

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**REDUÇÃO DA VISCOSIDADE EM SUCO DE LARANJA
CONCENTRADO COM TRATAMENTO
ENZIMÁTICO**

PARECER

Este exemplar corresponde a re-
dação final da tese defendida -
por PATRICIA MARIA ONOFRE, e -
aprovada pela Comissão Julgadora
em 25/01/96.

Campinas, 25 de janeiro de 1996


PROF. DR. JOSÉ GILBERTO JARDINE

Presidente da Banca

PATRÍCIA MARIA ONOFRE
ENGENHEIRA DE ALIMENTOS


PROF. DR. JOSÉ GILBERTO JARDINE
ORIENTADOR

PROF. DR. JAVIER TELIS ROMERO
CO-ORIENTADOR

Trabalho de tese apresentado à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Tecnologia
de Alimentos .

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. José Gilberto Jardine - orientador


Prof.^a. Dr.^a Hilary C. Menezes - membro


Prof.^a. Dr.^a Gláucia Maria Pastore - membro

Prof. Dr. Carlos A. Gasparetto - membro

À Deus acima de tudo;

Aos meus sogros Paulo e Elza pelo apoio e carinho;

Aos meus pais Walter e Leila pelo amor, estímulo e valioso exemplo de vida;

Ao meu marido Sérgio pelo enorme incentivo, compreensão , dedicação e muito amor .

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Dr. José Gilberto Jardine e Dr. Javier Telis Romero pela orientação segura , dedicação , apoio , incentivo e amizade .

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) , especificamente ao Departamento de Tecnologia de Alimentos - F.E.A. , por conceder-me a oportunidade da realização deste estudo .

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista (UNESP) , campus de São José do Rio Preto , por conceder-me a utilização dos laboratórios e equipamentos necessários para o desenvolvimento desta pesquisa .

À CAPES pelo auxílio financeiro .

À FAPESP , pelo suporte financeiro na forma de projeto , processo nº 92/2575-2 , o que possibilitou a compra de equipamentos utilizados neste estudo .

À Profª. Mieko Kimura pela valiosa colaboração na realização da análise sensorial e pela amizade .

Aos Profs. Dr. Marcelo Andrés Fossey (Departamento de Física) e Dr. João Cláudio Thoméo , pelo auxílio no utilização do Software Origin .

Aos técnicos de laboratório João Carlos Camargo de Oliveira e Cláudia Regina Argêo , pela enorme paciência e pela colaboração no desenvolvimento da parte experimental .

Ao técnico de laboratório João Jesuíno pela ajuda no manuseio de equipamentos .

Aos meus colegas de Pós-Graduação pelos momentos de descontração .

À Vanessa pela amizade sincera e força nos momentos mais difíceis .

ÍNDICE GERAL

RESUMO	IV
ABSTRACT	V
1.INTRODUÇÃO	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Generalidades	3
2.2. Processamento de suco de laranja concentrado congelado	7
2.2.1. Recepção	7
2.2.2. Seleção	7
2.2.3. Lavagem	8
2.2.4. Extração	8
2.2.5. Finisher	8
2.2.6. Centrifugas	9
2.2.7. Concentração	9
2.2.8. Resfriamento e Armazenamento	10
2.3. Estudos Reológicos	12
2.3.1. Reologia dos fluidos	12
2.3.2. Desenvolvimento dos modelos reológicos	15

2.3.3. Influência da concentração de sólidos solúveis no comportamento reológico de fluidos	17
2.3.4. Medidas reológicas	19
2.3.5. Comportamento reológico dos sucos de frutas	22
2.3.6. Reologia de suco de laranja	23
2.4. Redução da viscosidade do suco de laranja concentrado congelado	26
2.5. Aplicação das enzimas pectinolíticas	28
2.5.1. Enzimas em geral : propriedades e aplicações industriais	28
2.5.1.1. Enzimas hidrolíticas : Pectinases	29
2.5.1.2. Efeito da temperatura e do pH na atividade enzimática	30
2.5.2. Enzimas pectinolíticas no processamento de frutas	31
2.5.3. Enzimas pectinolíticas no processamento de laranja	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Material	34
3.1.1. Matéria - prima	34
3.1.2. Reagentes	34
3.1.3. Evaporador rotativo	35
3.1.4. Reômetro	35

3.2. Métodos	37
3.2.1. Preparo e tratamento enzimático da amostra	37
3.2.2. Determinações físicas e químicas	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Caracterização físico - química do suco de laranja concentrado congelado	46
4.2 Reologia do suco de laranja concentrado congelado sem e com tratamento enzimático	47
4.2.1 Índice de comportamento do fluido " n "	53
4.2.2. Índice de consistência do fluido " k "	54
4.2.3. Viscosidade Aparente " μ_{ap} "	55
4.2.4. Avaliação comportamental entre o suco de laranja concentrado congelado tratado enzimaticamente com o suco não tratado	63
4.3. Avaliação Sensorial	65
5. CONCLUSÕES	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

RESUMO

Foi objetivo dessa pesquisa , o desenvolvimento de uma tecnologia que permitisse obter índices de concentração de sólidos solúveis do suco de laranja superiores à 65 °Brix sem elevar os valores da viscosidade .

Conseguiu-se a hidrólise das macromoléculas responsáveis pelo aumento da viscosidade do suco de laranja com a utilização do complexo enzimático Citrozym 100L , produzido pela Novo Nordisk , favorecendo a etapa de concentração e satisfazendo plenamente o objetivo do trabalho .

As amostras de suco de laranja tratadas com o complexo enzimático Citrozym 100L apresentaram uma acentuada redução na viscosidade quando comparadas com o suco não tratado , sendo em torno de 60% para as concentrações de sólidos solúveis de 73 °Brix .

A avaliação sensorial mostrou não haver diferenças significativas quanto ao sabor , aroma e cor entre o suco de laranja tratado com o complexo enzimático e o suco não tratado .

ABSTRACT

The objective of this research was to develop a new technology aimed at obtaining a concentration index of soluble solids in orange juice , greater than 65°Brix , without raising the viscosity of the fluid .

The hydrolysis of the macromolecules which are responsible for the increase of viscosity of orange juice , was attained by using the enzyme complex Citrozym 100L , produced by Novo Nordisk , which allowed for the concentration stage to be carried out as planned in the objectives of this research .

The orange juice samples treated with the enzyme complex Citrozym 100L showed a remarkable viscosity reduction when compared with untreated orange juice , namely 60% for the 73 °Brix soluble solids concentrations .

The sensorial evaluation showed no significant differences with respect to odor, flavor and color between the enzyme treated and untreated juices .

1.INTRODUÇÃO

Atualmente tem crescido o interesse em se aperfeiçoar a eficiência do transporte (dentro e fora da indústria) dos volumes de suco , e uma maneira de aperfeiçoamento é a diminuição de volume e peso pela retirada de água . No caso do suco de laranja , a elevação do índice de concentração à níveis superiores à 65 °Brix é viável se ocorrer a redução da viscosidade do suco , o que é possível pela diminuição do tamanho das macromoléculas de substâncias pécticas responsáveis pela elevada viscosidade do produto quando concentrado .

A viscosidade é um fator importante durante a concentração de sucos cítricos, especialmente na produção de concentrados com alta densidade , devido à ineficiência da operação quando o produto torna-se altamente viscoso . Ela afeta cinco das maiores partes dos equipamentos usados no processamento do suco : evaporadores , resfriadores , tanque "farm" , bombas e tubos . Por isso , é necessário estimar a reologia do suco concentrado , com a finalidade de fazer cálculos de engenharia para propor desenhos de equipamentos e taxas de transferência de calor . Além de que , o cálculo da reologia é necessário para determinar o consumo de energia na planta de processamento de suco .

As propriedades reológicas do suco de laranja varia com o variedade e a estação do ano em que foi plantada a laranja .

Quando um suco de laranja é concentrado por evaporação e posteriormente congelado , a alta viscosidade reduz a taxa de resfriamento porque o coeficiente de calor é menor . Desta forma , mais energia é gasta para se obter a mesma taxa de congelamento .

Também é possível que esta característica seja um indicador da estabilidade do concentrado , a qual é um importante fator de qualidade . Por estas razões , há necessidade de conhecimentos adicionais sobre a viscosidade de concentrados cítricos .

O suco de laranja concentrado possui comportamento reológico não - Newtoniano , como resultado da interação complexa entre açúcares solúveis, substâncias pécticas coloidais e sólidos suspensos ou polpa (EZELL , 1959 ; SARAVACOS , 1968).

Muitos estudos apontam o controle da viscosidade como um ponto crítico na eficiência do evaporador ; no bombeamento ; na estocagem de suco de laranja concentrado (devido ao grande volume) ; e também deve considerar-se que concentrados de suco de laranja com alta viscosidade não são facilmente reconstituíveis .

O objetivo deste trabalho foi determinar a reologia dos sucos tratados enzimaticamente e otimizar o processo de produção de suco de laranja concentrado , pela redução da viscosidade aparente utilizando enzimas pectinolíticas com conseqüente redução de custos de evaporadores , bombeamento, congelamento , estocagem e transporte .

Este trabalho faz parte dos seguintes projetos : FAPESP nº 92/2575-2 ; CNPQ nº 521066/94-8 e FUNDUNESP nº 350/94 .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES

Uma produção comercial significativa de laranja para processamento de suco , foi iniciado na Flórida na década de 20. Na década de 30, o valor da vitamina C no suco cítrico ganhou publicidade e a demanda de produtos cítricos aumentou . O desenvolvimento de suco concentrado de laranja na década de 40 segundo MACDOWELL et alii (1948) foi o mais importante passo no crescimento da indústria de processamento de laranja . Desde a primeira negociação de suco concentrado em 1945 - 46 , estas vendas tiveram um rápido crescimento no volume excedendo todos os outros produtos cítricos .

Nesta fase , as indústrias de processamento de suco de laranja permaneceram em um número relativamente pequeno. Devido às constantes geadas na Flórida , região onde se produzia a laranja para industrialização , a primeira planta para processar suco concentrado usando a tecnologia da Flórida foi construída na cidade de Araraquara (estado de São Paulo) no ano de 1963 (HASSE 1987) .

Tendo encontrado condições favoráveis , as indústrias de processamento de citrus expandiram rapidamente no Brasil . Nos anos de 1983-84, a produção de laranja industrial no Brasil ultrapassou a dos Estados Unidos , tornando-se o país número um em produção de laranja industrial .

A inovação do sistema de transporte e de estocagem dos grandes volumes, tanto nos terminais para a exportação quanto para a importação , viabilizou o transporte em navios transcontinentais agilizando a exportação de suco de laranja . Estimulados pelos altos preços do suco de laranja devido às constantes geadas na Flórida , as plantações de laranja expandiram rapidamente para o México e China na década de 80 .

No Brasil , o Estado de São Paulo destaca-se na produção de laranja , e é onde também concentram-se a grande maioria das indústrias de processamento de suco de laranja .

O consumo interno de suco de laranja processado tem aumentado ultimamente no Brasil . Segundo a ABECITRUS (Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos) , o consumo está estimado em 80% de caixas na safra de 1995 / 1996 , que tem previsão de 320 milhões de caixas , o que representa um aumento de 60% em relação à safra 94 / 95 (CESARE , 1995) . A produção de laranja nos últimos 5 anos , no Brasil , pode ser vista na tabela 2.1 .

