0,0083	0,1486	0,1023	0,7162	0,9786

TABELA IV.22- Parâmetros da equação  $KM = P1*EXP(P2*T)$  e análise estatística.

CONC (ºBRIX)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
55,0 (8 PONTOS)	0,0052	-0,4387	0,0116	0,1129	2,237	13,421	0,9870

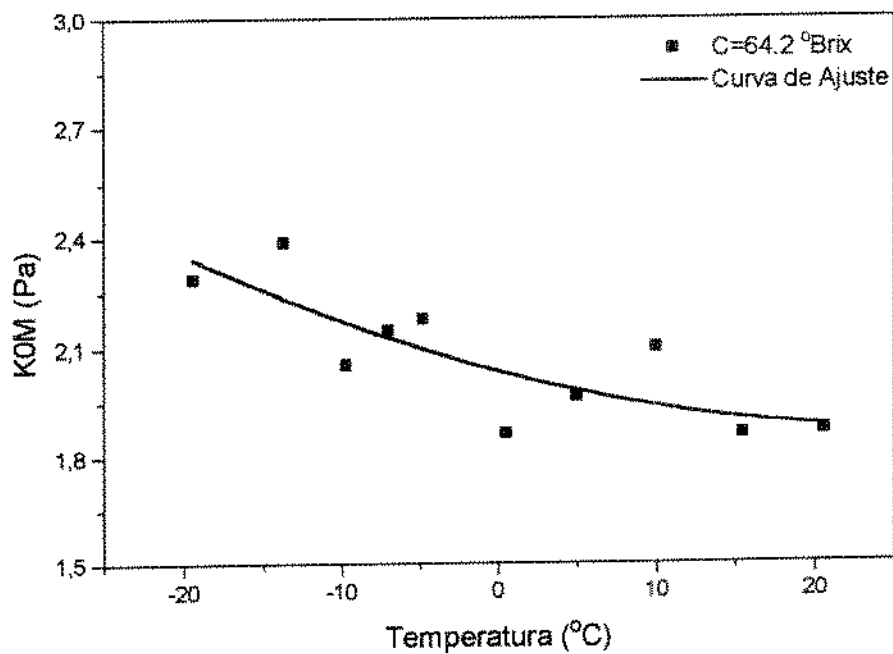


FIGURA IV.22 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro KOM do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 64,2 °Brix.

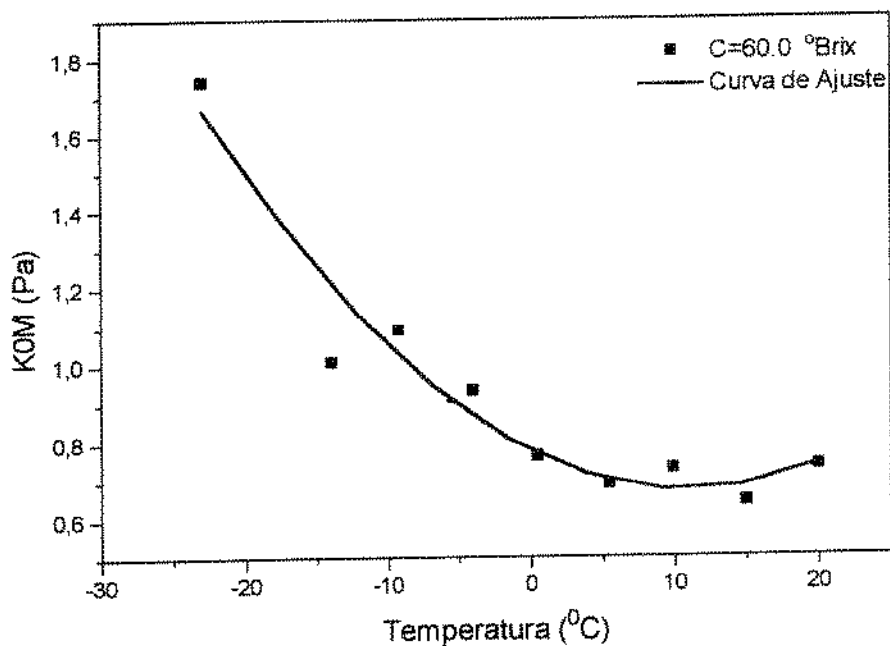


FIGURA IV.23 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro KOM do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 60,0 °Brix.

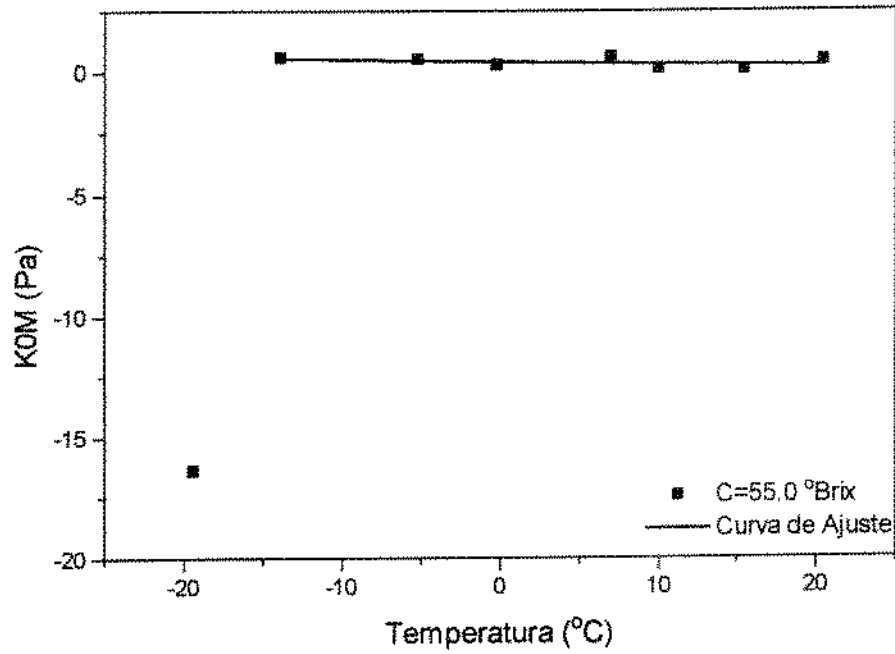


FIGURA IV.24 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_{0M}$  do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 55,0 °Brix.

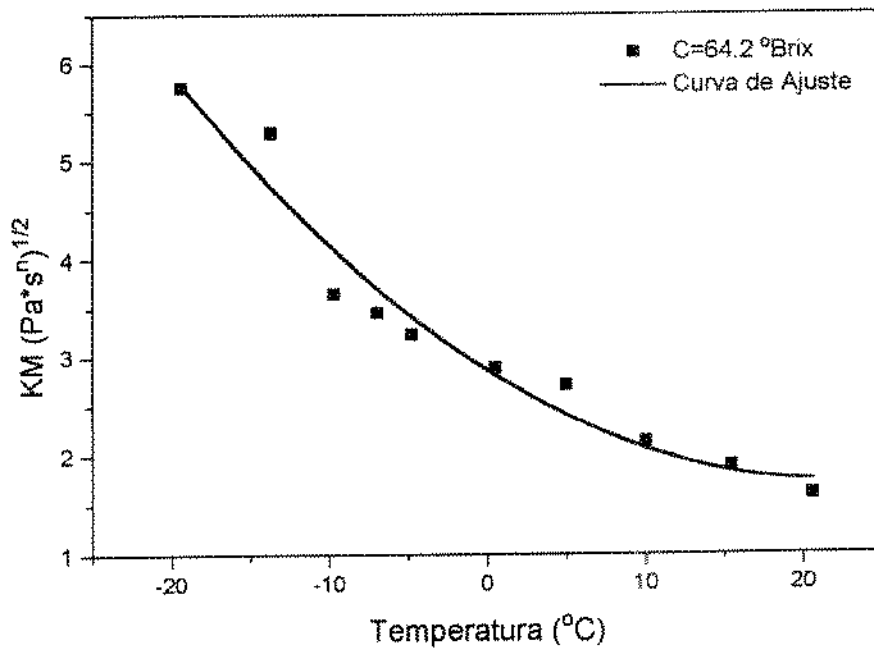


FIGURA IV.25 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_M$  do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 64,2 °Brix.

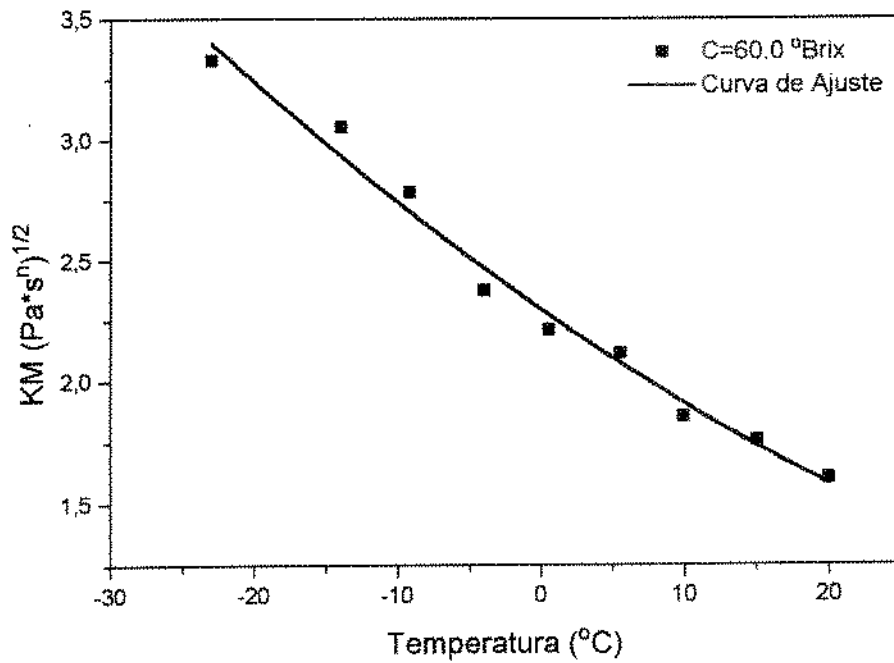


FIGURA IV.26 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro KM do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 60,0 °Brix.

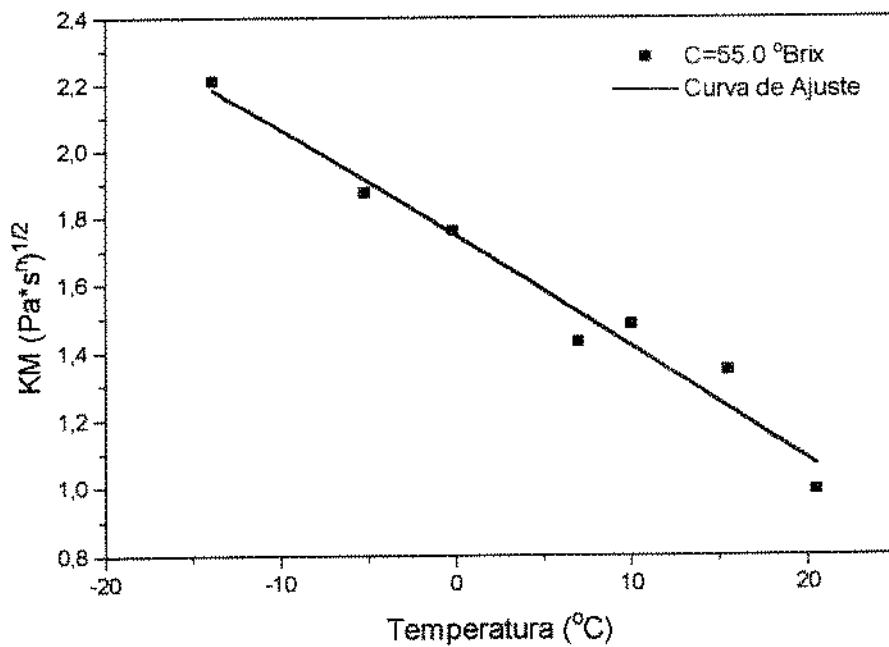


FIGURA IV.27 - Efeito da temperatura sobre o parâmetro KM do modelo de Mizrahi-Berk na concentração de 55,0 °Brix.