Tabela 2.1 : Produção de laranja e exportação do suco concentrado congelado no Brasil no período de 1990 a 1995 .

safra	produção de frutas (milhões de caixa)	processamento (milhões de caixa)	exportação de suco (mil toneladas)	receita com exportação (US\$ / milhões)
90 / 91	240	200	791	889
91 / 92	244	204	959	1113
92 / 93	315	275	1045	678
93 / 94	302	247	900	830*
94 / 95	298*	240	—	—

* : PREVISÃO

— : DADO NÃO DISPONÍVEL

FONTE : BARELLI (1995)

O Brasil é responsável por aproximadamente 80% do suco de laranja exportado concentrado congelado no mundo . Como consumidores , destacam-se o mercado Europeu , que recebe 54% do suco exportado seguido pelo mercado americano que importa 34% , já o mercado japonês e o coreano importam 7% e outros mercados 5% (ABECITRUS) .

Nos últimos cinco anos , a produção mundial de suco de laranja concentrado congelado aumentou consideravelmente como se pode verificar na tabela 2.2 .

Tabela 2.2 : Produção de suco concentrado de laranja a 65° Brix (mil toneladas) .

PAÍS	91/92	92/93	93/94	94/95 (F)
GRÉCIA	10351	11800	8700	8000
ISRAEL	23998	19014	27505	27088
ITÁLIA	49248	38475	35397	29241
MÉXICO	14000	22000	25000	31000
MARROCOS	6713	9063	21076	13000
ESPAÑA	33000	27000	24000	22000
TURQUIA	8300	8200	8400	8500
U.S.A.	661495	861894	793918	882161
ARGENTINA	12000	12000	10000	N.A.
AUSTRÁLIA	29253	25033	26125	N.A.
BRASIL	1145000	1113000	1070000	1000000
ÁFRICA DO SUL	10730	13337	13337	N.A.
CANADÁ	0	0	0	0
ALEMANHA	0	0	0	0
JAPÃO	150	150	150	150
CORÉIA	7940	14673	7402	6031
SUÉCIA	0	0	0	0

(F) : PREVISÃO

FONTE : USDA - UNITED STATES DEPARTAMENT OF AGRICULTURE

OBS : 94/95 - BRASIL - FONTE : ABECITRUS

2.2 PROCESSAMENTO DO SUCO DE LARANJA CONCENTRADO CONGELADO

O fluxograma da produção de suco concentrado congelado está apresentado na Figura 2.1 . As etapas que envolvem o processo são basicamente as seguintes :

2.2.1 RECEPÇÃO

As laranjas chegam nas indústrias em caminhões à granel , os quais são pesados e dirigidos à uma rampa onde são presos e inclinados para que as laranjas escoem aos silos de recepção dotados de esteira para transportar aos silos de estocagem . Nessa etapa , ocorre uma pré - seleção ,onde os frutos verdes e danificados são eliminados retornando aos caminhões que são novamente pesados e o valor descontado do inicial .

2.2.2 SELEÇÃO

A seleção das laranjas é realizada através de inspeção visual enquanto as frutas são levadas em uma esteira rolante . As laranjas descartadas são mandadas para a linha de processamento de ração, enquanto que as laranjas selecionadas são levadas em elevadores para silos onde ficam armazenadas de 6 à até 24 horas no máximo . Durante este período os frutos ficam mais moles facilitando a etapa da extração , o que proporcionará maior rendimento. É também nesta etapa que realiza-se a amostragem do lote para determinar a relação °Brix / Acidez (a esta relação se dá o nome de Ratio).

2.2.3 LAVAGEM

As frutas são enviadas por esteiras onde sofrem lavagem por aspersores que contém água e cloro (20 a 200 ppm de cloro livre) podendo assim diminuir a contaminação microbiológica nos sucos . A seguir , vão para o classificador , os quais são rolos giratórios separados em uma distância estabelecida . Isto faz com que as laranjas sejam mandadas para extratoras reguladas para seus diâmetros , proporcionando um maior rendimento na extração .

2.2.4 EXTRAÇÃO

Esta é a principal etapa do processamento , pois é nessa etapa que ocorre a separação de três produtos : suco , bagaço e óleo essencial . Se a extratora estiver mal regulada , haverá perda tanto no rendimento do suco , quanto no de óleo essencial . Além do que , o óleo pode ser incorporado no suco provocando sabor amargo . No Brasil , grande parte das extratoras usadas são as da FMC , as quais são constituídas de copos que se interpenetram , comprimindo a laranja inteira .

2.2.5 FINISHER

Nesta etapa o suco é carregado por um parafuso de rosca sem fim , a qual prensa o suco contra uma peneira. O finisher pode diminuir o teor de polpa para até 12% .

2.2.6 CENTRÍFUGAS

Aqui é feita a padronização do teor de polpa do suco , o qual varia de 3 a 5% , dependendo da exigência do mercado . A centrífuga comumente utilizada é a de pratos cônicos de descarga automática , a qual separa a polpa do suco por diferença de densidade . A quantidade de descargas da polpa é determinada pelo operador , quanto maior o número de descargas por minuto , menor será o teor de polpa do suco .

2.2.7 CONCENTRAÇÃO

Nos processos industriais o suco é aquecido rapidamente por volta de 90°C. A temperatura exata depende do equipamento em uso e do fluxo de suco , sendo que o tempo de retenção varia entre 5 e 45 segundos, esta é a pasteurização . A concentração do suco é realizada em evaporadores à vácuo de múltiplo efeito , os mais comuns são os tipo " TASTE " (Temperature Accelerated Short Time Evaporator) . Esses evaporadores têm cinco ou mais efeitos , com vários estágios em cada efeito, além de um resfriador " flash " . Eles permitem obter um produto de alta qualidade com menor consumo de energia , portanto a preços mais baixos (RODRIGUES & VIEGAS , 1980) .

O suco permanece nos evaporadores tipo TASTE de 7 a 10 minutos , mantendo suas características mais próximas do suco recém extraído . O vácuo é superior à 27 polegadas de Hg no último efeito e o consumo de vapor é de aproximadamente 1 Kg para 4.5 Kg de água evaporada .

2.2.8 RESFRIAMENTO E ARMAZENAMENTO

O suco concentrado deixa os evaporadores à 65 °Brix e é coletado em um resfriador " flash " onde atinge temperatura por volta de 15 °C devido à evaporação adiabática da água .

Em seguida , o concentrado é resfriado até - 4°C em trocador de calor à placas e armazenado em tanques refrigerados , ou em tambores , os quais são armazenados em câmaras frigoríficas à aproximadamente - 25°C .

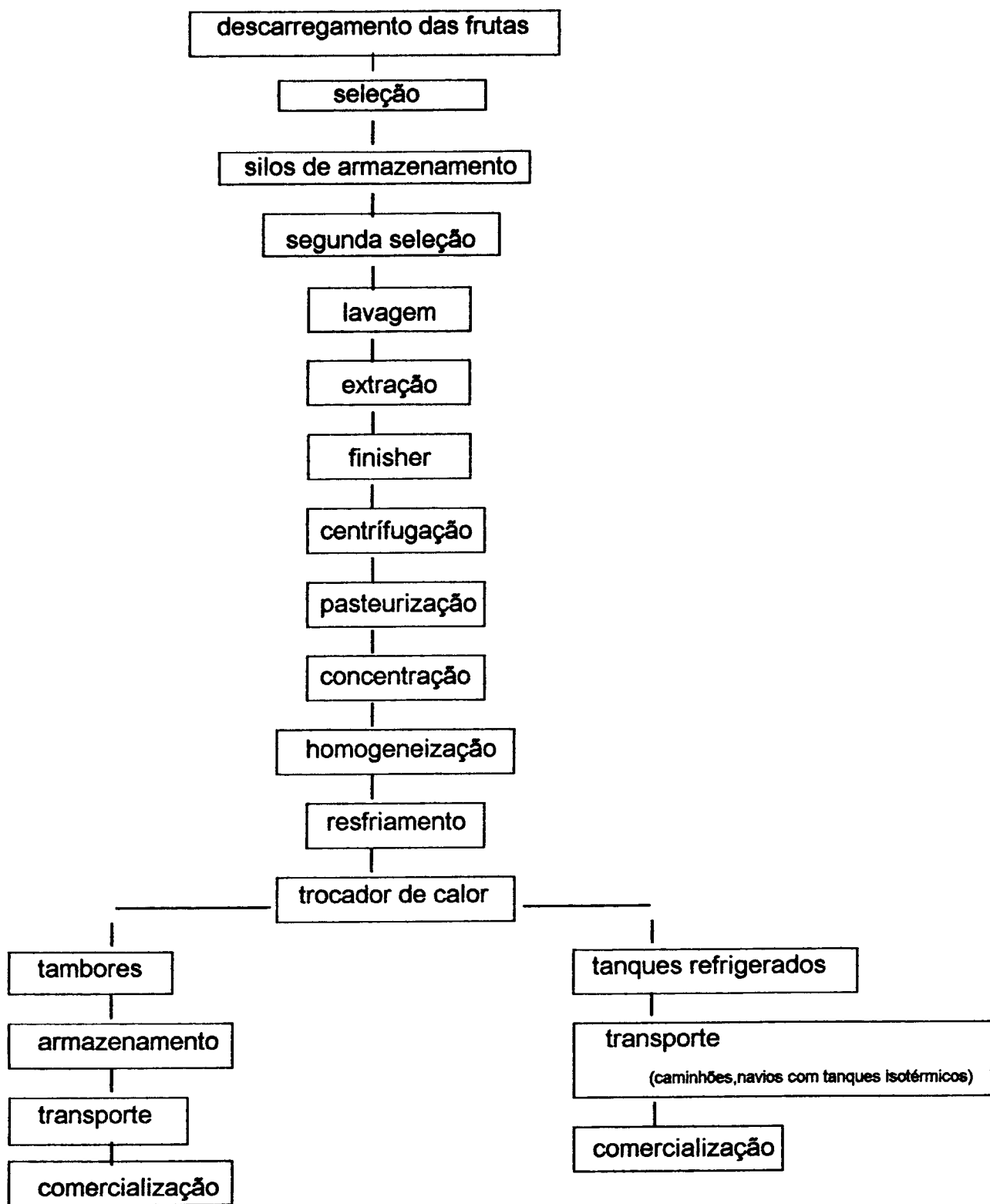


Figura 2.1 : Fluxograma de produção de suco de laranja concentrado congelado

2.3 ESTUDOS REOLÓGICOS

2.3.1 Reologia de fluidos

Do ponto de vista reológico , os fluidos são classificados em duas categorias . Existem aqueles que obedecem à bem definida lei de Newton para viscosidade, isto é tais que a relação entre a tensão de cisalhamento e gradiente de velocidade é constante , para dadas condições de temperatura e pressão , são denominados Newtonianos . São geralmente fluidos simples : água , óleos , solventes orgânicos e soluções de substâncias de baixa massa molecular , como glicose , sacarose , etc . Todos os gases se enquadram nessa categoria .

Os fluidos que exibem desvio dessa lei , ou seja , quando a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade é não constante , são denominados não - Newtonianos .

Para efeito de estudo , os fluidos não - Newtonianos são classificados em categorias , de acordo com o desvio que apresentam à lei de Newton :

a) Fluidos pseudoplásticos

Essa categoria agrupa a maioria dos fluidos de comportamento não - Newtoniano . São fluidos independentes do tempo , sem tensão residual , que começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais . Para os fluidos pseudoplásticos , a taxa de acréscimo na tensão de cisalhamento diminui com o aumento da taxa de deformação .

Essa classe é representada por produtos como polpas e sucos altamente concentrados de frutas (CHARM , 1960 ; HOLDSWORTH , 1971 ; VITALI et alii , 1974 , VITALI , 1983) , soluções de pectina (SARAVACOS & MOYER , 1968) . Segundo HOLDSWORTH (1971) , esse comportamento é explicado pela modificação

da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade . Essas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente , diminuindo a resistência ao escoamento . Esses fluidos tendem a um comportamento Newtoniano a grandes gradientes de velocidade , devido ao total alinhamento molecular . Também em baixos gradientes de velocidade tendem ao comportamento Newtoniano devido a completa distribuição ao acaso na orientação das partículas .

b) Fluidos dilatantes

Os fluidos dilatantes são independentes do tempo , sem tensão residual , que começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais . Para os fluidos dilatantes , a taxa de cisalhamento aumenta com o aumento da taxa de deformação . Alguns fluidos desse grupo são : suspensões de amido , mel de abelha de flor de certos eucaliptos.

c) Fluidos de Bingham

Os fluidos de Bingham são fluidos independentes do tempo , que apresentam tensão residual , a partir da qual o fluido apresenta um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação . São geralmente soluções concentradas de polímeros , conforme VAN WAZER et ali. (1963) e dispersões concentradas de proteínas segundo MENJIVAR & RHA (1980) .

d) Fluidos pseudoplásticos com tensão residual

Muitos fluidos apresentam uma tensão residual como os fluidos de Bingham mas, a partir dessa tensão residual , apresentam um comportamento reológico semelhante ao dos pseudoplásticos , após ultrapassar a tensão residual .

e) Fluidos dilatantes com tensão residual

Os fluidos pertencentes a esse grupo apresentam um comportamento reológico análogo ao dos dilatantes , após ultrapassada a tensão residual .

f) Fluidos tixotrópicos

Fluidos desse grupo apresentam um comportamento reológico dependente do tempo . A tensão de cisalhamento decresce reversivelmente com o tempo , fixadas a temperatura e a taxa de deformação , ou seja , o processo de rompimento das estruturas dos fluidos tixotrópicos depende do tempo , além de depender da taxa de deformação (SKELLAND , 1967) .

Se a curva reológica de fluidos desse grupo for obtida através de um único experimento , no qual a taxa de deformação varia monotonicamente crescente desde zero até um valor máximo e , imediatamente após atingir o máximo , a taxa de deformação varia monotonicamente e decrescente até zero , obter-se-á uma curva de histerese (SKELLAND , 1967) .

g) Fluidos reopéticos

Os fluidos denominados reopéticos também são conhecidos como fluidos de tixotropia negativa (GOVIER , 1972) , ou anti- tixotrópicos (SKELLAND , 1967) . Apresentam acréscimo reversível na tensão de cisalhamento com o tempo , para uma dada temperatura e taxa de deformação . Esses fluidos também apresentam uma curva de histerese porém a viscosidade aumenta com tempo .

h) Fluidos viscoelásticos

Esses fluidos apresentam propriedades viscosas e elásticas , sendo que as propriedades viscosas podem ser não Newtonianas e dependentes do tempo e as propriedades elásticas se manifestam através da presença de tensões perpendiculares à direção do cisalhamento , de magnitude diferente das tensões normais paralelas à direção do cisalhamento (TORREST , 1982) .

2.3.2 Desenvolvimento dos modelos reológicos

A maioria dos parâmetros reológicos do suco de laranja concentrado tem sido representado pelo modelo de Ostwald - De Waele , que é muito simples e utilizado extensamente em aplicações de engenharia :

$$\tau = K (\dot{\gamma})^n \quad (2.1)$$

onde : τ = tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação

K = índice de consistência

n = índice de comportamento do fluido

Os parâmetros K e n são obtidos do coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico entre $\ln \tau$ vs $\ln \dot{\gamma}$, respectivamente .

Para determinar o efeito da temperatura sobre o índice de consistência , a conhecida equação de Arrhenius é empregada :

$$K = K_0 \exp (E / RT) \quad (2.2)$$

onde E é a energia de ativação , R é a constante dos gases , K_0 é o índice de consistência numa temperatura de referência e T é temperatura absoluta . Graficando $\ln K$ vs $1 / T$, os parâmetros E / R e K_0 são obtidos .

A viscosidade aparente pode ser determinada pela equação :

$$\mu_a = K (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (2.3)$$

A determinação dos parâmetros dos modelos (equações de 2.1 - 2.3) são obtidos por regressão linear .

2.3.3 Influência da concentração e tamanho das moléculas dos sólidos solúveis sobre o comportamento reológico de fluidos

Ao tentar estabelecer uma relação entre a estrutura e o comportamento reológico de um sistema disperso, verificou-se que a primeira está diretamente relacionada com a composição e natureza química das fases que o integram. As principais características de ambas as fases que mais influenciam, teoricamente, na configuração estrutural e portanto, no seu comportamento reológico, são estas apresentadas à seguir.

Na fase dispersa as mais importantes são: composição química; concentração em volume e em tamanho; forma e distribuição das partículas. A concentração em volume da fase dispersa influi diretamente no grau de interação hidrodinâmica entre as partículas e, portanto, na possível formação de flóculos e agregados. As características físicas das partículas (tamanho, forma e distribuição) influem, por outro lado, na viscosidade das dispersões diluídas, na consistência dos concentrados normais, e na viscoelasticidade dos mais concentrados. Por outro lado, influem também na velocidade de formação de flóculos e agregados, pois estes determinam em parte, o número de partículas por unidade de volume. Portanto quanto maior for o tamanho das partículas, e o tipo de distribuição que os sistemas apresentem, maior será a viscosidade. Da composição química das partículas dependem em grande parte, a intensidade das forças interparticulares e intermoleculares.

Sabe-se que a viscosidade torna-se maior com o aumento da concentração de sólidos solúveis. Segundo SCHLIEPHAKE (1963), este fato estaria ligado a dois aspectos interdependentes. O primeiro diz respeito à redução de fluido para a "lubrificação" inter-molecular, de tal forma que o atrito aumenta. O segundo aspecto relaciona-se com a formação de hidratos pelos íons e moléculas em altas concentrações. O solvente não é mais suficiente para saturar todas as moléculas, e essas começam a formar agregados. Esses dois aspectos se somam, introduzindo um rápido aumento da viscosidade, observado nas soluções de sacarose.

VITALI (1981), em revisão de literatura e em RAO et alii (1981), verificaram a existência de duas equações matemáticas que representam a dependência da viscosidade aparente com o teor de sólidos solúveis. São elas:

$$n_a = n_a' C^{a_1} \quad (2.4)$$

onde :

C = concentração de sólidos solúveis em °Brix

n_a' e a_1 = parâmetros da equação

GENOTELLE (1978) , descreveu a dependência da viscosidade aparente com a concentração de sacarose , na faixa de 0 a 85°Brix , pela equação :

$$n_a = n_a'' \exp(b_1 N) \quad (2.5)$$

onde :

N = concentração molar de sólidos solúveis ;

n_a'' e b_1 = parâmetros da equação

Entre as características da fase dispersante cabe destacar : a viscosidade, a composição química , a polaridade , o pH e a concentração de eletrólitos (se for um meio polar) . A influência da viscosidade da fase dispersante no comportamento durante o fluxo dos sistemas dispersos , é o único ponto onde existe um acordo entre os pesquisadores . Todos os trabalhos apresentados neste campo , afirmam que existe entre ambos uma proporcionalidade direta . A composição química , a polaridade e o pH , influem nas forças interparticulares e a concentração de eletrólitos (quando a fase dispersante é polar) incidem na carga superficial das partículas e portanto , na

força das ligações que configuram a estrutura do sistema e , conseqüentemente , aumentando a viscosidade .

2.3.4 Medidas reológicas

Para fluidos Newtonianos a viscosidade pode ser obtida através de uma única medida de tensão de cisalhamento e a correspondente taxa de deformação e em casos raros , também para não - Newtonianos (BRODKEY , 1967) .

Geralmente são necessários vários dados de tensão de cisalhamento e as correspondentes taxas de deformação , para então se adotar um modelo de comportamento reológico , para um fluido não - Newtoniano .

Existem quatro tipos básicos de equipamentos de uso comum para a obtenção de parâmetros reológicos :

- reômetro de tubo capilar
- reômetro rotacional de cilindros concêntricos
- reômetro rotacional de cone e placa
- reômetro de esfera descendente

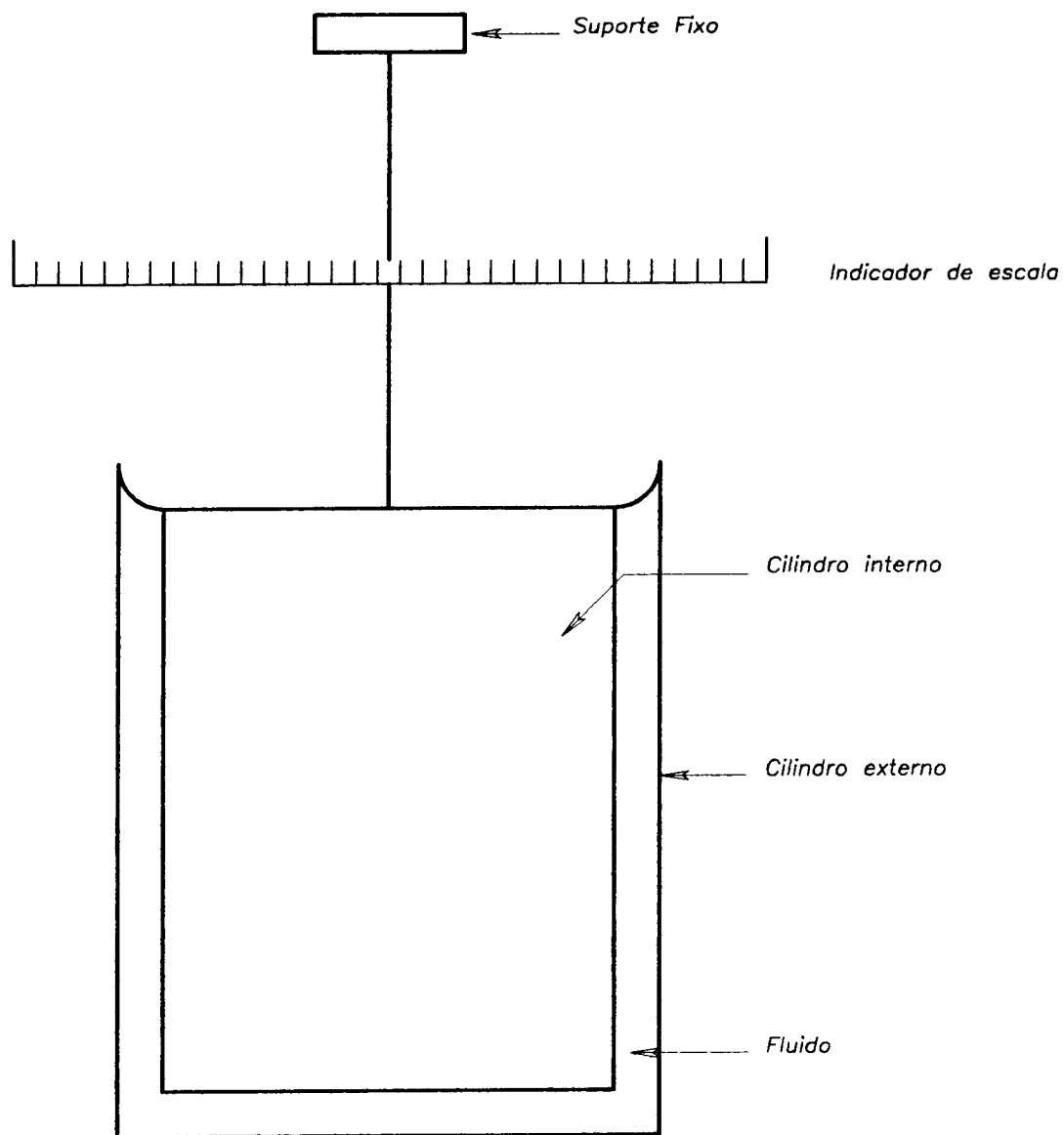
Na faixa das taxas de deformação utilizadas no processamento de suco de laranja concentrado uns dos reômetros que melhor se adapta é o rotatório de cilindros concêntricos . Estes reômetros são projetados para acusar cisalhamento no fluido localizado entre dois cilindros concêntricos sendo que um gira e o outro permanece estacionário permitindo-se obter curvas reológicas de fluidos , pela medida de várias velocidades angulares do cilindro rotativo e do torque aplicado ao cilindro fixo .