### IV.3- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS SOBRE OS PARÂMETROS REOLÓGICOS

A concentração de sólidos solúveis tem uma grande influência sobre os parâmetros reológicos dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk (tabelas IV.2, IV.3, IV.4, IV.6, IV.7, IV.8, IV.10, IV.11 e IV.12) e verificamos que, de modo geral, à medida que se reduz a concentração de sólidos solúveis, os parâmetros reológicos tendem a diminuir, mostrando que o comportamento do suco de laranja tende a solvente.

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

O efeito da concentração sobre os parâmetros reológicos foi analisado nas temperaturas de 10,0, 0,0 e -13,7 °C, pois, nas três concentrações, encontramos valores próximos destas temperaturas e também por estas abrangerem temperaturas de início de congelamento da água, assim como temperaturas positivas e negativas.

As equações que melhor ajustaram aos dados, bem como sua análise estatística, foram determinadas através do software ORIGIN. O nível de significância foi de 0,05 e o número de graus de liberdade foi 1. Deste modo encontra-se tabelado que o valor máximo aceitável de  $X^2$  é de 3.841.

Abaixo serão comentadas, separadamente, as equações que melhor representaram os parâmetros reológicos em função da concentração para os diversos modelos.

#### IV.3.1- MODELO DE CASSON

Os parâmetros  $K_0$  e  $K_c$  do modelo de Casson, em função da concentração, são encontrados nas tabelas IV.23 e IV.24, respectivamente. A equação que melhor representou o parâmetro  $K_0$ , em função da concentração de sólidos solúveis, é do tipo exponencial:

$$K_0 = P_1 * EXP(P_2 * Brix) \quad (IV.29)$$

Pela tabela IV.23, verifica-se que os desvios referentes aos parâmetros  $P_1$  e  $P_2$  foram pequenos. Os valores de  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos, em todas temperaturas, foram próximos de zero, mostrando a não-significância destes valores e o bom ajuste da equação. O coeficiente de correlação variou entre 0,9901 e 0,9986, apresentando o menor valor na

temperatura de  $-13,7^{\circ}\text{C}$ , justamente onde os valores de  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos foram maiores, mas não significantes. Nesta mesma temperatura encontra-se, através das tabelas IV.2, IV.3 e IV.4 e para as três temperaturas aqui analisadas, os maiores valores de desvio padrão e este reduziu com o aumento de temperatura. Nas figuras IV.28, IV.29 e IV.30 pode-se ver o ajuste do parâmetro  $K_0$  em função da concentração. Verifica-se através dessas figuras, que o parâmetro  $K_0$  aumenta com o aumento da concentração e que à medida que se aumenta a temperatura, melhor é o ajuste do parâmetro em questão.

O índice de consistência de Casson, em função da concentração de sólidos solúveis, foi melhor representado pela equação do tipo exponencial:

$$K_c = P_1 * \text{EXP}(P_2 * \text{Brix}) \quad (\text{IV.30})$$

Os valores de  $P_1$  e  $P_2$  da equação IV.30 encontram-se na tabela IV.24, assim como a análise estatística da curva. Os desvios de  $P_1$  e  $P_2$ , nas diversas temperaturas, foram pequenos e os valores de  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos mostraram não serem significativos ao nível de significância de 0,05. Na temperatura de  $-13,7^{\circ}\text{C}$ , os valores destes dois parâmetros foram os maiores, justamente onde se encontrou menor valor de coeficiente de correlação e na temperatura de  $10,0^{\circ}\text{C}$  verifica-se o melhor ajuste. O ajuste do parâmetro  $K_c$  em função da concentração, nas temperaturas de  $10,0^{\circ}\text{C}$ ,  $0,0^{\circ}\text{C}$  e  $-13,7^{\circ}\text{C}$ , pode ser verificado pelas figuras IV.31, IV.32 e IV.33 respectivamente.

TABELA IV.23- Parâmetros da equação  $K_0 = P_1 * EXP ( P_2 * Brix )$  e análise estatística.

T (°C)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
10,0	0,0020	0,1138	0,0008	0,0067	0,0054	0,0054	0,9986
0,0	0,0082	0,0931	0,0052	0,0100	0,0172	0,0172	0,9949
-13,7	0,0033	0,1134	0,0036	0,0176	0,0916	0,0916	0,9901

TABELA IV.24- Parâmetros da equação  $K_c = P_1 * EXP(P_2 * Brix)$  e análise estatística.

T (°C)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
10,0	0,0066	0,0820	0,0037	0,0080	0,0020	0,0020	0,9956
0,0	0,0035	0,0955	0,0027	0,0121	0,0062	0,0062	0,9930
-10,0	4,5E -4	0,1372	8,51E -4	0,0288	0,0800	0,0800	0,9831



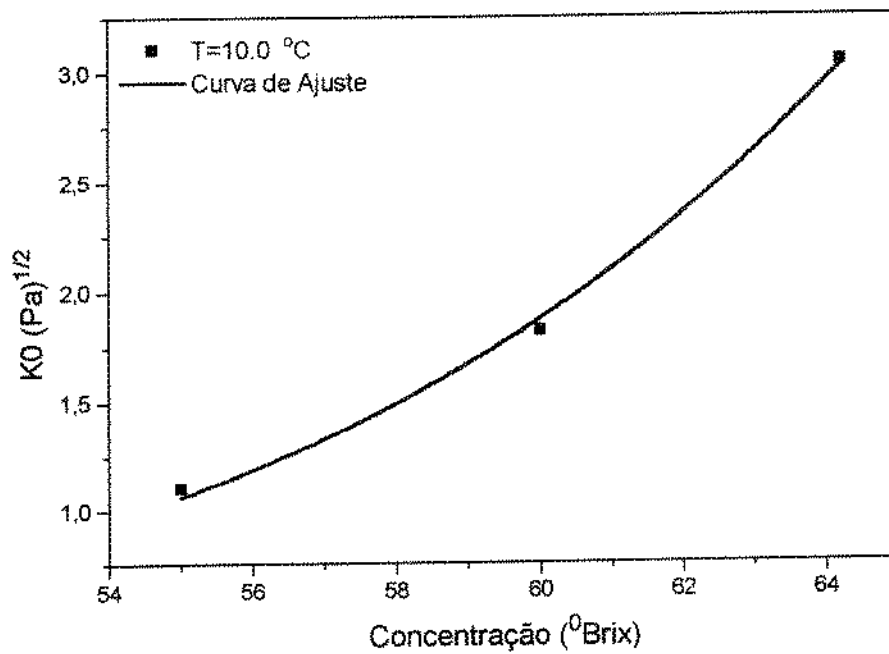


FIGURA IV.28 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $K_0$  do modelo de Casson na temperatura de 10,0 °C.

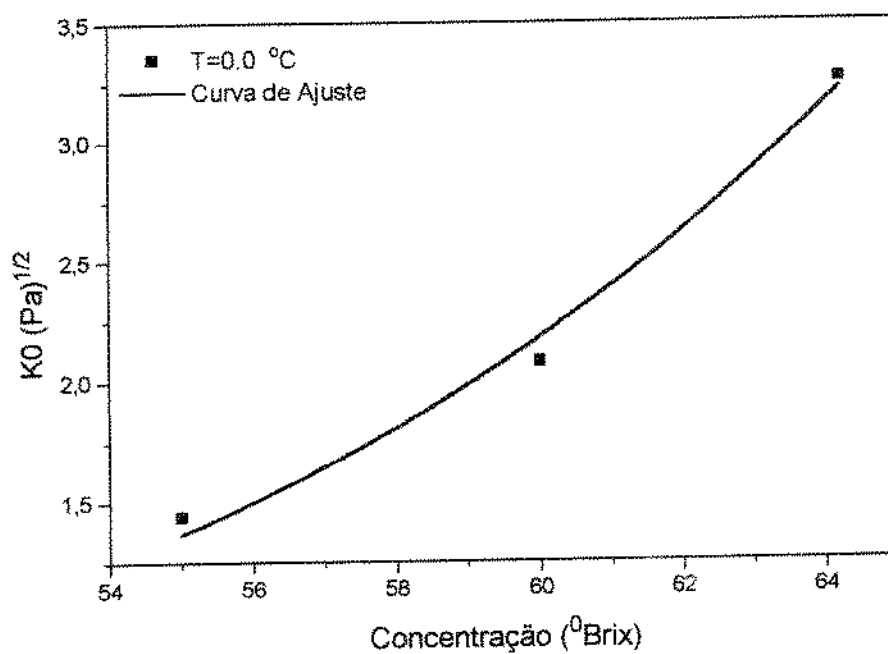


FIGURA IV.29 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $K_0$  do modelo de Casson na temperatura de 0,0 °C.

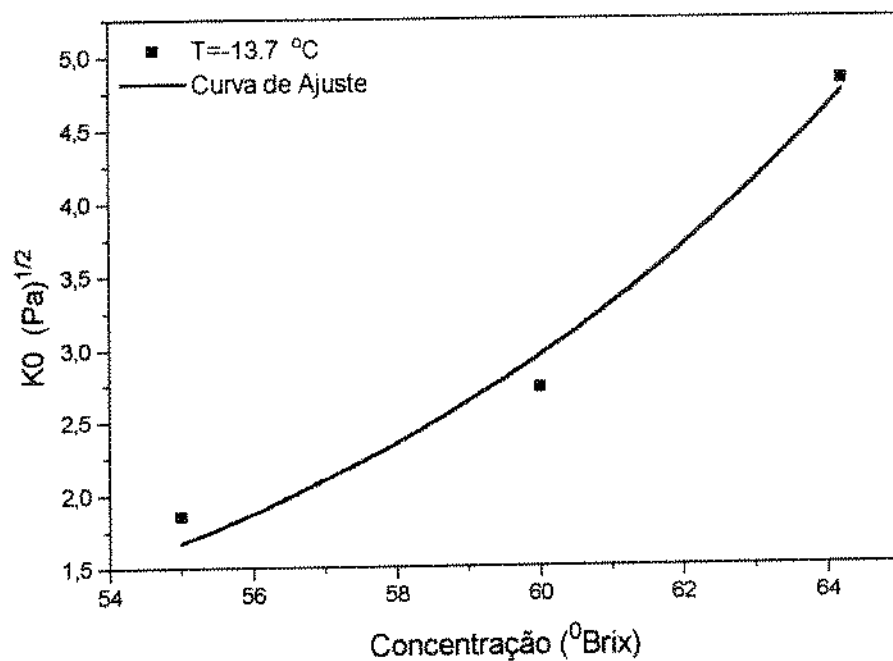


FIGURA IV.30 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $K_0$  do modelo de Casson na temperatura de  $-13,7 \text{ }^\circ\text{C}$ .

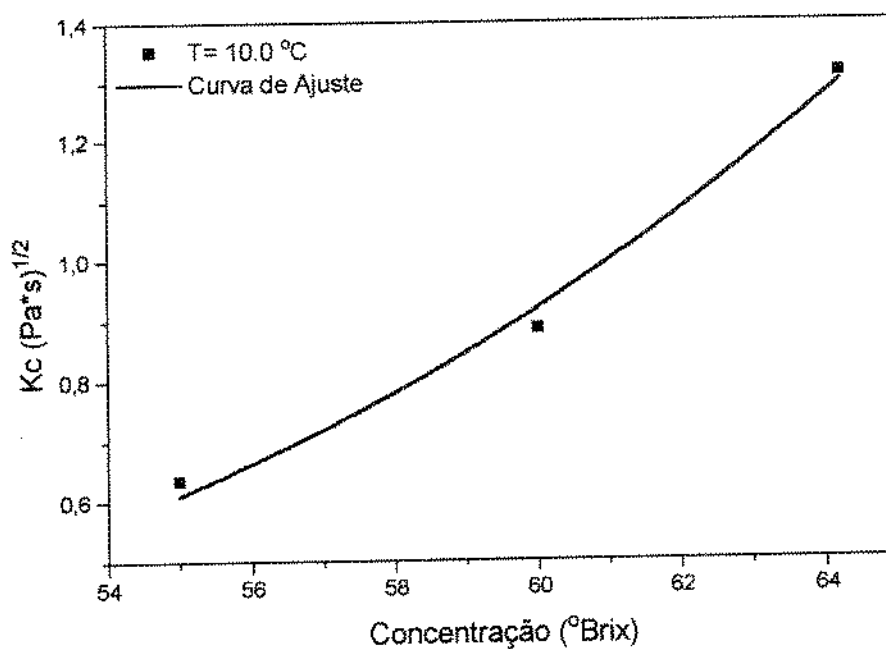


FIGURA IV.31 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $K_c$  do modelo de Casson na temperatura de  $10,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

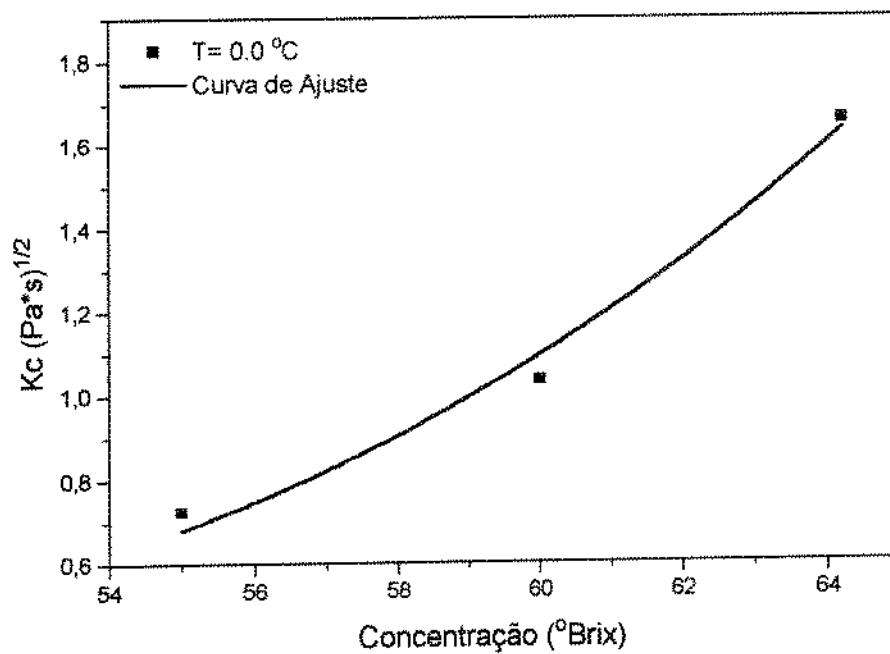


FIGURA IV.32 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $K_c$  do modelo de Casson na temperatura de  $0,0\text{ }^\circ\text{C}$ .

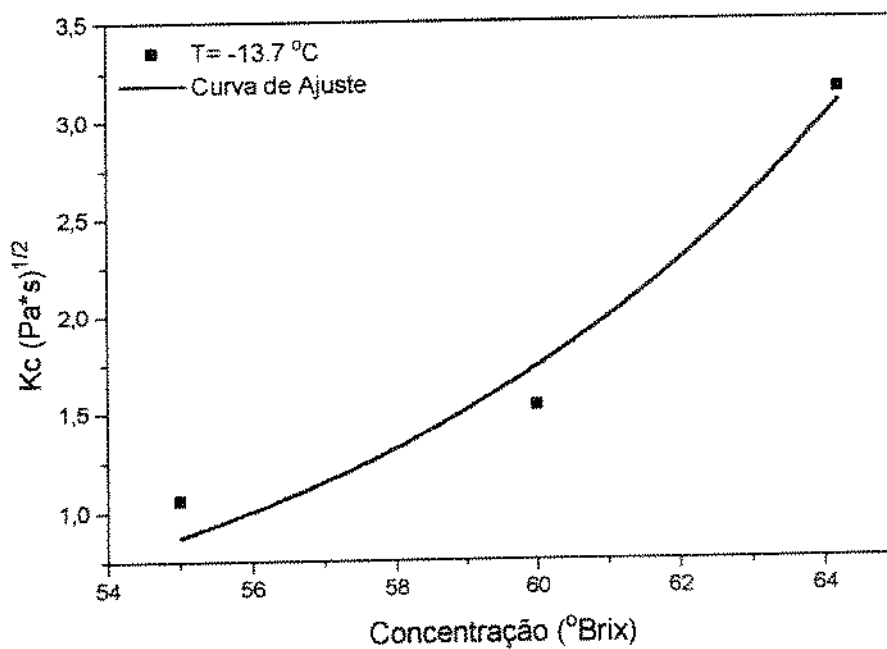


FIGURA IV.33 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $K_c$  do modelo de Casson na temperatura de  $-13,7\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### IV.3.2- MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

Nesta seção, analisa-se o efeito da concentração sobre os parâmetros  $\tau_{0H}$ , KH e nH do modelo de Herschel-Bulkley.

Na tabela IV.25 encontram-se os valores dos parâmetros da equação que melhor ajustou os dados da tensão inicial de Herschel-Bulkley nas três concentrações. A equação, que é do tipo exponencial, será apresentada abaixo:

$$\tau_{0H} = P_1 * \text{EXP} ( P_2 * \text{Brix} ) \quad (\text{IV.31})$$

Na mesma tabela estão os desvios referentes aos valores P1 e P2 da equação e verifica-se que, em todas temperaturas, estes foram pequenos. Os valores de  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos foram pouco significativos, havendo apenas uma pequena variação destes parâmetros em função da temperatura. Na temperatura de  $-13,7^\circ\text{C}$ , os valores destes dois parâmetros foram maiores, quando comparados com os valores obtidos na temperatura de  $10,0^\circ\text{C}$ , sendo que, nesta temperatura, obteve-se um elevado coeficiente de correlação, ao contrário da temperatura de  $-13,7^\circ\text{C}$ . As figuras IV.34, IV.35 e IV.36 representam o ajuste da tensão inicial de Herschel-Bulkley em função da concentração de sólidos solúveis, nas três temperaturas. Verifica-se, através dessas figuras, a grande influência da concentração sobre o parâmetro  $\tau_{0H}$  e que na maior e menor temperatura encontrou-se o melhor (figura IV.34) e pior (figura IV.36) ajuste.

O efeito da concentração de sólidos solúveis sobre o índice de consistência de Herschel-Bulkley foi melhor ajustado pela equação do tipo exponencial:

$$\text{KH} = \text{EXP} ( P_1 * ( P_2^{\text{Brix}} ) ) \quad (\text{IV.32})$$

Na tabela IV.26 encontram-se os valores dos parâmetros P1 e P2, bem como os desvios referentes a estes parâmetros, os quais, em todas temperaturas, mostraram serem pequenos. Os valores de  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos foram próximos de zero nas temperaturas de  $10,0$  e  $0,0^\circ\text{C}$ , e na temperatura de  $-13,7^\circ\text{C}$  os valores desses dois parâmetros estatísticos foram maiores, quando comparados com as outras temperaturas, mas não significativos já que o valor máximo de  $X^2$ , nos níveis de significância de 0,05, é de 3,841. Verifica-se que o melhor ajuste foi na temperatura de  $0,0^\circ\text{C}$ , justamente onde obteve-se menores  $X^2$  e soma dos quadrados dos resíduos e altíssimo coeficiente de correlação. Nas figuras IV.37, IV.38 e IV.39 estão representados as curvas de ajuste do índice de consistência de Herschel-Bulkley em

função da concentração utilizando a equação IV.32. Através dessas figuras, pode-se observar que a concentração de sólidos solúveis exerce grande influência sobre o índice de consistência.

A concentração de sólidos solúveis praticamente não afetou o índice de comportamento de Herschel-Bulkley, já que quase não houve variação deste parâmetro nas temperaturas analisadas. Através das tabelas IV.6, IV.7 e IV.8 verificam-se pequenas variações deste parâmetro nas outras temperaturas, podendo ser consideradas insignificantes. Os valores constantes do índice de comportamento, em função da concentração e temperatura, são de grande interesse tecnológico, pois facilitam vários cálculos de engenharia.

TABELA IV.25- Parâmetros da equação  $\tau_{OH} = P_1 * \text{EXP} ( P_2 * B_{rix} )$  e análise estatística.

T (°C)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
10,0	43E -11	0,3669	3,7E -11	0,0013	9E -5	9E -5	1
0,0	4,4E -9	0,3324	5,3E -9	0,0178	0,0310	0,0310	0,9995
-13,7	2,3E -8	0,3168	3,92E -8	0,0255	0,2656	0,2656	0,9988

TABELA IV.26- Parâmetros da equação  $KH = \text{EXP} ( P_1 * ( P_2 B_{rix} ) )$  e análise estatística

T (°C)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
10,0	0,0060	1,0972	0,0011	0,0017	0,1539	0,1539	0,9977
0,0	0,0173	1,0817	4,51E -4	2,23 E -4	0,0086	0,0086	0,9999
-13,7	0,0119	1,0937	0,0013	7,71E -4	1,7972	1,7972	0,9988

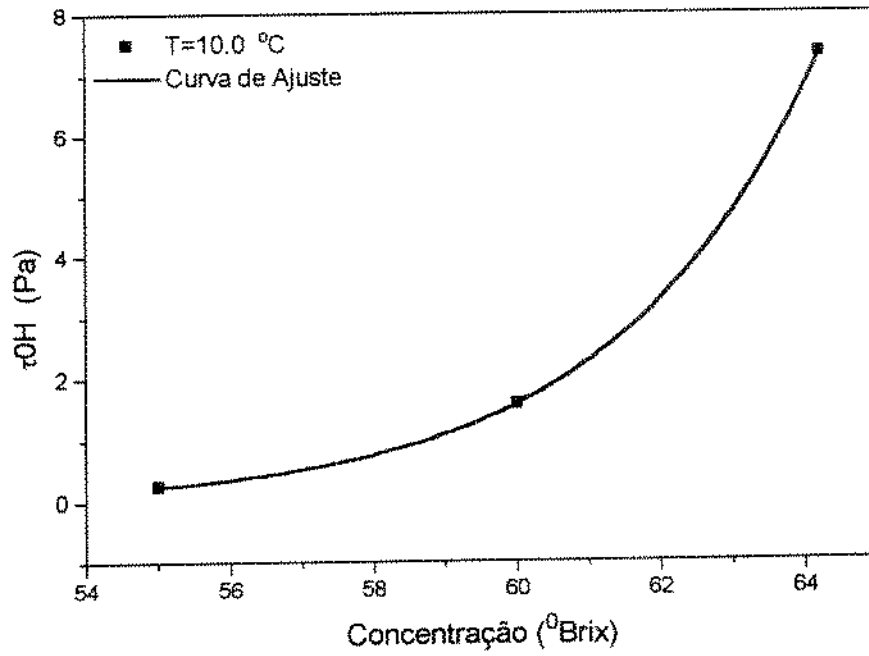


FIGURA IV.34 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $\tau_{0H}$  do modelo de Herschel-Bulkley na temperatura de 10,0 °C.