Como pode ser visto na figura 2.2, o cilindro interno é suspenso por uma haste fixada num suporte , de modo que esse cilindro permaneça fixo enquanto o cilindro

externo gira em velocidades angulares estabelecidas . O torque introduzido à haste sob condições , é lido na escala .

Os reômetros rotatórios de cilindros concêntricos são de dois tipos : cilindro interno fixo com cilindro externo que gira , e cilindro externo fixo com cilindro interno que gira .

Figura 2.2 : Diagrama esquemático do reômetro rotacional de cilindros concêntricos



2.3.5 Comportamento reológico dos sucos de frutas

A viscosidade e consistência dos sucos e purês de frutas são características físicas importantes , pois influem no desenvolvimento do processo de elaboração e na aceitação do produto pelo consumidor .

As características reológicas específicas de sucos e purês , e a explicação das mudanças que se produzem no fluxo durante determinadas operações do processo , requerem o conhecimento da relação entre as características químicas, físicas e estruturais , no comportamento reológico .

A problemática das análises e da pesquisa das causas que definem a viscosidade e consistência dos produtos fluidos derivados de frutas são originárias desde o começo da industrialização . Até hoje , a medida da viscosidade foi , em grande parte , empírica . A dificuldade inerente na adaptação dos modelos reológicos teóricos para identificar os comportamentos reais , se soma à carência de uma instrumentação adequada e portanto , a falta de uma metodologia analítica idônea .

Os sucos purês e concentrados de frutas (incluindo os de tomate) formam um grupo de produtos de características similares . Estão constituídos por uma fase dispersante , o soro , na qual se encontram açúcares , ácidos , pectinas solúveis e proteínas . A outra fase é a dispersa , composta por partículas de diferente forma e volume , procedentes dos tecidos das frutas (JIMENES & DURAN , 1979) .

Para a manipulação destes produtos na indústria , é necessário conhecer suas propriedades reológicas , especialmente quando se trata de submetê - los à operações como : transporte , "blends" , homogeneização , esterilização e concentração . A informação sobre as propriedades reológicas destes produtos , é incompleta no ponto de vista prático , pois a sua natureza complexa e diversificada dificulta a generalização dos dados obtidos para um determinado produto .

Existem pouquíssimos dados sobre a reologia , propriedades térmicas e parâmetros de projeto de suco de laranja concentrado brasileiro , fazendo com que a maioria dos projetos de equipamentos utilizados em sua manipulação sejam baseados em estimativas , por vezes grosseiras , de suas propriedades e comportamento . O

suco de laranja concentrado congelado brasileiro apresenta características técnicas diferentes daqueles produzidos em outras partes do mundo , principalmente no que diz respeito ao teor de polpa (TELIS & GASPARETTO, 1993) .

Muitos autores desenvolveram trabalhos de revisão sobre reologia de alimentos fluidos . Trabalhos específicos sobre comportamento reológico de purês e sucos de frutas foram publicados por JIMENES & DURAN (1979) E VITALI (1983) .

2.3.6 Reologia de suco de laranja

O suco de laranja é uma suspensão de partículas sólidas e glóbulos de óleo em uma solução líquida complexa (soro) contendo tanto componentes de baixa massa molecular , açúcares , ácidos e sais , como polímeros do tipo da pectina . O material suspenso é considerado não inerte , podendo interagir com os componentes do soro. Segundo MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975) , o soro desempenha um papel importante no comportamento reológico do suco de laranja concentrado , já que possui comportamento não - Newtoniano . Em suco de laranja, os principais solutos do soro são açúcares , sais , ácidos e pectina . Os açúcares constituem cerca de 90% dos solutos , sendo que aproximadamente a metade desses são de açúcares redutores (VITALLI , 1983) . Essa alta concentração de açúcares é responsável , em parte , pela alta viscosidade dos sucos concentrados . ROUSE et alii (1973) e MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975) mostram que o índice de pectina em suco de laranja concentrado é relativamente baixa , geralmente menor que 1% . No entanto , apesar dessa quantidade reduzida , ela desempenha papel fundamental no comportamento reológico , aumentando a viscosidade e introduzindo comportamento não - Newtoniano. Pectina em presença de ácidos e alta concentração de açúcares tende a formar géis . Como em suco de laranja , estes três componentes não se encontram em proporção ideal para geleificação , este fenômeno não ocorre . Essa combinação é no entanto , suficiente para colaborar com um significativo aumento da viscosidade do soro (EZELL, 1959).

Os estudos da reologia físico - química dos sucos obtidos por equações , são concentrados nos sucos cítricos , e dentro deles , a maioria corresponde à derivados de laranja .

Vários autores comprovaram a influência do conteúdo de polpa na viscosidade aparente dos sucos e concentrados de laranja e concluíram que : quanto maior o conteúdo de polpa , maior a viscosidade do produto .

HUGGART et alii , (1971) estudaram a influência de vários componentes químicos na viscosidade aparente do suco de laranja concentrado e congelado . Estabeleceram que existe uma relação estatisticamente significativa entre esta e o conteúdo de sólidos solúveis (° Brix) , pectinas totais , pectinas solúveis (nível de significância de 99%) e com a porcentagem de pectatos e de partículas insolúveis (nível de significância de 95%) .

Em trabalho similar , ROUSE et alii (1973) estudaram a influência dos constituintes pécticos na viscosidade do suco de laranja concentrado congelado à 45° Brix . Encontraram que as pectinas solúveis , as totais e os sólidos insolúveis são os que contribuem em maior proporção na viscosidade deste produto .

Um estudo mais completo à respeito deste tema foi realizado por MIZRAHI & BERK (1972) e por MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975) em suco concentrado de laranja de 60 - 65 ° Brix . Eles estudaram detalhadamente a incidência do comportamento durante o fluxo destes produtos em diversas características químicas e estruturais . No primeiro trabalho , compararam o comportamento reológico do suco normal com o suco despectinizado e deduziram as diferenças entre ambos : o primeiro é pseudoplástico , tixotrópico e com tensão residual e o segundo é Newtoniano . Isto se deve à presença de substâncias pécticas e também que os parâmetros reológicos do suco normal está diretamente ligado ao conteúdo de pectina .

No segundo trabalho , estudaram a relação entre os valores dos parâmetros reológicos τ_0 , K e n da equação de Casson modificada :

$$\tau^{1/2} = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

onde : τ_0 = tensão residual

K = índice de consistência

n = índice de comportamento do fluido

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação

Estes últimos autores estudaram também , algumas características químicas e estruturais : ° Brix, pH , conteúdo de pectina , teor de polpa e viscosidade do suco . Os valores de k e de n , evoluíram paralelamente ao conteúdo de pectina , e mais especificamente , com as pectinas de alto peso molecular , o que mostra que o valor de τ_0 está diretamente relacionado com os géis (pH e conteúdo de pectina de alto peso molecular) . O efeito dessas pectinas no valor de τ_0 pode ser explicado pela formação da estrutura entrelaçada , mediante ligações secundárias das moléculas de pectinas e portanto a formação de gel .

De tudo isso , conclui-se que existe uma forte relação entre o conteúdo e tipo de pectina , conteúdo de polpa e o comportamento reológico dos sucos e concentrados de frutos cítricos .

2.4. REDUÇÃO DA VISCOSIDADE DO SUCO DE LARANJA CONCENTRADO CONGELADO .

Com base em estudos realizados , existem três principais métodos utilizados para a redução da viscosidade de suco de laranja , são eles : utilização de homogeneizadores ; redução da polpa do suco e tratamento enzimático .

Experimentos foram realizados por CRANDALL & DAVIS (1991) para determinar se a homogeneização poderia reduzir a viscosidade do suco de laranja concentrado durante a produção comercial e se a estrutura interna do suco se mantinha estável durante a estocagem . Homogeneizadores foram instalados em dois evaporadores TASTE em plantas de processamento de citrus , então foi ligado para que se retirasse a amostra controle . Nas quatro réplicas , a homogeneização reduziu significativamente a viscosidade em média 19% . As amostras foram estocadas por 6 meses sob condições padrões em " tank farms " . A estrutura interna alterou-se em 5 das 8 amostras , mas nas amostras homogeneizadas a viscosidade permaneceu significativamente baixa .

CRANDALL et alii (1988) estudaram a redução da viscosidade utilizando homogeneizadores instalados entre o terceiro e o quarto estágio em um evaporador de uma planta piloto . O suco foi concentrado à 65°Brix com e sem homogeneização . Os resultados mostraram um decréscimo de 13% na viscosidade devido à homogeneização . O decréscimo na viscosidade também reduziu o consumo de energia em 3 a 4% ou produziu um °Brix maior no suco concentrado (67 a 69 °Brix) . A homogeneização não afetou significativamente a cor , acidez , polpa e vitamina C do suco .

CRANDALL et alii (1990) estudaram a redução da viscosidade em função da redução de polpa do suco . O suco de laranja depois de extraído , foi bombeado para uma centrífuga até se obter um nível de 2% de polpa. Com a redução do teor de polpa de 12 para 2 % , houve uma redução significativa na viscosidade de aproximadamente 40 % . Embora seja uma redução significante , as indústrias de suco concentrado não podem reduzir o nível de polpa do produto final , à níveis inferiores à 12 % , pois infringiria a legislação para suco concentrado de laranja . Isto só poderia ser realizado se este produto com menor teor de polpa , fosse designado como um produto especial.

Neste mesmo estudo , CRANDALL et alii (1990) compararam o suco com baixo teor de polpa (2%) e suco com baixo teor de polpa tratado enzimaticamente . Tratou o suco natural de laranja centrifugado a 2 % de polpa com 150 ppm de pectinase por 2 horas à 19 °C antes da concentração , depois concentrou até 65 °Brix . Foi verificado uma redução de 23% na viscosidade do suco tratado enzimaticamente quando comparada com um suco sem tratamento .