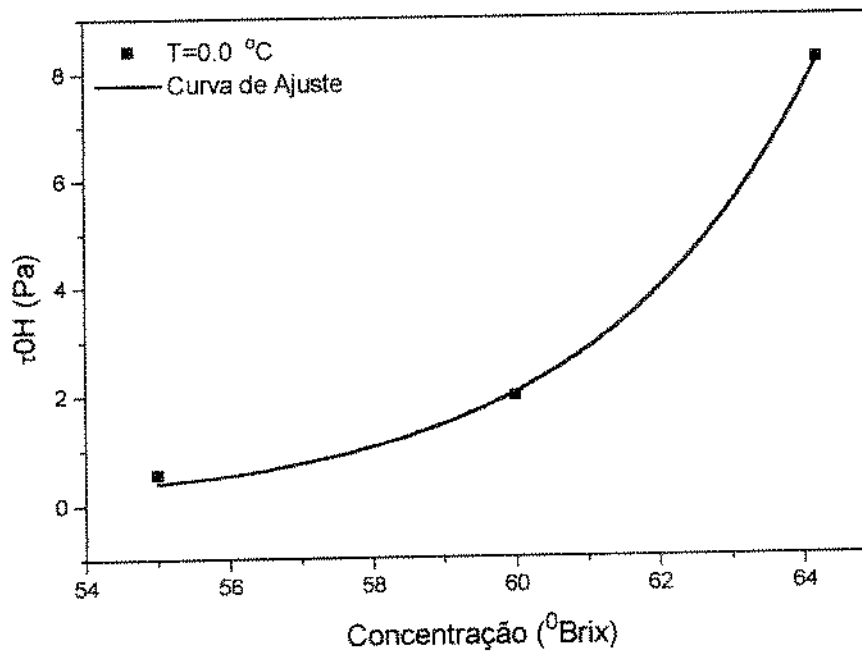


FIGURA IV.35 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $\tau_{0H}$  do modelo de Herschel-Bulkley na temperatura de 0,0 °C.

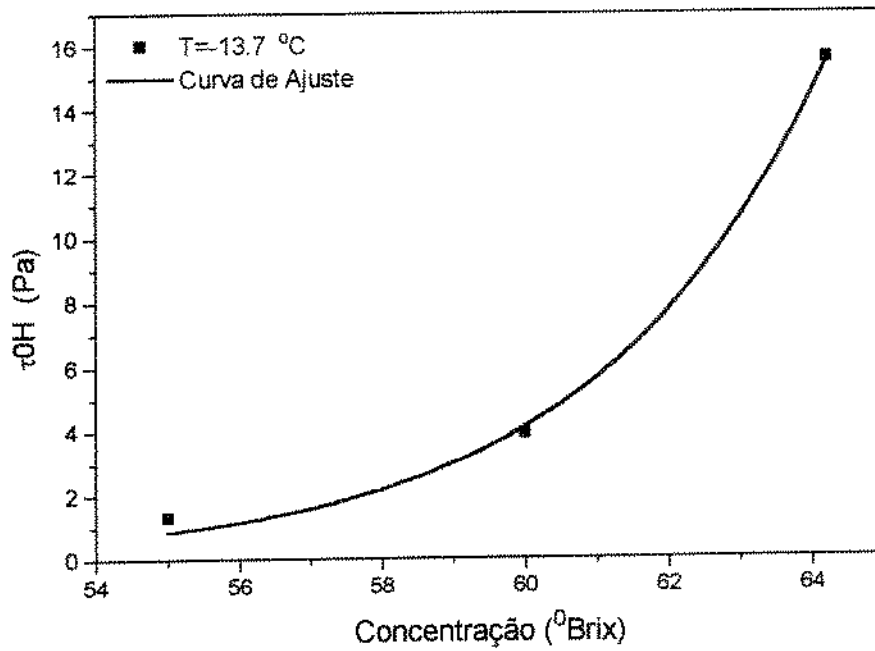


FIGURA IV.36 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $\tau_{0H}$  do modelo de Herschel-Bulkley na temperatura de  $-13,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

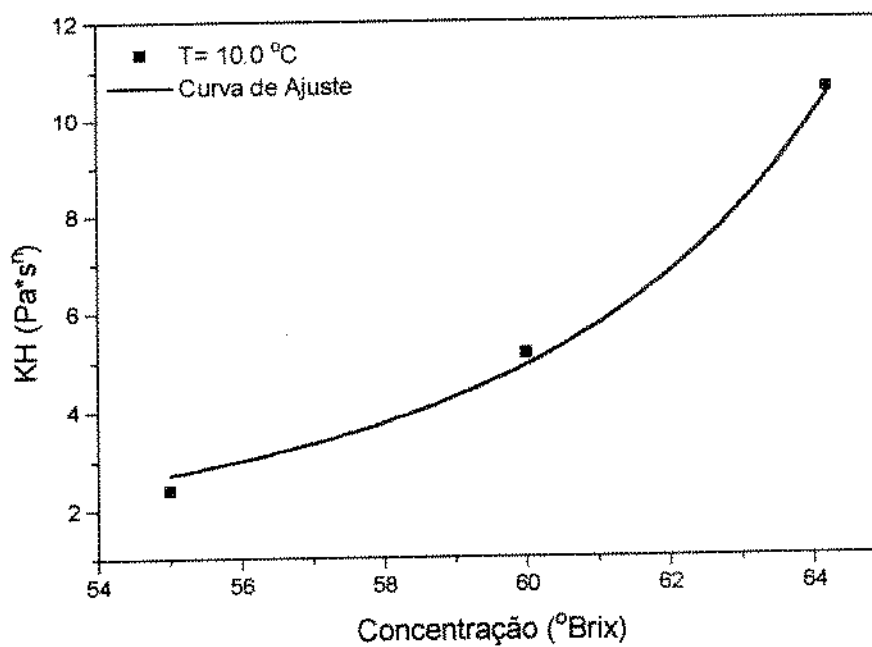


FIGURA IV.37 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $KH$  do modelo de Herschel-Bulkley na temperatura de  $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



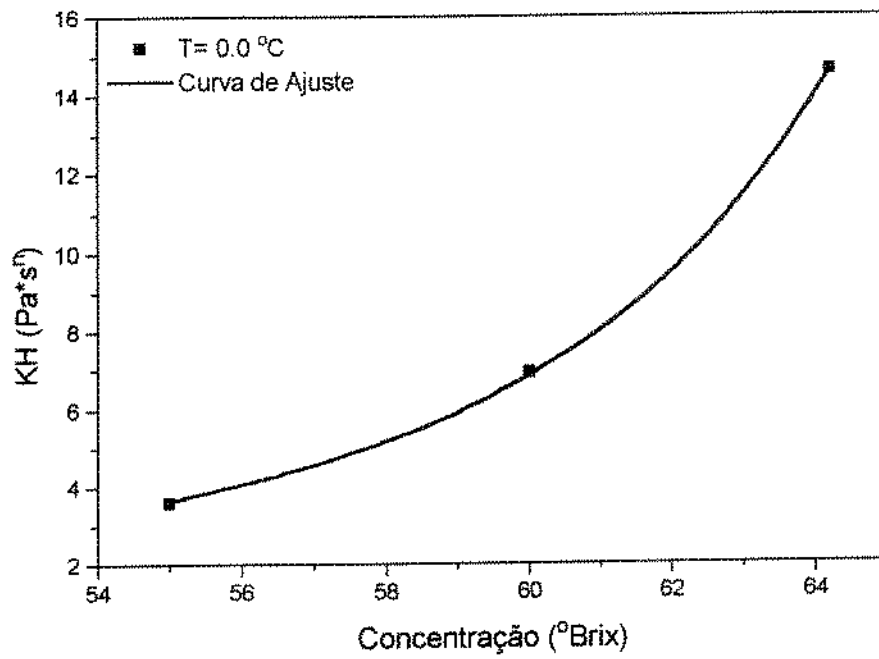


FIGURA IV.38 - Efeito da concentração sobre o parâmetro KH do modelo de Herschel-Bulkley na temperatura de 0,0 °C.

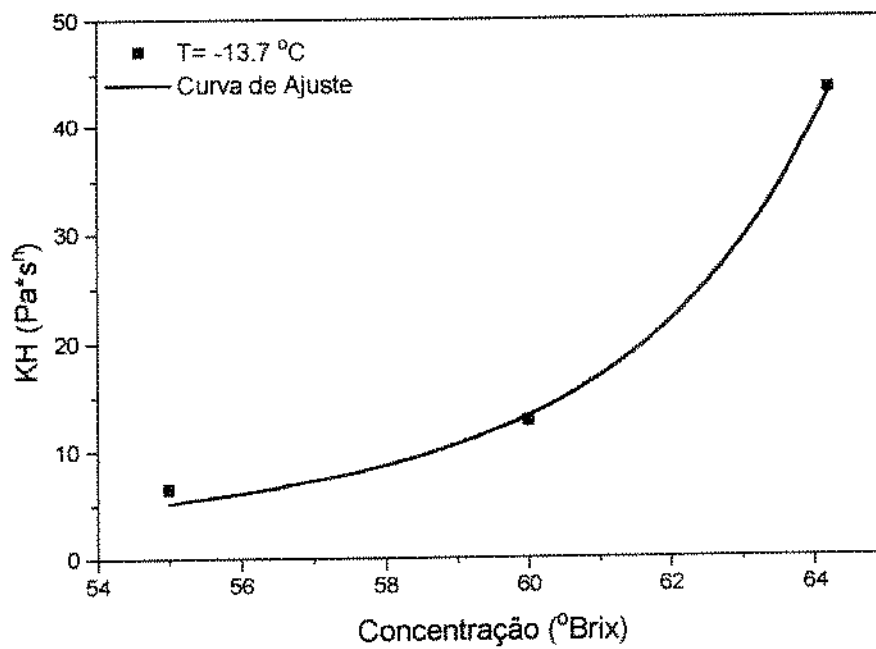


FIGURA IV.39 - Efeito da concentração sobre o parâmetro KH do modelo de Herschel-Bulkley na temperatura de -13,7 °C.

### IV.3.3- MODELO DE MIZRAHI-BERK

Os valores do índice de comportamento do modelo de Mizrahi-Berk, semelhante ao índice de comportamento de Herschel-Bulkley, foram constantes em todas as temperaturas e concentrações e verifica-se, pelas tabelas IV.10, IV.11 e IV.12, que houve uma variação insignificativa do valor deste parâmetro, exceto na concentração de 55,0 °Brix e temperatura de -19,4 °C, já visto anteriormente.

A equação que melhor ajustou o parâmetro KOM, em função da concentração de sólidos solúveis, nas três temperaturas, foi do tipo exponencial:

$$KOM = P1 * EXP(P2 * Brix) \quad (IV.33)$$

Os valores dos parâmetros da equação IV.33 estão na tabela IV.27, assim como os seus desvios. Observa-se que os valores de X<sup>2</sup> e soma dos quadrados dos resíduos, em todas as temperaturas são não-significantes e, na temperatura de -13,7 °C, encontram-se os maiores valores destes parâmetros e, justamente nesta temperatura, obteve-se o menor valor do coeficiente de correlação. Na temperatura de 0,0 °C, os valores de X<sup>2</sup> e soma dos quadrados dos resíduos foram os menores das temperaturas estudadas e o coeficiente de correlação foi igual a 1, mostrando um bom ajuste da curva. As representações gráficas destes ajustes estão nas figuras IV.40, IV.41 e IV.42, para as temperaturas de 10,0, 0,0 e -13,7 °C respectivamente, e verifica-se que o pior é na temperatura de -13,7 °C. O melhor ajuste ( figura IV.41) é na temperatura de 0 °C, ao contrário de τOH, que foi na temperatura de 10,0 °C.

O melhor ajuste para o índice de consistência de Mizrahi-Berk, em função da concentração nas três temperaturas, foi através da equação exponencial:

$$KM = EXP (P1 * (P2 * Brix) ) \quad (IV.34)$$

Na tabela IV.28 encontram-se pequenos desvios dos parâmetros P1 e P2, em todas as temperaturas. Os valores de X<sup>2</sup> e soma dos quadrados dos resíduos mostraram ser não-significantes em todas as temperaturas, apresentando maiores valores destes parâmetros estatísticos na temperatura de -13,7 °C. O coeficiente de correlação apresentou maior valor na temperatura de 0,0 °C, já que, nesta temperatura, encontraram-se os menores valores de X<sup>2</sup> e soma dos quadrados dos resíduos. Diferentemente, na temperatura de 10,0 °C, encontrou-se o menor coeficiente de correlação. Através das figuras IV.43, IV.44 e IV.45 pode-se observar o ajuste do índice de consistência de Herschel-Bulkley em função da concentração.