Em outro estudo , CRANDALL et alii (1986) tratou suco fresco de laranja Valência com 0 , 70 e 350 ppm de enzimas pécticas e estocadou à -7 , -1 , 7 e 13°C , durante 6 meses . O tratamento com 70 ppm de enzima foi bem sucedido , pois reduziu a viscosidade aparente por volta de 25% . A amostra tratada com 70 ppm de enzima , depois de 6 meses de armazenagem em todas quatro temperaturas , apresentou turbidez desejável em suco de laranja , permaneceu com nível de furfural significativo , e em -1°C , níveis de vitamina C acima de 32 mg /100ml (padrão = 61.5 mg /100ml à 11.5 °Brix) . Não foi verificado alterações no flavor depois de 6 meses de estocagem à -7°C entre a amostra controle e a amostra tratada com 70 ppm de enzima . A qualidade do resultado do suco de laranja concentrado e refrigerado nessas temperaturas foi suficiente para constatar uma economia de 17% na estocagem e 30 % na refrigeração.

BRADDOCK (1981) realizou comparações entre o suco natural tratado com pectinases e posteriormente concentrados à 60 °Brix , com a amostra controle que não sofreu tratamento enzimático . Verificou pequenas ou nenhuma mudança através dos testes que determinam a qualidade do suco : °Brix , acidez , ratio , pH, polpa , cor , atividade da pectinesterase , % óleo , vitamina C , turbidez desejável e hesperidina . Um significativo decréscimo na viscosidade do suco concentrado , resultou de um tratamento de 1 hora à 25 °C no suco natural com 500 ppm de pectinases . O concentrado tratado com enzimas pectinolíticas continha 33% mais ácido galacturônico livre que a amostra padrão ; entretanto este ácido estava somente em 1.2% dos ácidos totais do suco . Concentrações de frutose , glucose e sacarose foram similares no suco tratado e no não tratado . O suco tratado com enzima e subsequentemente pasteurizado , apresentou uma perda muito leve de turbidez com o acréscimo no tempo da reação enzimática .

2.5 APLICAÇÃO DAS ENZIMAS PECTINOLÍTICAS

2.5.1. Enzimas em geral : propriedades e aplicações industriais

Como outras proteínas , as enzimas são constituídas por longas cadeias de aminoácidos unidas por ligações peptídicas . Estão presentes em todas as células vivas onde desempenham uma função vital , controlando os processos metabólicos mediante os quais os nutrientes são convertidos em energia e novo material celular. Além disso , as enzimas atuam na hidrólise do material alimentício transformando-o em compostos mais simples .

Como quase todas as enzimas industriais provêm de microorganismos do solo que podem ser : bactérias , fungos ou leveduras ; podem atuar sob pressão atmosférica e condições amenas no que diz respeito à temperatura e acidez (pH). A maioria das enzimas apresenta seu melhor desempenho em temperaturas na faixa de 30 - 70 °C e com valores de pH próximos à neutralidade (pH 7) . Para certas aplicações , foram desenvolvidas enzimas específicas para atuar em temperaturas mais elevadas . Porém , nenhuma enzima resiste por muito tempo em temperaturas acima de 100 °C .

Os processos enzimáticos são portanto , potencialmente econômicos , já que não necessitam de equipamentos especiais , resistentes ao calor , pressão ou corrosão .

Devido à sua eficácia , a sua ação específica , as condições amenas em que atuam e ao seu grau de biodegradabilidade , as enzimas são muito apropriadas para um amplo leque de aplicações industriais .

Nos últimos vinte anos , a utilização das enzimas vem aumentando rapidamente , mas ainda existe um grande campo para a sua expansão . Novas enzimas vão criando novas oportunidades e em alguns ramos da indústria a utilização das enzimas está apenas engatinhando .

As razões do sucesso das enzimas podem ser resumidas da seguinte forma: são eficientes , precisas , práticas e fazem parte de um meio ambiente sustentável.

Existe um grande potencial nas modificações da natureza de produtos alimentícios utilizando-se reações enzimáticas .

Ao lado do tradicional uso de enzimas (produção de queijo , clarificação de suco de fruta , produção de álcool , amaciamento de carnes , etc) , novos usos como processamento de xarope de milho , proteína vegetal hidrolizada , modificações no flavor e diversas aplicações no processamento de suco de fruta .

2.5.1.1 Enzimas hidrolíticas : Pectinases

Uma classificação sistemática para enzimas pectinolíticas , proposta em 1961 pela " Commission on Enzymes " da "International Union of Biochemistry " (I.U.B.) descreveu dois tipos principais de atividades enzimáticas pectinolíticas : despolimerizantes e desesterificantes .

As enzimas despolimerizantes que rompem as ligações α -1,4 de substâncias pécnicas foram designadas de poligalacturonases e classificadas como poligalacturonídio glicano-hidrolase . As enzimas que hidrolisam as ligações ésteres de pectinas e ácidos pécnicos foram designadas comumente de pectinesterases e denominadas pectina pectil-hidrolase . Posteriormente esta sugestão foi ampliada para englobar também aquelas enzimas que demonstram especificidade por substratos esterificados ou não , com ação endo ou exo-enzimática (FOGARTY & WARD , 1972) . Assim , as enzimas pectinolíticas são classificadas em cinco classes gerais e duas subclasses endo e exo :

a) Poligalacturonase (PG) - hidrolisa as ligações entre ácidos pécnicos

a.1) endo-PG - hidrolisa as ligações de ácidos pécticos no interior do polímero de ácido péctico

a.2) exo-PG - remove as moléculas de ácido di-galacturônico à partir da extremidade não redutora do ácido péctico

b) Polimetilgalacturonase (PMG) - hidrolisa as ligações glicosídicas das substâncias pécticas metiladas

c) Ácido péctico liase (P.A.L.) - hidrolisa as ligações glicosídicas de substâncias pécticas provocando transeliminação de hidrogênio dos carbonos 4 e 5 e a formação de ligação dupla entre esses átomos . Também são encontradas nas formas endo e exo .

d) Pectina liase (P.L.) - catalisa a quebra hidrolítica da pectina e são encontradas nas formas endo e exo .

e) Pectina metil esterase (PME) - catalisa a hidrólise do grupo metila da pectina para formar os ácidos pécticos .

2.5.1.2 Efeito da temperatura e do pH na atividade enzimática

Devido à natureza proteica , as enzimas se desnaturam em temperaturas elevadas , diminuindo a concentração efetiva da mesma em uma reação , e afetando a velocidade da reação . Se elevarmos a temperatura , haverá um aumento na velocidade da reação . Porém , acima de uma determinada temperatura , ocorrerá

desnaturação térmica a qual destruirá rapidamente a função catalítica da enzima (MONTGOMERY , 1989) .

As mudanças de pH afetam profundamente o caráter iônico dos grupos carboxílicos e aminos das enzimas , influenciando na natureza catalítica . Além disso , valores altos ou baixos de pH provocam a desnaturação da enzima e conseqüentemente , a sua inativação .

2.5.2 Enzimas pectinolíticas no processamento de frutas

Uma das maiores causas da formação de turbidez em sucos de frutas e vinhos é atribuída à presença de substâncias pécticas (particularmente a pectina) . Estas substâncias estão localizadas nas paredes das células e são liberadas quando ocorre a extração da polpa .

A pectina , que é um dos grupos coloidais , consiste de uma cadeia de unidades de ácido galacturônico , ligados por ligações glicosídicas $\alpha - 1,4$, nas quais , dois terço dos grupos ácido carboxílico são esterificados (KERTESZ , 1951; citado por ALMSTALDEN , 1992). As propriedades particulares dos colóides associados com as pectinas nos sucos de frutas , exercem uma influência protetora sobre algumas partículas presentes na fruta , impedindo a sua sedimentação . Na presença de uma preparação adequada de enzimas pectinolíticas , as moléculas da pectina são hidrolizadas , e os produtos formados sofrem a perda das propriedades coloidais quando associados com a pectina . Esta perda nas propriedades coloidais facilita a rápida sedimentação das partículas que formam a turbidez , as quais , podem ser imediatamente centrifugadas , filtradas ou decantadas .

A finalidade da clarificação de sucos de frutas é produzir um suco com estabilidade de cor , " flavor " e aparência . O melhor " flavor " foi logo associado com um suco claro , no qual , houve a remoção do depósito de sedimentos da fruta natural . Para satisfazer a demanda comercial de controle de clarificação de sucos de frutas ,

técnicas foram desenvolvidas para remover os depósitos , e conseqüentemente, surgiram novas enzimas .

Entretanto , é importante notar que existem casos onde a estabilidade da turbidez de alguns sucos de frutas é comercialmente desejável , tais como , em suco de laranja . Nesse caso é importante controlar o tempo de ação da enzima , para evitar uma clarificação do suco .

Atualmente , as enzimas pectinolíticas são componentes da moderna tecnologia de sucos de fruta , e prestam uma contribuição essencial para o rápido desenvolvimento do processo , um ótimo rendimento e qualidade dos produtos finais .

A moderna tecnologia dos sucos de frutas exige uma degradação rápida e intensa da pectina , com a finalidade de facilitar a clarificação , filtração e concentração , de maneira segura e econômica .

2.5.3 Enzimas pectinolíticas no processamento de laranja

Durante os últimos anos , pode-se observar que as enzimas pectinolíticas cada vez mais são empregadas para resolver problemas tecnológicos na indústria cítrica .

Os quatros campos principais de aplicação que tem surgido são os seguintes :

1. Tratamento de pele da fruta cítrica para a produção de fibras .
2. Polpa lavada , com o objetivo de aumentar o rendimento e reduzir a viscosidade do líquido lavado , antes de passar pelo processo de evaporação .
3. Clarificação do suco cítrico , em particular do suco de limão .
4. Tratamento do suco de laranja para conseguir uma concentração com valores de °Brix mais elevados que o padrão (65°Brix) sem que ocorra gelatinização.

No suco de laranja concentrado congelado , podem ocorrer certos problemas quando a concentração é superior a 65°Brix . A viscosidade é demasiadamente elevada e existe o perigo de gelatinização , TELIS (1992) .

Para vencer estes problemas , pode-se utilizar uma técnica simples que exige poucos equipamentos e pouco tempo adicional . A viscosidade se reduz consideravelmente por uma decomposição parcial da pectina mediante um breve tratamento com uma concentração muito baixa de Pectinex ou Ultrazym (preparados enzimáticos comerciais) , sem que isto afete em absoluto a estabilidade da turbidez (SFAG ,1991) .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Matéria - prima

Utilizou-se como matéria - prima , laranjas do tipo pêra rio com o °Brix variando entre 9 à 13 , da região de General Salgado (interior do Estado de São Paulo) colhidas no período de Julho à Dezembro de 1994 . O suco foi obtido pela ação de extratores elétricos de uso doméstico , especiais para a produção de suco de laranja .

3.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados nas análises foram produtos da firma REAGEN .

Para os tratamentos enzimáticos utilizou-se o complexo enzimático Citrozym 100L produzido e concedido pela indústria NOVO NORDISK . Citrozym 100 L é um preparado enzimático pectinolítico altamente concentrado, produzido por *Aspergillus niger* . É um líquido marrom com um ligeiro odor típico dos produtos fermentados e um pH próximo de 4.5 . Atende às especificações recomendadas pela FAO / OMS (JECFA e FCC) , relativas às enzimas de uso alimentício . O produto é embalado assepticamente depois de filtração estéril , por isso , está praticamente isento de microorganismos . O preparado contém principalmente pectinases , celulolases e arabinases . As condições ótimas para a atividade máxima desse complexo enzimático são : pH 4.2 a 4.6 e temperatura de 48 a 51 °C .

3.1.3 Evaporador rotativo

O concentrador utilizado foi um evaporador rotativo marca Fisatom modelo 802 de 80 W ; ligado à uma bomba de vácuo com motor de indução monofásico, marca Kohlbach , modelo 56 , 60 Hz e 1735 rpm . A temperatura utilizada na concentração foi de 78°C e o vácuo produzido pela bomba foi de 660 mm Hg , até que fosse atingido o °Brix desejado .

3.1.4 Reômetro

Nas determinações experimentais foi empregado um reômetro rotacional de cilindros concêntricos , marca Rheotest , equipado com banho termostático , situado ao redor do cilindro externo e em cujo interior circula uma solução de etanol-água , para resfriamento ou aquecimento da amostra . Este reômetro apresenta o cilindro interno móvel e é esquematizado na figura 3.1 . O equipamento possui um dispositivo que permite a variação contínua da velocidade angular do cilindro interno entre 0 e 243 rpm .

O torque necessário para girar o motor à uma rotação constante é medido por meio de um sensor . Este sensor consta basicamente de uma mola calibrada , cuja deflexão é medida pela mudança de resistência elétrica em um potenciômetro linear de precisão , com saída análoga . Os cilindros concêntricos deste equipamento são de aço inoxidável e têm as seguintes dimensões conforme apresentado na figura 3.1 :

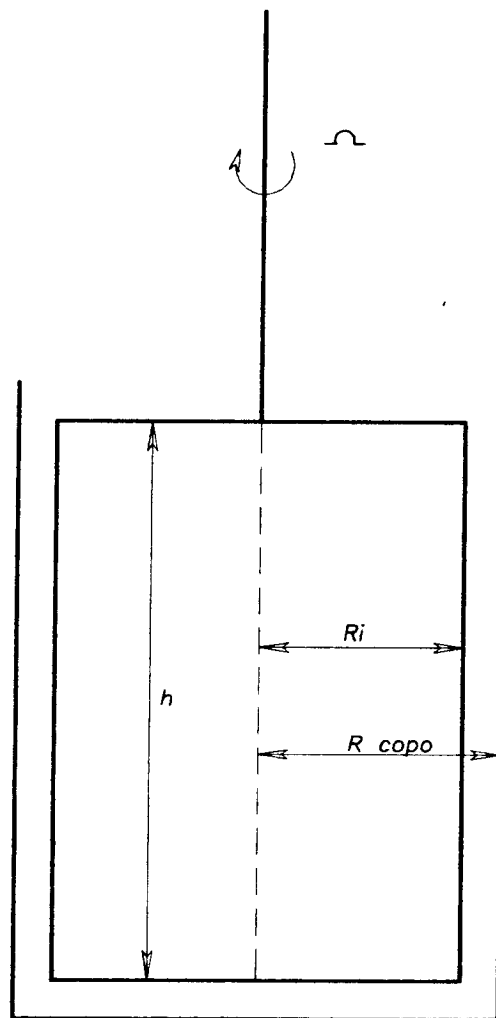
$$R_{\text{copo}} = 39.8 \text{ mm} ; R_i = 37.6 \text{ mm} \text{ e } h = 72.00 \text{ mm} .$$

onde : R_{copo} = raio do copo

R_i = raio do cilindro interno

h = altura do cilindro interno

Figura 3.1: Dimensões do reômetro de cilindros concêntricos



3.2 Métodos

3.2.1 Preparo e tratamento enzimático da amostra

O suco de laranja era filtrado em peneiras para a retirada da polpa e dividido em duas partes iguais , uma parte era concentrada em seguida , e a outra, era submetida à tratamento enzimático que consistia no pré - aquecimento da amostra em banho termostático à 48°C e atingida a temperatura de equilíbrio , adicionava-se 15 ppm de Citrozym 100L . Os tempos de tratamento foram de 10 , 30 e 35 minutos , com agitação frequente .

Após o tratamento enzimático , procedeu-se à inativação da enzima na própria etapa de concentração do suco em evaporador rotativo à 78°C , até atingir a concentração desejada para os testes reológicos . Em seguida , o suco concentrado era acondicionado em recipientes plásticos e rapidamente estocado em freezer a - 20°C .

As condições de tratamento enzimático : concentração da enzima , temperatura, pH , e inativação da enzima , foram aquelas indicadas pelo fornecedor do complexo enzimático .

3.2.2 Determinações físicas e químicas

a) pH

O pH foi determinado em potenciômetro analógico da micronal , modelo B - 371 , calibrado com soluções tampões pH 7 e 4 .

b) Sólidos solúveis (°Brix)

O °Brix foi lido diretamente no refratômetro Carl Zeiss Jena , modelo 800512 , para realizar a leitura esperava-se a amostra atingir a temperatura ambiente e corrigido para 22°C .

c) Acidez total

Titulou-se 20 ml de amostra com solução padronizada de hidróxido de sódio 0.1 N até pH = 8.2 e expressou-se o resultado em ml de hidróxido de sódio 1 N por 100 ml de amostra .

d) Estudos reológicos do suco de laranja concentrado congelado com e sem tratamento enzimático .

Cerca de 25 a 30 ml de cada amostra foi transferida para o copo do reômetro e em seguida , introduzia-se o cilindro rotativo . O copo e o cilindro foram instalados no aparelho mantendo-se o sistema em repouso , até que fosse atingido o equilíbrio da temperatura , entre o banho termostático e o reômetro .

Equações que governam o sistema

Considerando-se a geometria do reômetro , o torque em um dado ponto r é dado por :

$$T = 2\pi r h r \tau \quad (3.1)$$

onde : r = raio interno do cilindro

h = altura cilindro

τ = tensão de cisalhamento

Portanto , a tensão de cisalhamento na parede do cilindro interno é dada por :

$$\tau_B = \frac{T}{2\pi R_B^2 h} \quad (3.2)$$

onde : T = torque

R_B = raio do cilindro interno

h = altura do cilindro interno

τ_0 = tensão de cisalhamento

e a velocidade angular , por :

$$\Omega = \frac{V}{r} \quad (3.3)$$

onde : V = velocidade linear

r = raio interno do cilindro

Ω = velocidade angular

que também pode ser expressa da seguinte forma :

$$\Omega = \int_{\tau_B}^{\tau_C} \dot{\gamma} \frac{d\tau}{2\tau} \quad (3.4)$$

onde : τ_B = tensão de cisalhamento na parede do cilindro interno

τ_C = tensão de cisalhamento na parede do copo

Diferenciando-se a Eq. (d) em relação a τ_B , tem-se :

$$\frac{d\Omega}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{1}{\tau_B} \left[\dot{\gamma}(\tau_B) - \dot{\gamma}(\tau_B) \right] \quad (3.5)$$

Desenvolvendo eq. 3.5 em série de Euler - Maclaurin , KRIEGER & ELROD (1953) obtiveram a seguinte expressão :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\ln \varepsilon} \left(1 + \ln \varepsilon \frac{d \ln \Omega}{d \ln \tau_B} + \left[\frac{(\ln \varepsilon)^2}{3\Omega} \frac{d^2 \Omega}{d(\ln \tau_B)^2} \right] - \left[\frac{(\ln \varepsilon)^4}{45\Omega} \frac{d^4 \Omega}{d(\ln \tau_B)^4} \right] + \dots \right) \quad (3.6)$$

onde : $\varepsilon = \frac{R_C}{R_B}$, sendo R_C = raio do copo e R_B = raio do cilindro interno

Elaborando-se um gráfico de Ω em função de τ_B em coordenadas logarítmicas, a inclinação da curva obtida é dada por :

$$M = \frac{d \ln \Omega}{d \ln \tau_B} \quad (3.7)$$

Segundo KRIEGER & ELROD (1953) , quando o termo ($M \ln \varepsilon$) é menor do que 0.2 , a taxa de deformação é obtida , com erros (inferiores à 1%) , pelo truncamento da eq. 3.6 dos termos de 2ª ordem e superiores , ficando :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\ln \varepsilon} (1 + M \ln \varepsilon) \quad (3.8)$$

Ainda segundo estes autores , quando o termo ($M \ln \varepsilon$) situa-se entre 0.2 e 1.0 , a taxa de deformação pode ser calculada através de :

$$\dot{\gamma} = \left[\frac{\Omega}{\ln \varepsilon} \right] \left[1 + M \ln \varepsilon \frac{(\ln^2 \varepsilon)}{3} + \frac{(\ln^2 \varepsilon)}{3} \frac{dM}{d \ln \tau_B} \right] \quad (3.9)$$

A construção das curvas reológicas à partir dos dados obtidos no reômetro segue o seguinte procedimento :

- 1) Obtém-se as medidas de torque e velocidade angular na faixa desejada ;
- 2) Converte-se o torque em tensão de cisalhamento na parede do cilindro interno , pela Equação (3.2)
- 3) Calcula-se o parâmetro M pela Equação (3.7)
- 4) Calcula-se os gradientes de velocidade ($\dot{\gamma}$) corrigidos para o comportamento não-Newtoniano através da Equação (3.8) ou (3.9)
- 5) Calcula-se o índice de consistência (K) da lei da potência , pela equação 2.1 , já citada na revisão bibliográfica .

A partir das Equações (3.7) e (3.9) obtém-se as curvas reológicas sem a adoção prévia de qualquer modelo reológico . Estas curvas permitem então classificar o fluido segundo o seu comportamento reológico . Verificou-se que o fluido estudado no presente trabalho foi bem descrito pelo modelo de Ostwald -de - Waele Eq . (2.1)

Os parâmetros K e n deste modelo foram calculados a partir dos dados experimentais .

Combinando-se as Equações (3.4) e (3.1) , e integrando , têm-se :

$$\Omega = \left[\frac{T}{2\pi h K} \right]^{1/n} \left[\frac{n}{2} \right] \left[\frac{1}{R_B^{2/n}} - \frac{1}{R_C^{2/n}} \right] \quad (3.11)$$

onde : T = torque

K = índice de consistência

n = índice de comportamento do fluido

ou seja ,

$$\ln \Omega = \frac{1}{n} \ln T + \ln \left[\left(\frac{1}{2\pi h K} \right) \left(\frac{n}{2} \right) \left(\frac{1}{R_B^{2/n}} - \frac{1}{R_C^{2/n}} \right) \right] \quad (3.12)$$

O gráfico da velocidade angular em função do torque , em coordenadas logarítmicas , mostrou-se linear . O coeficiente angular permitiu a determinação do índice de comportamento , ao mesmo tempo em que o coeficiente linear permitiu a determinação do índice de consistência do fluido .

Todos os dados reológicos foram processados mediante um programa de computador , desenvolvido e apresentado por TELIS (1992) .

e) Análise sensorial

Para os testes sensoriais foram utilizados dois tipos de suco de laranja concentrado congelado :

a) suco padrão reconstituído a 11°Brix ;

b) suco tratado enzimaticamente por 30 minutos reconstituído à 11°Brix ;

O método empregado foi o Teste de Diferença Triangular para sabor , aroma e cor .