Pode-se verificar através das tabelas IV.26 e IV.28 que os valores de P1 e P2 na temperatura de 0.0 °C, com os modelos de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk, praticamente não variaram e isso facilita no cálculo dos parâmetros de KH e KM, já que a única variável é o conteúdo de sólidos solúveis. RAO & COOLEY (1982) relacionaram KH e KM com o conteúdo de sólidos totais, para concentrados de tomate, e encontraram que a equação tipo potência ajusta melhor estes parâmetros reológicos.

TABELA IV.27- Parâmetros da equação  $KOM = P1*EXP ( P2*Brix )$  e análise estatística.

T (°C)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
10,0	1,04E -7	0,2620	1,09E -7	0,0158	0,0030	0,0030	0,9992
0,0	2,16E -6	0,2129	2,94E -8	0,0002	6,75E -7	6,75E -7	1,0
-13,7	0,00002	0,1799	0,00004	0,0261	0,0243	0,0243	0,9932

TABELA IV.28- Parâmetros da equação  $KM = EXP ( P1*( P2*Brix ) )$  e análise estatística.

T (°C)	P1	P2	DESVIO P1	DESVIO P2	X <sup>2</sup>	SSR	CORR
10,0	0,0125	1,0663	0,0059	0,0061	0,0064	0,0064	0,9851
0,0	0,0127	1,0713	1,56E -4	1,44E -4	0,00001	0,00001	0,9999
-13,7	0,0068	1,0893	0,0014	0,0022	0,0251	0,0251	0,9975

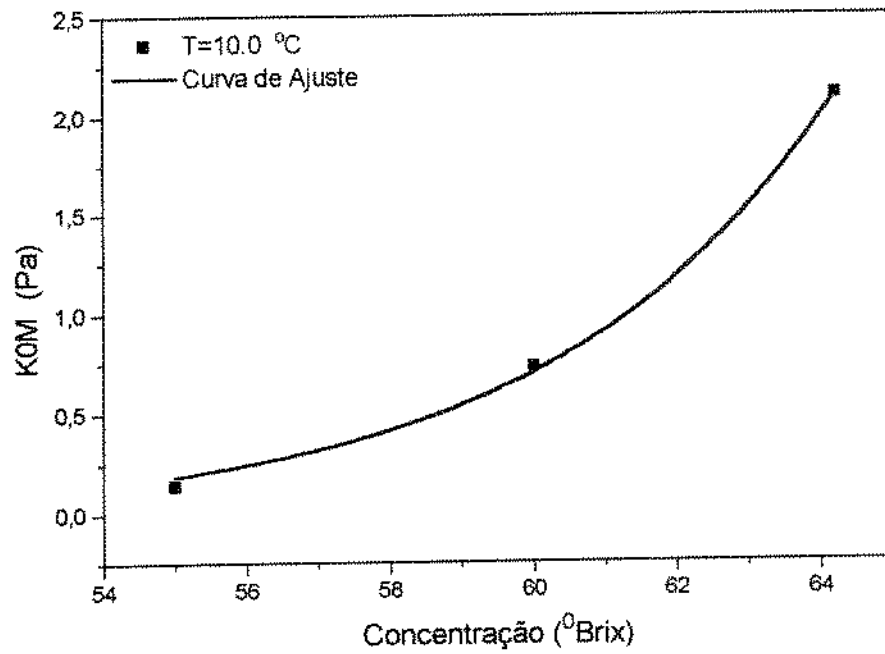


FIGURA IV.40 - Efeito da concentração sobre o parâmetro K<sub>0M</sub> do modelo de Mizrahi-Berk na temperatura de 10,0 °C.

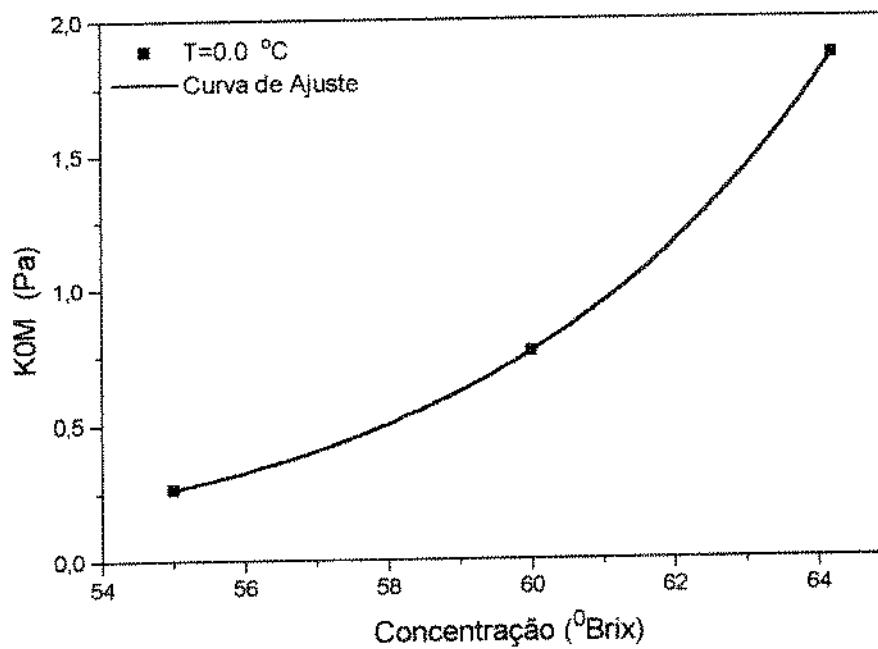


FIGURA IV.41 - Efeito da concentração sobre o parâmetro K<sub>0M</sub> do modelo de Mizrahi-Berk na temperatura de 0,0°C.

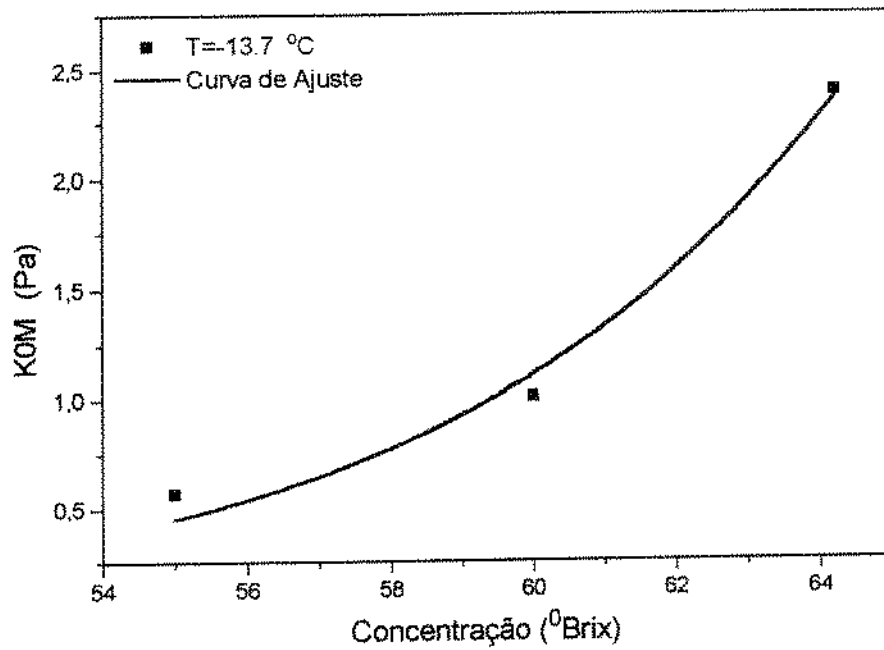


FIGURA IV.42 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $K_{0M}$  do modelo de Mizrahi-Berk na temperatura de  $-13,7\text{ °C}$ .

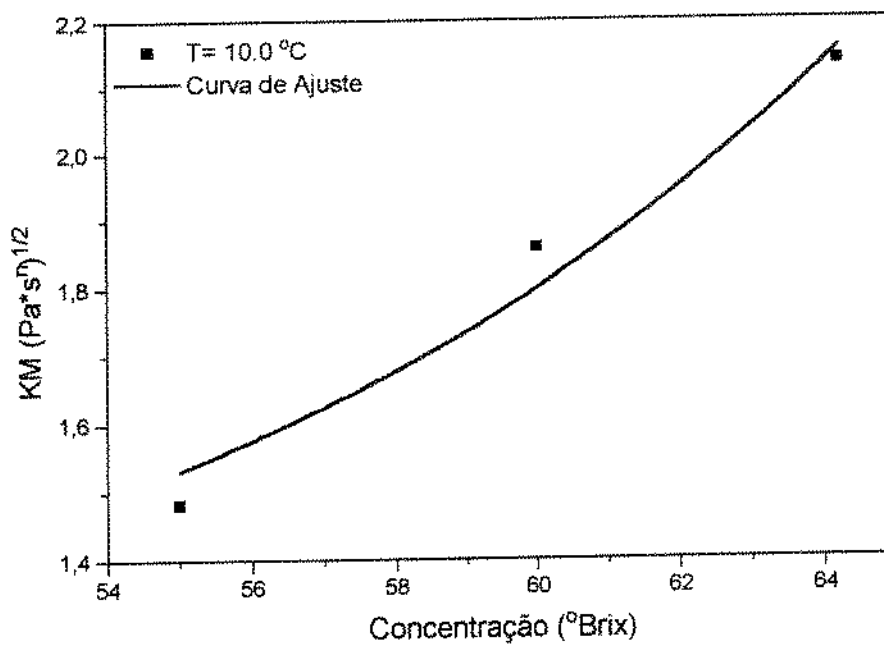


FIGURA IV.43 - Efeito da concentração sobre o parâmetro  $K_M$  do modelo de Mizrahi-Berk na temperatura de  $10,0\text{ °C}$ .

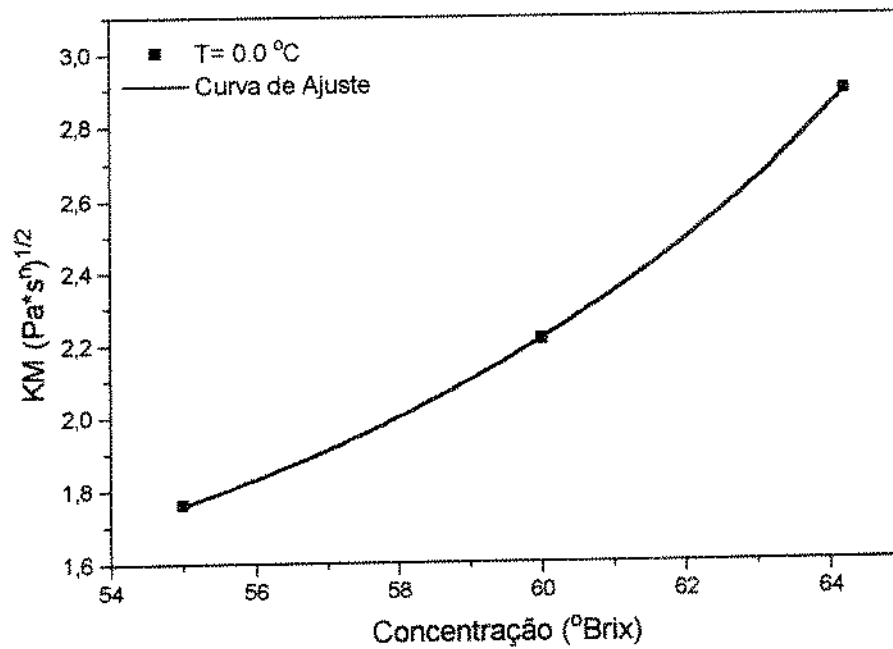


FIGURA IV.44 - Efeito da concentração sobre o parâmetro KM do modelo de Mizrahi-Berk na temperatura de 0,0 °C.