A equipe de provadores foi constituída de quinze membros , sendo 8 homens e 7 mulheres na faixa etária entre 20 e 50 anos , os quais eram pesquisadores e técnicos de nível médio .

À essa equipe foram dados esclarecimentos sobre a ficha (figura 3.2) à ser respondida sobre cor , aroma e sabor dos sucos .

Os experimentos foram conduzidos em um laboratório de análise sensorial, equipado por cabines individuais , as quais possuíam sistema de luz especial . As análises de sabor e aroma foram realizadas dentro dessas cabines . Já as análises de cor , foram feitas fora das cabines , utilizando para estas , a iluminação do laboratório , que era com lâmpadas fluorescentes .

Figura 3.2 : Ficha utilizada nas análises sensoriais

TESTE TRIANGULAR SIMPLES

Nome : _____ Data : _____

Duas amostras são iguais e uma é diferente . Coloque um círculo ao redor da amostra diferente em cada grupo .

Grupo

Número de Amostras

1

2

3

Comentários _____

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização química do suco de laranja concentrado congelado

Os resultados obtidos da caracterização química do suco de laranja produzido no experimento , estão contidos na tabela 4.1 .

Tabela 4.1 : Comparação entre os índices que determinam a qualidade do suco de laranja concentrado com e sem tratamento enzimático .

Índices	Amostras		
	suco comercial	suco não tratado enzimaticamente (suco padrão)	suco tratado enzimaticamente
pH (25°C)	3.85	4.10	4.10
°Brix (25°C)	11.00	11.00	11.00
acidez total *	7.08	4.97	5.26
ratio **	1.55	2.21	2.09

Obs : Todos os resultados são médias de três determinações .

* : A fórmula utilizada foi a seguinte : $\% \text{ acido} = \frac{\text{peso acido citrico}}{\text{volume amostra}}$

** : $\text{ratio} = \frac{\text{brix}}{\text{acidez}}$

Na tabela 4.1 pode-se observar que com o tratamento enzimático do suco , os principais índices que determinam a qualidade do suco de laranja concentrado que são : pH , °Brix , acidez e ratio ; praticamente não sofreram alterações . Na comparação do suco tratado enzimaticamente com o suco comercial , também verifica-se pouca variação nos índices .

4.2 Reologia do suco de laranja concentrado sem e com tratamento enzimático .

Os dados experimentais foram analisados , utilizando-se o modelo de Ostwald-de-Waele . Este modelo foi escolhido devido à sua simplicidade e aplicabilidade para uma grande variedade de fluidos , e também , pela ampla utilização em cálculos de engenharia .

Com os valores da tensão de cisalhamento (τ) e da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), foram elaborados gráficos comparando a amostra padrão (sem tratamento) com as amostras tratadas enzimaticamente . Figura 4.1 :

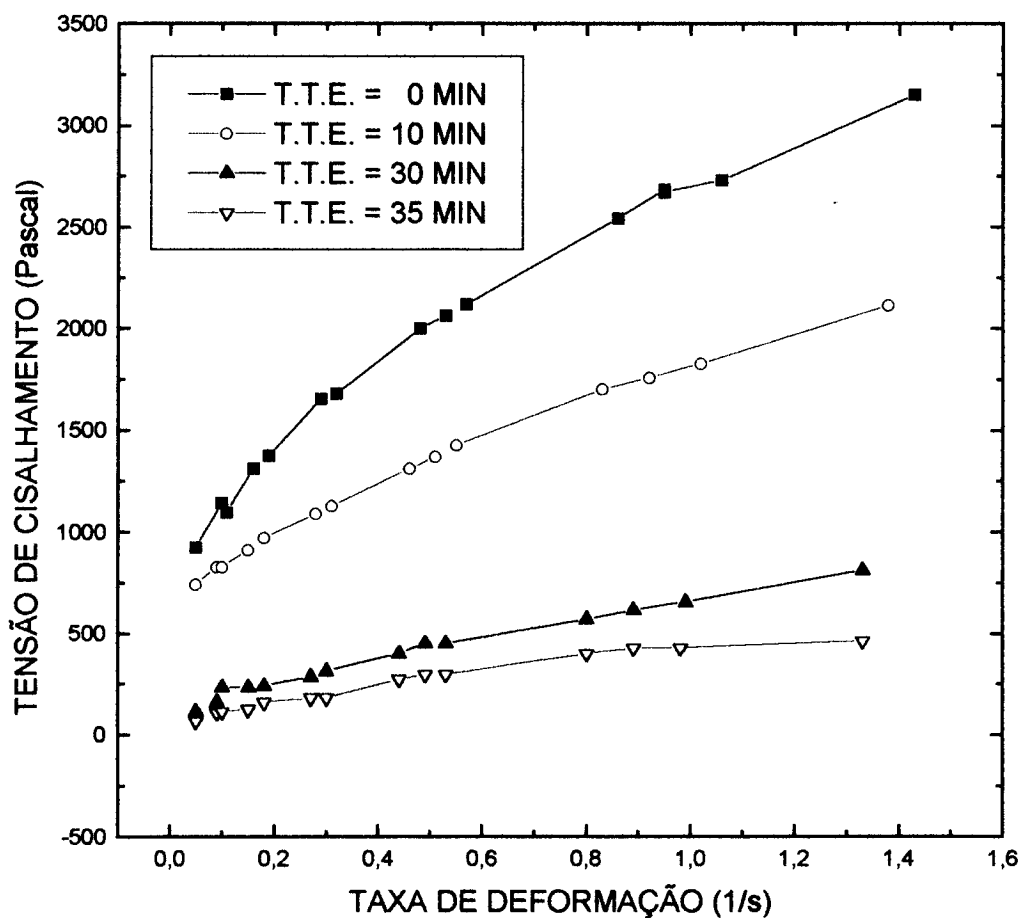


Figura 4.1 : Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para suco sem tratamento enzimático (T.T.E. = 0) a 65°Brix , sucos tratados com pectinases (T.T.E. = 10 , 30 , 35) , a 73°Brix .

Observa-se pela figura 4.1 o comportamento não - Newtoniano do suco de laranja concentrado , com e sem tratamento enzimático , através da não linearidade das curvas . Observa-se ainda que as tangentes às curvas diminuem à medida que aumenta o tempo de tratamento enzimático da amostra , demonstrando diminuição do comportamento não-newtoniano e se aproximando do comportamento Newtoniano . Isso se deve a diminuição do tamanho das moléculas de substâncias pécticas por hidrólise catalisada pela enzima pectinolítica , o que é confirmado pela diminuição da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação .

A figura 4.2 mostra a adaptação do modelo de Ostwald - de Waele ao suco de laranja concentrado , devido à uma boa linearização dos pontos experimentais.

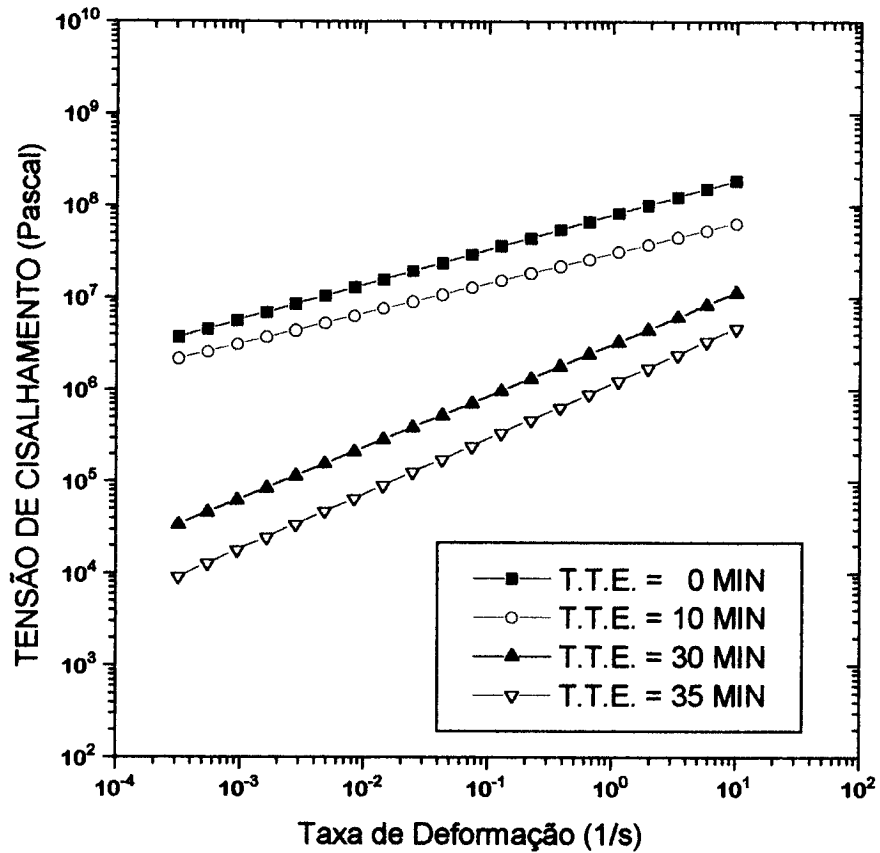


Figura 4.2 : Gráfico logarítmico da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para as quatro amostras (T.T.E. = 0 , 10 , 30 , 35) .

Pela figura 4.1 foi possível determinar os tempos de tratamentos adequados para o suco concentrado , pois como a viscosidade é dada pelo coeficiente angular da tangente à curva τ vs $\dot{\gamma}$, observa-se que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de deformação . Caracterizando-se como um fluido não-Newtoniano com características de fluido pseudoplástico .

Para cada um dos tempos de tratamento , concentrou-se o suco em diversos °Brix e determinou-se os parâmetros reológicos para cada concentração . Como pode ser observado nas tabelas 4.2 , 4.3 e 4.4 :

TABELA 4.2 : Parâmetros reológicos para o suco de laranja com tempo de tratamento enzimático igual à 10 minutos .

Concentração (°Brix)	K (Pa.s ⁿ)	n ————	$\mu_{ap}(10)$ (Pa.s)	$\mu_{ap}(10)^*$ (Pa.s)
65	488.49	0.453	138.5976	137.1423
66	569.76	0.468	167.3370	165.5554
67	664.56	0.483	202.0845	199.8564
68	775.12	0.498	243.9894	241.2633
69	904.08	0.513	294.6516	291.2491
70	1054.50	0.528	355.7515	351.5912
71	1229.94	0.543	429.5212	424.4351
72	1434.57	0.558	518.7075	512.3710
73	1673.25	0.573	626.2684	618.5259

* Valores calculados através da equação 4.6

TABELA 4.3 : Parâmetros reológicos para o suco de laranja com tempo de tratamento enzimático igual à 30 minutos :

Concentração (°Brix)	K (Pa.s ⁿ)	n ———	$\mu_{ap}(10)$ (Pa.s)	$\mu_{ap}(10)^*$ (Pa.s)
65	218.41	0.606	88.1602	87.1916
66	253.79	0.605	102.2056	104.3236
67	297.18	0.629	126.4793	124.8218
68	346.66	0.640	151.3226	149.3477
69	389.83	0.675	184.4485	178.6927
70	499.96	0.664	230.6403	213.8035
71	550.20	0.674	259.7291	255.8132
72	641.79	0.685	310.7370	306.0772
73	735.53	0.685	356.1220	366.2175
74	873.25	0.708	445.7985	438.1746

* Valores calculados através da equação 4.6

TABELA 4.4 : Parâmetros reológicos para o suco de laranja com tempo de tratamento enzimático igual à 35 minutos :

Concentração (°Brix)	K (Pa.s ⁿ)	n ———	$\mu_{ap}(10)$ (Pa.s)	$\mu_{ap}(10)^*$ (Pa.s)
65	121.26	0.710	62.1896	73.2834
66	192.46	0.696	95.5741	86.4464
67	220.78	0.700	110.6521	101.9736
68	253.27	0.705	128.4055	120.2899
69	290.55	0.710	149.0119	141.8960
70	333.32	0.715	172.9264	167.3830
71	382.37	0.719	200.2091	197.4478
72	438.65	0.724	232.3369	232.9129
73	491.27	0.730	263.8276	274.7480
74	577.27	0.733	312.1612	324.0975

* Valores calculados através da equação 4.6

Pelas tabelas 4.2 , 4.3 e 4.4 verificou-se que o tempo de tratamento enzimático (T.T.E.) influi diretamente na viscosidade aparente do suco de laranja concentrado . Isto é , quanto maior o tempo de tratamento enzimático , menor é a viscosidade aparente . Este fato ocorre devido à maior hidrólise da molécula da pectina . Com relação à concentração de sólidos solúveis (°Brix) do suco observou-se que a viscosidade aparente aumentou com o aumento da concentração . Apesar disto , a viscosidade aparente reduziu aproximadamente 58% para a mesma concentração (73°Brix) do tempo de tratamento enzimático de 10 para o de 35 minutos .