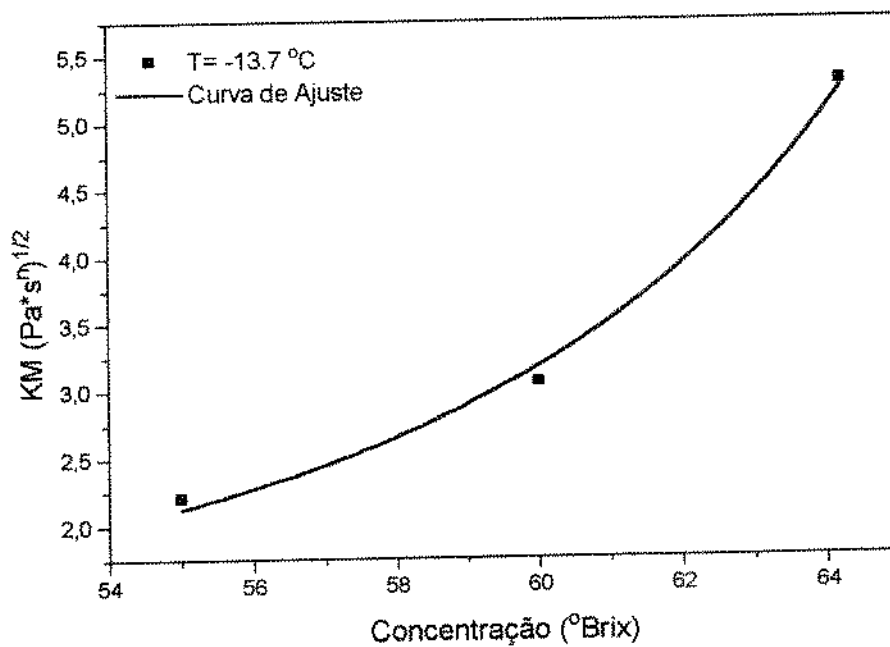


FIGURA IV.45 - Efeito da concentração sobre o parâmetro KM do modelo de Mizrahi-Berk na temperatura de -13,7 °C.

#### IV.4- TIXOTROPIA

A presença da tixotropia no suco de laranja foi verificada através do reograma, pois os valores das leituras realizadas com velocidades crescentes de rotação foram bem diferentes das obtidas com velocidades decrescentes e, portanto, houve a necessidade da realização de leituras, em todas temperaturas e concentrações, nos dois sentidos. Como o objetivo deste trabalho não é o estudo da tixotropia do suco de laranja os dados estão sendo analisados e posteriormente será publicado trabalho sobre este assunto. Aqui, por hora, será reportada a presença da tixotropia no suco de laranja concentrado e em temperaturas de congelamento.

##### IV.4.1- ANÁLISE QUALITATIVA DA TIXOTROPIA

A presença da tixotropia no suco de laranja concentrado pode ser verificada através das figuras IV.46, IV.47, IV.48, IV.49, IV.50 e IV.51. Esses reogramas relacionam tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Pode-se observar o lóbulo de histerese em todas as temperaturas, principalmente na menor temperatura estudada (figura IV.46), pois a área formada pelas curvas ascendentes e descendentes é maior do que nas outras temperaturas, indicando a dependência do tempo e caracterizando o material como tixotrópico. Na maior temperatura analisada, verificamos que houve uma pequena variação dos valores de tensão de cisalhamento da curva ascendente em relação à descendente, ou seja, a área formada pelas curvas é menor, indicando que, à medida que se aumenta a temperatura, a tixotropia tende a desaparecer.

Segundo ORIOL & PASCUAL (1974) para um fluido ser considerado tixotrópico, as curvas do lóbulo de histerese devem passar pela origem das coordenadas, contradizendo ao encontrado no presente trabalho, pois em todas temperaturas verificou-se a presença da tensão inicial do suco de laranja, a qual é maior em baixas temperaturas. Pelas figuras IV.46 e IV.47, observa-se a presença da tensão inicial e nas demais figuras isso não é notado, devido aos seus valores serem pequenos.

O comportamento reológico das curvas crescentes e decrescentes, nas diversas temperaturas, foi analisado através do modelo de Casson o qual relaciona tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Os valores dos parâmetros deste modelo encontram-se na tabela IV.29, verificando-se que o valor de  $K_0$  aumenta à medida em que se diminui a temperatura e apresentou uma redução, quando comparado com as curvas ascendentes e descendentes. O parâmetro índice de consistência de Casson aumentou com a redução da temperatura e também em relação às curvas. Nota-se que, quando os valores destes parâmetros são comparados com os valores da tabela IV.2, houve uma pequena variação dos



valores dos parâmetros, pois, na obtenção dos dados da tabela IV.2, foi utilizada a média dos valores de tensão de cisalhamento das curvas crescentes e decrescentes. O estudo do comportamento reológico das curvas, utilizando o modelo de Casson, não foi encontrado na literatura. ALVAREZ et alii, utilizando leite condensado a 20,0 °C, determinou os parâmetros reológicos do modelo da lei da potência para as curvas crescentes e decrescentes a fim de estudar a influência da tixotropia no fluido. Os seus resultados mostram que houve redução do índice de consistência das curvas crescentes para as decrescentes e que o índice de comportamento praticamente não se alterou. O coeficiente de correlação para análise da regressão, em todas temperaturas, foi sempre superior à 0,993.

TABELA IV.29- Parâmetros do modelo de Casson para as curvas crescentes e decrescentes em diversas temperaturas.

T(°C)	IDA/VOLTA	K0(Pa) <sup>1/2</sup>	Kc(Pa*s) <sup>1/2</sup>	R
-19.4	IDA	4.9083	3.5224	0.995
-19.4	VOLTA	3.8166	3.5088	0.996
-13.7	IDA	4.8055	3.2240	0.995
-13.7	VOLTA	3.6376	3.4062	0.997
-9.7	IDA	4.2831	1.9468	0.991
-9.7	VOLTA	3.1515	2.0369	0.995
-7.0	IDA	4.0968	1.9442	0.993
-7.0	VOLTA	3.1444	2.0406	0.995
-4.8	IDA	4.0240	1.8131	0.993
-4.8	VOLTA	3.1864	1.8796	0.994
-0.5	IDA	3.6579	1.4983	0.993
-0.5	VOLTA	2.9563	1.5462	0.994

#### IV.4.2- ANÁLISE QUANTITATIVA DA TIXOTROPIA

Na análise quantitativa da tixotropia, utilizou-se o modelo proposto por WELTMANN (1943), o qual relaciona tensão de cisalhamento com o tempo (equação 4). Os parâmetros do modelo de Weltmann, nas temperaturas de -2,0 °C, -4,9 °C, -7,0 °C e 15,0 °C encontram-se nas tabelas IV.30, IV.31, IV.32 e IV.33, respectivamente. O parâmetro A<sub>1</sub>, que representa a variação da tensão de cisalhamento necessária para iniciar a degradação da estrutura foi melhor representada pela equação parabólica em função da velocidade angular do reômetro:

$$A_1 = a\Omega^2 + b\Omega + c \quad (IV.35)$$

O parâmetro "B<sub>1</sub>", que é o coeficiente de ruptura tixotrópica, pode ser representado pela equação 36:

$$B_1 = 1 / (a\Omega^2 + b\Omega + c) \quad (IV.36)$$

Pode-se observar, através das tabelas IV.30, IV.31, IV.32 e IV.33 que não foi possível estudar o efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo de Weltmann já que estes não tiveram um comportamento ordenado. PAREDES et alii (1988) mostraram, para molhos de salada, que os parâmetros A<sub>1</sub> e B<sub>1</sub> reduziram com o aumento de temperatura, a uma taxa de deformação constante. Resultados semelhantes obtiveram ALVAREZ et alii (1989) com leite condensado. O efeito da taxa de deformação sobre esses parâmetros, à temperatura constante, pôde ser melhor estudada. Em todas as temperaturas, o parâmetro A<sub>1</sub> elevou com o aumento da rotação, ou seja, da taxa de deformação aplicada ao suco. O coeficiente de ruptura tixotrópica B<sub>1</sub> elevou com o aumento da taxa de deformação nas temperaturas de -4,9 e 15,0 °C e nas outras temperaturas o valor do parâmetro apresentou uma grande variação.

TABELA IV.30- Modelo de Weltmann- Temperatura -2.0 °C		
Ω (Rpm)	A1 (Pa)	B1 (Pa/Min)
27.0	305.3	28.03
40.5	352.7	13.26
45.0	361.2	10.26
67.5	472.8	21.48
81.0	507.0	13.63

TABELA IV.31- Modelo de Weltmann- Temperatura -4.9 °C		
Ω (Rpm)	A1 (Pa)	B1 (Pa/Min)
40.5	293.1	6.360
45.0	309.5	7.287
67.5	468.9	38.410

TABELA IV.32- Modelo de Weltmann- Temperatura -7.0 °C		
$\Omega$ (Rpm)	A1 (Pa)	B1 (Pa/Min)
13.5	232.5	13.59
27.0	345.7	15.67
40.5	427.1	12.74
45.0	445.6	11.18

TABELA IV.33- Modelo de Weltmann- Temperatura 15.0 °C		
$\Omega$ (Rpm)	A1 (Pa)	B1 (Pa/Min)
3.0	30.64	1.272
27.0	100.7	7.598
67.5	166.4	8.700
135.0	252.1	11.75
243.0	355.0	14.38

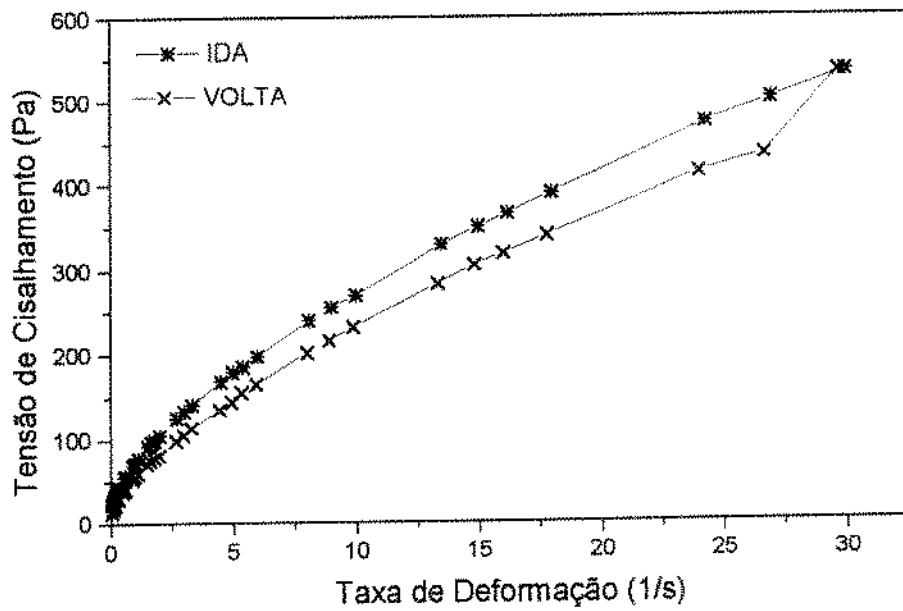


FIGURA IV.46 - Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de  $-19,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

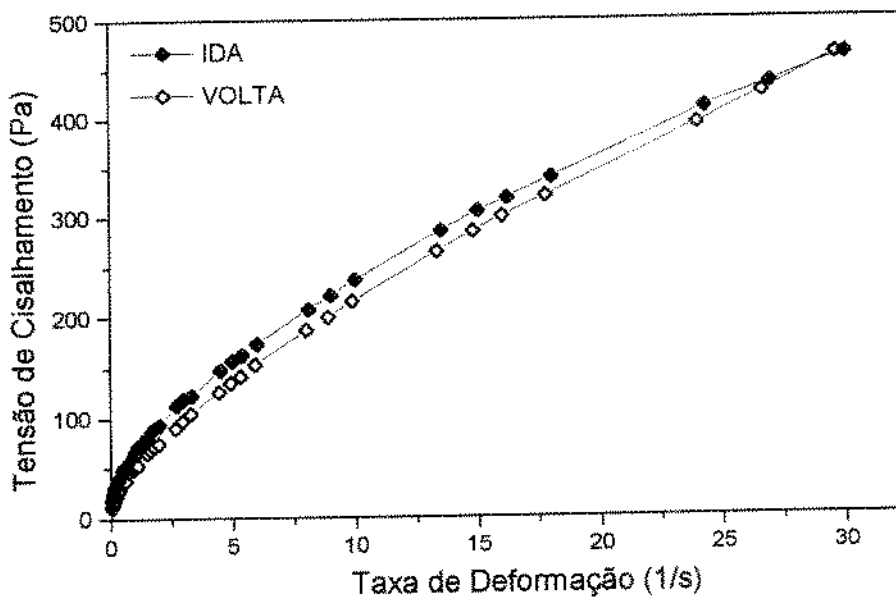


FIGURA IV.47 - Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de  $-13,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

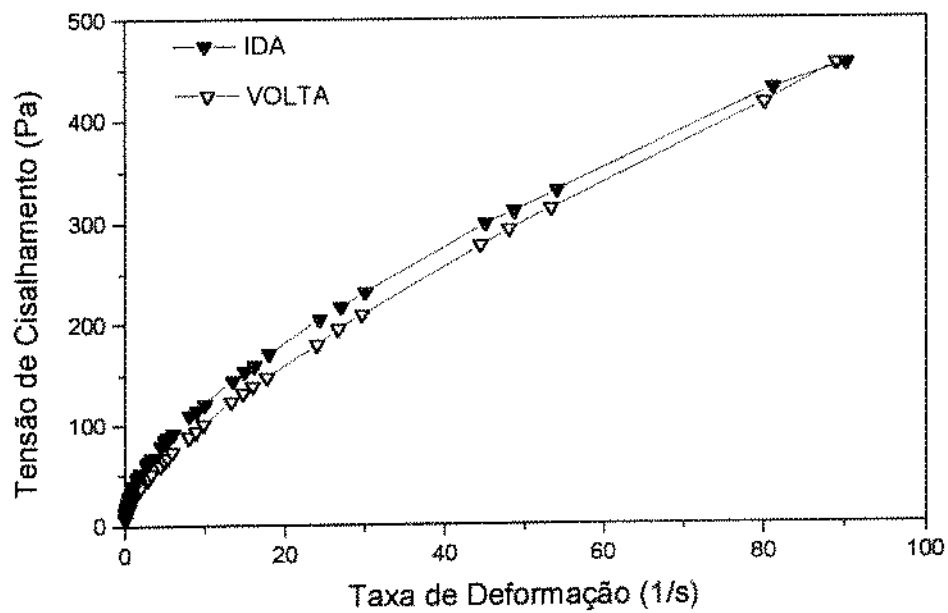


FIGURA IV.48 - Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de  $-9,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

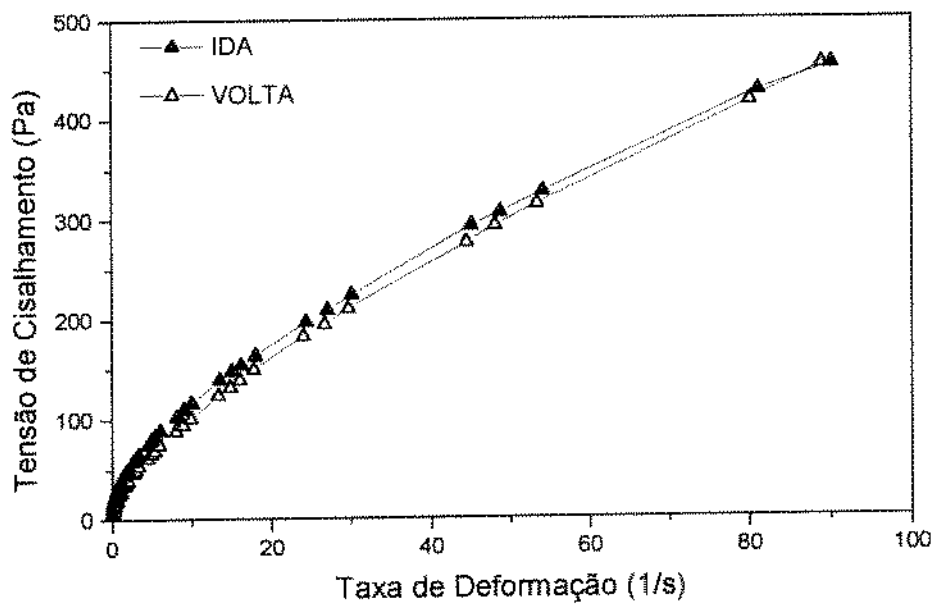


FIGURA IV.49 - Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de  $-7,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

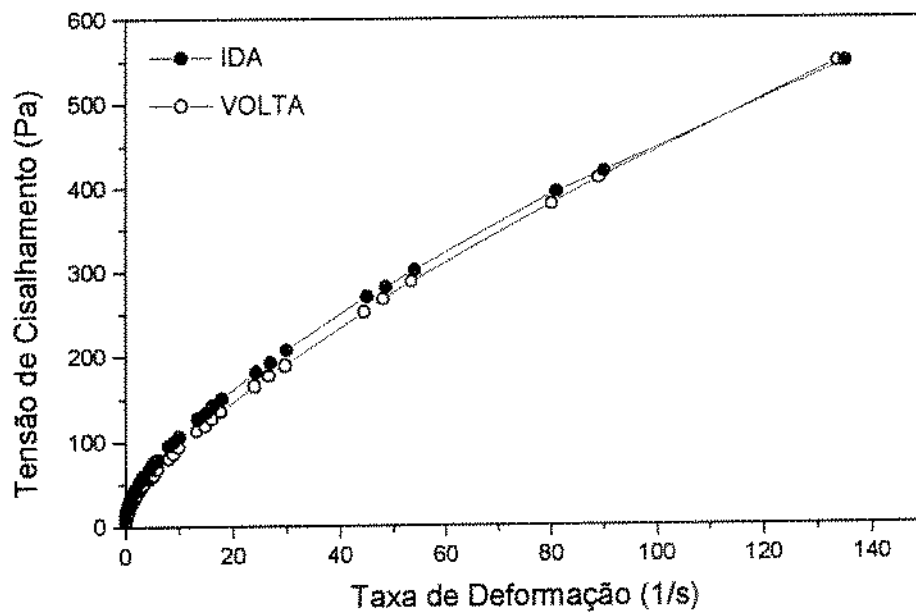


FIGURA IV.50 - Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de  $-4,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

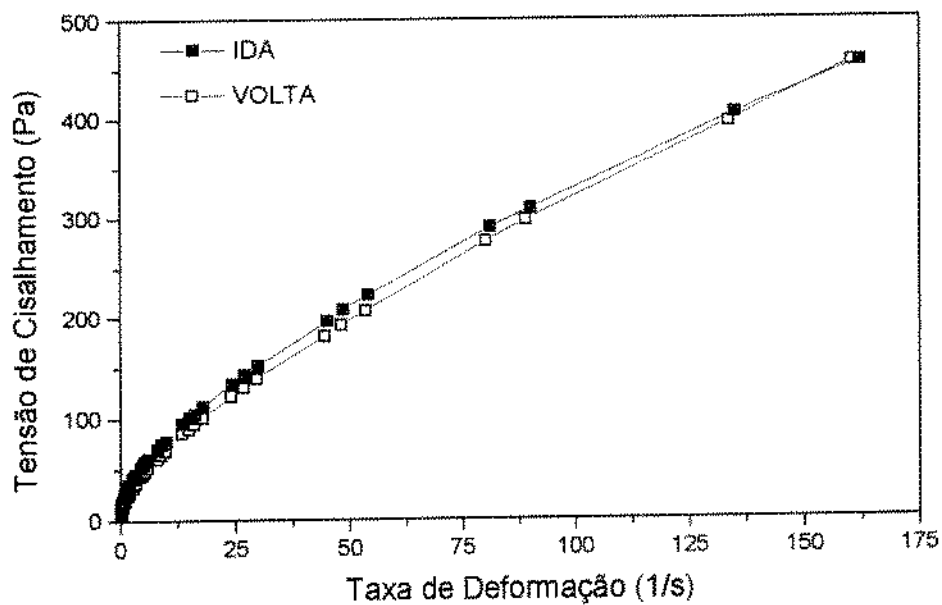


FIGURA IV.51 - Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para suco de laranja concentrado na temperatura de  $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## V- CONCLUSÃO

### V.1- MODELOS REOLÓGICOS

O uso dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk mostrou, de modo geral, ser adequado para o estudo do comportamento reológico do suco de laranja. A escolha por modelos que possuam o termo tensão inicial foi satisfatória pois, em determinadas faixas de temperaturas e concentração, encontrou-se valores significativos desse parâmetro.

O modelo de Mizrahi-Berk representou melhor, estatisticamente, o comportamento reológico do suco de laranja concentrado. VITALI (1983) também concluiu que o modelo de Mizrahi-Berk representou melhor o comportamento reológico do suco norte americano. Os valores dos parâmetros reológicos  $K_{0M}$ ,  $K_M$  e  $n_M$  obtidos neste trabalho (tabela IV.10), foram próximos aos obtidos por este autor (tabela IV.9), mostrando que o suco de laranja brasileiro apresenta praticamente o mesmo comportamento reológico do suco norte-americano tratado com enzimas para redução da viscosidade e com elevado teor de polpa. Assim, os resultados indicam que o efeito enzimático no suco norte-americano foi compensado pelo teor de polpa mais alto.

A concentração de 64,2 °Brix, principalmente nas baixas temperaturas, apresentou valores significativos de tensões iniciais. Nas concentrações de sólidos mais baixas encontrou-se valores muito pequenos de tensão inicial, sendo duvidoso afirmar a existência deste parâmetro. Na concentração de 55,0 °Brix, com os modelos de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk, foi possível verificar que a água congelada interfere substancialmente no comportamento reológico. Na mínima temperatura analisada (-19,4 °C) a regressão para ajuste dos modelos produziu valores negativos de tensão inicial e isso pode ser devido à interferência dos cristais de gelo nos ensaios com baixas taxas de deformação. Pode ser o caso de que altas taxas de deformação rompam a estrutura cristalina. Portanto necessita-se de um estudo mais ampliado a fim de verificar o efeito da água congelada sobre o comportamento reológico.

A maioria dos dados que não produziram bons ajustes foram obtidos apenas em corridas ascendentes da taxa de deformação (como no caso da concentração de 64,2 °Brix e faixa de temperatura entre 5,0 a 20,0 °C), ou foram determinados principalmente a baixas temperaturas. Nas aplicações industriais é importante o conhecimento dos parâmetros reológicos pois, além do gasto de energia para bombear um suco com maior viscosidade, há problemas devido à incorporação de ar, acarretando problemas de operação da bomba e ações indesejáveis como oxidação e contaminação. Outro problema que demanda atenção é o tempo de de carga e descarga de tanques, principalmente aqueles relacionados ao transporte. É

comum o aumento de até três vezes no tempo previsto nessas operações devido a produtos que escoam com menor facilidade.

## V.2- EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO

A temperatura apresentou grande influência sobre os parâmetros reológicos da tensão inicial e índice de consistência dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk. O efeito da temperatura sobre os parâmetros  $K_0$ ,  $\tau_{0H}$  e  $K_{0M}$  é representado respectivamente, pelas equações IV.23, IV.25 e IV.27, as quais mostraram que houve um bom ajuste dos dados nas diversas concentrações.

Os parâmetros  $K_0$ ,  $\tau_{0H}$  e  $K_{0M}$  foram fortemente afetados pela temperatura. Quanto menor a temperatura maiores foram os valores destes parâmetros em todas as concentrações. O ajuste dos valores de  $\tau_{0H}$  e  $K_{0M}$  em função da temperatura nas concentrações de 64,2 e 60,0 °Brix foi melhor representado pela equação parabólica. O pior ajuste com essa equação se deu na concentração de 55,0 °Brix e temperatura de -19,4 °C, para ambos os parâmetros, pois nesta temperatura e concentração o suco possui 30% de sua água congelada e esta interfere no comportamento reológico do suco de laranja. Com a retirada deste ponto o parâmetro  $K_{0M}$  ficou praticamente constante sendo assim melhor ajustado e o parâmetro  $\tau_{0H}$  não altera o tipo de equação. Este trabalho não foi programado para estudar o efeito da água congelada sobre o comportamento reológico.

O índice de consistência dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk são representados, respectivamente, pelas equações IV.24, IV.26 e IV.28.

Os parâmetros  $K_c$ ,  $K_H$  e  $K_M$  foram fortemente afetados pela temperatura. Quanto menor a temperatura maiores foram os valores destes parâmetros, em todas as concentrações. Para todos os parâmetros encontrou-se o pior ajuste na concentração de 55,0 °Brix devido ao valor do índice de consistência na temperatura de -19,4 °C. Quando este valor foi retirado, obteve-se para todos os casos, um bom ajuste da curva. Nesta temperatura e concentração a presença da água congelada diferencia essa amostra das demais e não é possível descrever o seu comportamento reológico com os mesmos parâmetros dos casos em que há pouco ou nenhum gelo. O parâmetro  $K_H$ , diferentemente do parâmetro  $K_M$ , não ajustou bem os dados na concentração de 64,2 °Brix, devido ao pior ajuste do modelo de Herschel-Bulkley aos dados experimentais. A influência da temperatura sobre os parâmetros  $K_c$ ,  $K_H$  e  $K_M$  foi maior para o suco de maior concentração. A temperatura não afetou o índice de consistência e este manteve-se praticamente constante em toda a faixa estudada, para todas as concentrações.



### V.3- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO SOBRE OS PARÂMETROS REOLÓGICOS

A concentração de sólidos solúveis tem grande influência sobre os parâmetros de tensão inicial e índice de consistência. O parâmetro tensão inicial em função da concentração, para todos os modelos, é melhor representado pelas equações, IV.29, IV.31 e IV.33, que são do tipo exponencial.

Para todos os parâmetros acima citados houve um bom ajuste em função da concentração, sendo que, na temperatura de  $-13,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  encontrou-se o pior ajuste. Para cada temperatura os parâmetros decresceram com a redução da concentração concluindo que a concentração de sólidos solúveis desempenha papel importante no comportamento reológico.

O estudo do efeito da concentração sobre o índice de consistência de Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk pode ser representado, respectivamente, pelas equações IV.30, IV.32 e IV.34.

Encontrou-se para os parâmetros KH e KM, em todas as temperaturas, um bom ajuste com a equação exponencial, sendo que o pior na de  $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os índices de consistência aumentaram com o aumento da concentração, mostrando que esta tem uma grande influência sobre este parâmetro.

O índice de comportamento do fluido dos modelos de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk não variou significativamente com a faixa de concentração estudada.

### V.4- TIXOTROPIA

A análise qualitativa mostrou que a temperatura exerce uma grande influência sobre a tixotropia. Ao aumentar a temperatura ocorre redução do lóbulo de histerese e este tende a desaparecer (figuras IV.49, IV.50, IV.51, IV.52, IV.53 e IV.54). Estes resultados são concordantes com os obtidos por ORIOL & PASCUAL (1974) e ALVAREZ (1989).

O ajuste do modelo de Casson, utilizado separadamente na caracterização reológica das curvas ascendentes e descendentes, mostrou presença do efeito tixotrópico pela diferença nos parâmetros  $K_0$  e  $K_c$ . O parâmetro  $K_0$  é menor na curva descendente do que na ascendente e aumenta com a redução da temperatura. Para o índice de consistência  $K_c$  ocorre aumento com a redução da temperatura e também em relação às curvas ascendentes e descendentes, com exceção da temperatura de  $-19,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na descrição do efeito tixotrópico pelo modelo de Weltmann, equação I.4, só foi possível representar as constantes A1 e B1 em função da taxa de deformação, não sendo possível ajustar qualquer dependência com relação à temperatura.

## VI- SUGESTÕES

Utilizar modelos reológicos não lineares com mais de três parâmetros, em particular o modelo de Osório (5 parâmetros) citado por OFOLI et alii (1987). Esta tentativa tem mais caráter descritivo do comportamento, sendo quase impossível usar modelos desse tipo em aplicações diretas de Engenharia.

Estudar os efeitos da presença de polpa suspensa, pH, pectina, outras variedades de laranja e outras frutas cítricas sobre o comportamento reológico. Esses estudos são importantes já que a indústria trabalha com todas essas variações nos mesmos equipamentos durante uma temporada. Os ajustes de operação de equipamentos são feitos caso a caso, não havendo uma metodologia fenomenológica.

Aplicar o estudo reológico no desenvolvimento de novos produtos e novos processos, como é o caso da ultrafiltração e da troca iônica pois a reologia e sua dependência com o pH são fatores determinantes do processo. Uma das limitações dos sistemas de ultrafiltração é justamente a alta viscosidade aparente. Uma das soluções é o tratamento enzimático para diminuir a viscosidade e melhorar o desempenho dos equipamentos, porém esse tratamento é considerado uma adulteração.

Estudar o efeito dos sólidos suspensos (fibras e polpa) no comportamento reológico, pois a tendência é o mercado demandar cada vez mais produtos com altos teores desses componentes e o seu valor comercial é maior.

## VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ, A.I., MELCÓN, E., COSTELL, E. & ZAPICO, J. Evaluación de la tixotropia en leche condensado. Influencia de la temperatura en el comportamiento reológico. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., v. 29, n. 4, p. 519-529, 1989.
- CARBONELL, E., COSTELL, E. & DURÁN, L. Comportamiento reológico de los productos derivados de fruta. Flujo, dependencia del tiempo y plasticidad. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., v. 30, n. 2, p. 189-209, 1990.
- CHENG, D.C.H. & EVANS, F. Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible tixotropic and antithixotropic fluids. Brit. J. Appl., 16, 1599-1617, 1965.
- COSTELL, E. & DURÁN, L. Bases para la evaluación e cuantificación de la tixotropia en productos derivados de fruta. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., v. 18, n. 4, p. 422-430, 1978a.
- CRANDALL, P.G. & DAVIS, K.C. Journal of Food Science, v. 55, n. 5, p. 1360-1364, 1990.
- CRANDALL, P.G., CHEN, C.S. & CARTER, R.D. Models for predicting viscosity of orange juice concentrate. Food Technology, v. 5, n. 36, p. 245-252, 1982.
- EZEL, G.H. Viscosity of concentrated orange and grapefruit juices. Food Technology, v. 13, p. 9-13, 1959.
- FIGONI, P. I. & SHOEMAKER, C. F. Characterization of structure behaviour of foods from their flow properties. Journal of Texture Studies, v. 12, p. 287-305, 1981.
- GALLEGOS, C., BERJANO, M., GARCIA, F. P., MUÑOZ, J. & FLORES, V. Destrucción estructural con la cizalla en mayonesas. En: Actas del VII Congreso Nacional de Química. Sevilla. v. III, p. 221-228, 1988.

- GUILHERME, I. Comportamento Reológico do Suco Laranja Concentrado Congelado. Relatório de Iniciação Científica - CNPq. Proc. 102201/92-7, 1992.
- GUILHERME, I., TELIS, J. R. & GASPARETTO, C. A. Tixotropia e pseudoplasticidade no comportamento reológico do suco de laranja concentrado e congelado. Trabalho apresentado, e em revisão, no Encontro sobre escoamentos em meios porosos (ENEMP), Florianópolis, 1994.
- HALMOS, A. L. & TIU, C. Liquid foodstuffs exhibiting yield stress and shear- degradability. Journal of Texture Studies, v. 12, p. 39-46, 1981.
- HOLDSWORTH, S.D. Applicability of Rheological Models to Interpretation of Flow and Processing Behaviour of Fluid Food Products. Journal of Texture Studies, v. 4, n. 2, p. 393-418, 1971.
- KRIEGER, L. M. & ELROD, H. Direct Determination of the Flow Curves of Non-Newtonian Fluids. II. Shearing Rate in the Concentric Cylinder Viscometer. Journal of Applied Physics, v. 2, n. 24, p. 134-136, 1952.
- MANOHAR, B., RAMAKRISHNA, P. & RAMTEKE, R. S. Effect of pectin content on flow properties of mango pulp concentrates. Journal of Texture Studies, v. 21, p. 179-190, 1990.
- MIZRAHI, S. & BERK, Z. Flow behaviour of concentrated orange juice. Journal of Texture Studies, v. 1, p. 342-355, 1970.
- MIZRAHI, S. & BERK, Z. Flow behaviour of concentrated orange juice: mathematical treatment. Journal of Texture Studies, v. 3, n. 1, p. 69-79, 1971.
- MIZRAHI, S. & FIRSTENBERG, R. Effect of Orange Composition on Flow Behaviour of Six Fold Concentrate. Journal of Texture Studies, v. 4, n. 6, p. 523-532, 1975.

- OFOLI, R.Y., MORGAN, R.G. & STEFFE, J.F. A generalized rheological model for inelastic fluid foods. Journal of Texture Studies, v. 18, p. 213-230, 1987.
- ORIOLO PASCUAL, J. Caracterización de fenómenos tixotrópicos. Afinidad, v. 31, n.1, p. 19-30, 1974.
- PAREDES, M.D.C., RAO, M.A. & BOURNE, M.C. Rheological characterization of salad dressing. 1. Steady shear, thixotropy and effect of temperature. Journal of Texture Studies, v. 19, p. 247-258, 1988.
- RAO, M. A. & COOLEY, H. J. Applicability of Flow Models with Yield for Tomato Concentrates. Journal of Food Process Engineering, v. 6, n. 3, p. 159-173, 1982.
- RAO, M. A., COOLEY, H. J. & VITALI, A. A. Flow Properties of Concentrated Juices at Low Temperatures. Food Technology, v. 38, n. 3, p. 113-119, 1984.
- RAO, M. A. Rheology of Liquid Foods - a review. Journal of Texture Studies, v. 2, n. 8, p. 135-168, 1977.
- RIEDEL, L. The refrigerating effect required to freeze fruits and vegetables. Refrigerating Engineering, July, p. 670-673, 1951.
- SCOTT-BLAIR, G. W. Rheology: a brief historical survey. Journal of Texture Studies, v. 1, n. 14, p. 14, 1969.
- SHERMAN, P. Industrial Rheology. Academic Press. London. New York (1970).
- TELIS, J. R., GASPARETO, C. A. & MAIA, C. A. Influência do Conteúdo de Polpa na Hidrodinâmica do Escoamento Laminar de Purê de Tomate. XIX Encontro sobre Escoamentos em Meios Porosos (ENEMP)- Campinas. v. II, p. 735-746, 1991.

- TELIS, J. R. & VIEIRA, J. A. G. Reologia de Fluidos Alimentícios com Taxa de Deformação Intermediária Utilizando o Reômetro de Esfera Descendente. Encontro sobre Escoamentos em Meios Porosos (ENEMP)- São Carlos, 1992.
- TELIS, J. R. & GASPARETTO, C. A. Parâmetros de escoamento de suco de laranja concentrado utilizando dados da força de arraste atuando sobre uma esfera. In: XXI Encontro sobre escoamento em meios porosos (ENEMP), v.1, p. 20-22, Ouro Preto, 1993.
- VAN WAZER, J., LYONS, J., KIN, K. & COLWELL, R. Viscosity and flow measurement. A laboratory handbook of rheology. 2a ed. Interscience publ. Nova York, 1963.
- VITALI, A. A. & RAO, M. A. Flow Behaviour of Guava Puree as a Function of Temperature and Concentration. Journal of Texture Studies, v. 13, n. 13, p. 275-289, 1982.
- VITALI, A. A. Comportamento Reológico do Suco de Laranja Concentrado Congelado à Baixas Temperaturas. Dissertação (Doutorado em Engenharia), Faculdade de Engenharia Química EPUSP, 1983.
- VOCADLO, J. J. & CHARLES, M. E. Measurement of Yield Stress of Fluid- Like Viscoplastic Substances. Can. J. Chem. Eng., v. 49, p. 576-582, 1971.
- WELTMANN, R. N. Breakdown of thixotropic structure as function of time. Journal of Applied Physics, v. 14, p. 343-350, 1943.