4.2.1 Índice de comportamento do fluido " n "

As tabelas 4.2 , 4.3 e 4.4 , e a figura 4.4 , mostram que o valor de n aumenta gradativamente com o aumento no tempo de tratamento do suco com pectinases , mostrando uma diminuição de tendência ao comportamento pseudoplástico , se aproximando de um fluido com características newtonianas . Isso se deve à diminuição do tamanho das moléculas de substâncias pécticas por hidrólise catalisada pela enzima pectinolítica .

Pode-se observar ainda pela figura 4.4 , uma função linear entre o índice de comportamento do fluido em função da concentração de sólidos solúveis , principalmente para os tempos de tratamento enzimático de 10 e 35 minutos , concordando com as mesmas funções obtidas para o suco sem tratamento enzimático apresentada por GABAS et. ali , 1993 .

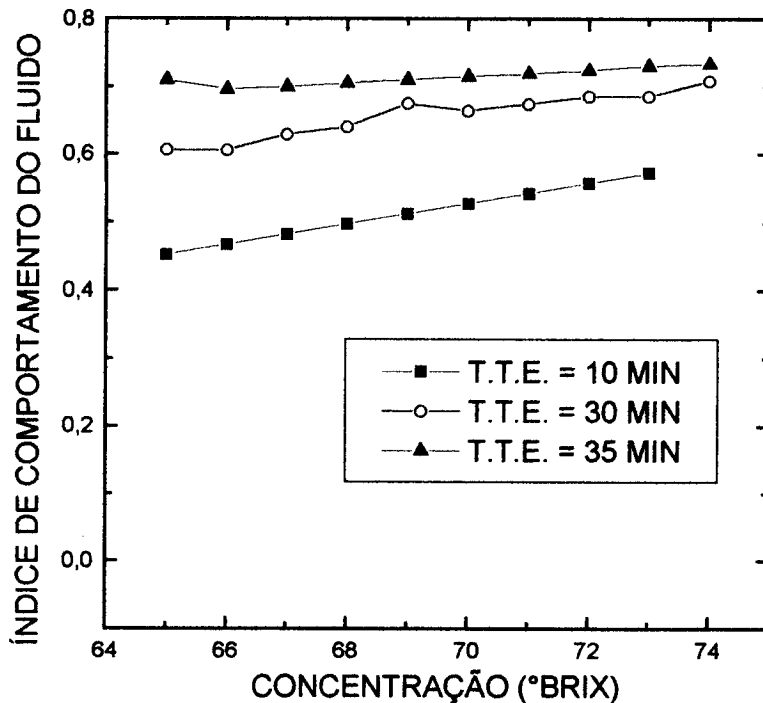


Figura 4.4 : Comparação entre os tempos de tratamento enzimático para índice de comportamento do fluido em função da concentração.

4.2.2. Índice de consistência do fluido "k"

Avaliando as tabelas 4.2 , 4.3 e 4.4 , verifica-se que o valor do índice de consistência aumenta com o aumento da concentração de sólidos solúveis . De acordo com estes dados encontrou-se uma função exponencial entre o índice de consistência e a concentração de sólidos solúveis , o que é mostrado na figura 4.5 . Esse comportamento é mais acentuado para a amostra com tempo de tratamento enzimático de 10 minutos . Isso porque , o tempo não foi suficiente para a catálise da pectinase sobre a hidrólise das substâncias pécicas .

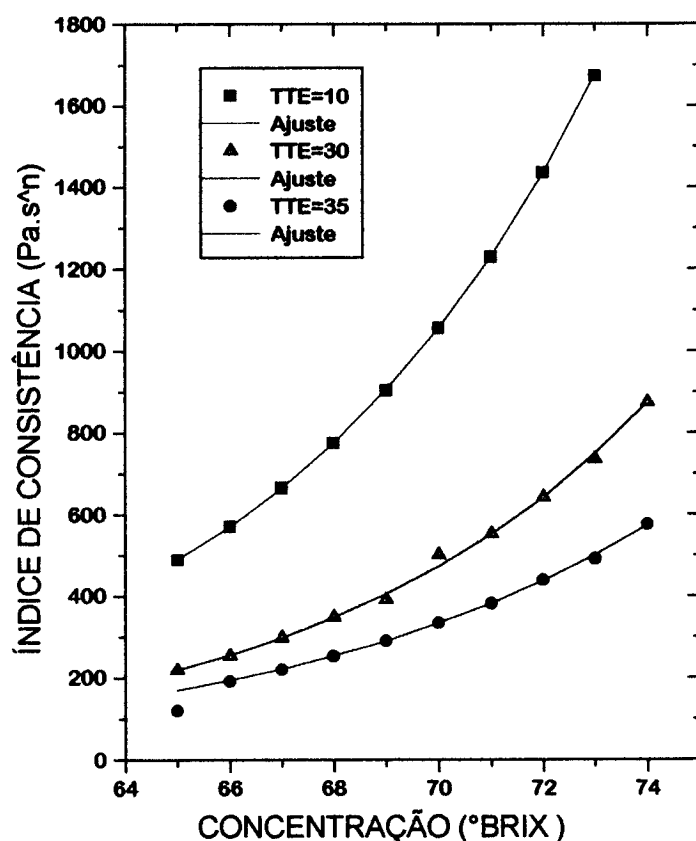


Figura 4.5 : Comparação entre os tempos de tratamento enzimático para índice de consistência em função da concentração de sólidos solúveis .

Para uma melhor visualização destes resultados , plotou -se a figura 4.6 , que mostra a forte influência do tempo sobre o processo enzimático .

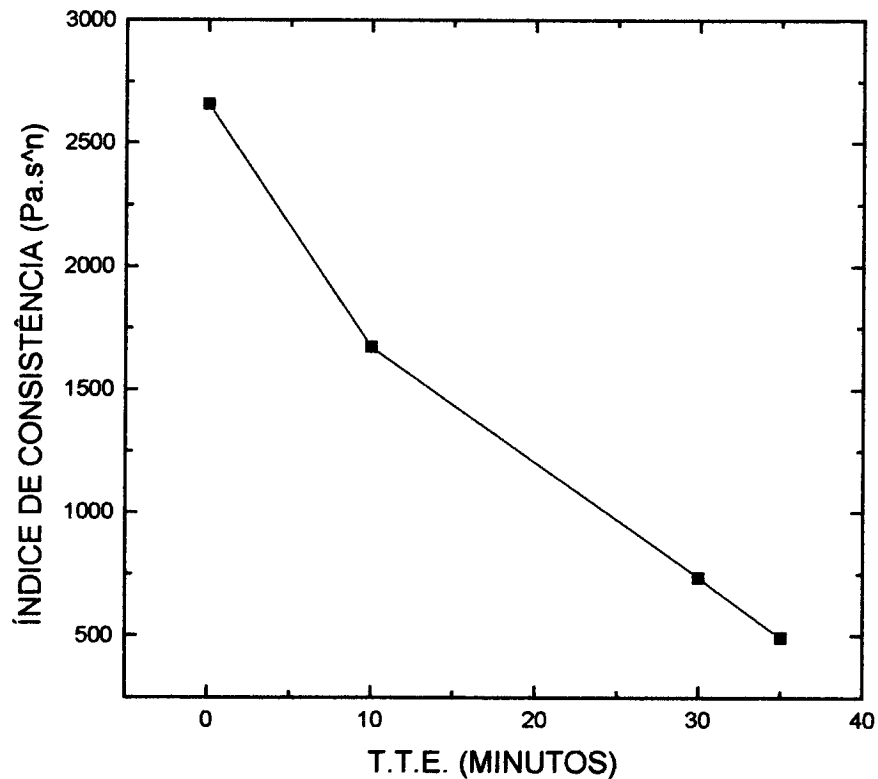


Figura 4.6 : Relação entre o índice de consistência em função dos diferentes tempos de tratamento enzimático

4.2.3 Viscosidade Aparente " μ_{ap} "

Observa-se pela figura 4.7 , um decréscimo da viscosidade aparente com o aumento do tempo de tratamento enzimático . Os experimentos mostraram que, com a utilização do tratamento enzimático , ocorre uma redução acentuada da viscosidade aparente , facilitando o escoamento do suco e a troca de calor durante o processamento . Isto pode ser observado através da correlação de Dittus & Boelter

para a troca de calor , e da lei de Darcy para a perda de carga , equações 4.1 e 4.2 , respectivamente :

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.33} \phi^{0.14} \quad (4.1)$$

onde : $Nu = \frac{h D}{\lambda}$

$$Re = \frac{D v \rho}{\mu_{ap}}$$

$$Pr = \frac{c_p \mu_{ap}}{\lambda}$$

ϕ = relação de viscosidade na temperatura do meio e na temperatura da

parede $\left(\frac{\mu_{ap}}{\mu_{apw}} \right)$

sendo : h = coeficiente de transferência de calor ; D = diâmetro do tubo ;

λ = condutividade térmica ; v = velocidade do fluido ;

ρ = massa específica ; μ_{ap} = viscosidade aparente ;

c_p = calor específico

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{64}{Re} \frac{L}{D} \frac{v^2}{2} \quad (4.2)$$

onde : ΔP = perda de carga ; v = velocidade ; D = diâmetro do tubo ;

L = comprimento do tubo ;

$$Re = \frac{D v \rho}{\mu_{ap}}$$

Pela equação 4.1 pode-se observar que quanto menor a viscosidade do suco de laranja concentrado tratado enzimaticamente , o número de Reynolds será proporcionalmente maior , comparado com a diminuição do número de Prandtl , e conseqüentemente maior será o coeficiente de transferência de calor . Isto ocorre devido à localização da viscosidade nestes adimensionais da equação e também ao fator a que estão elevados .

Pela equação 4.2 pode-se verificar que quanto menor a viscosidade do fluido menor é a perda de carga durante o escoamento , diminuindo os custos de potência com o bombeamento e conseqüentemente os custos energéticos .

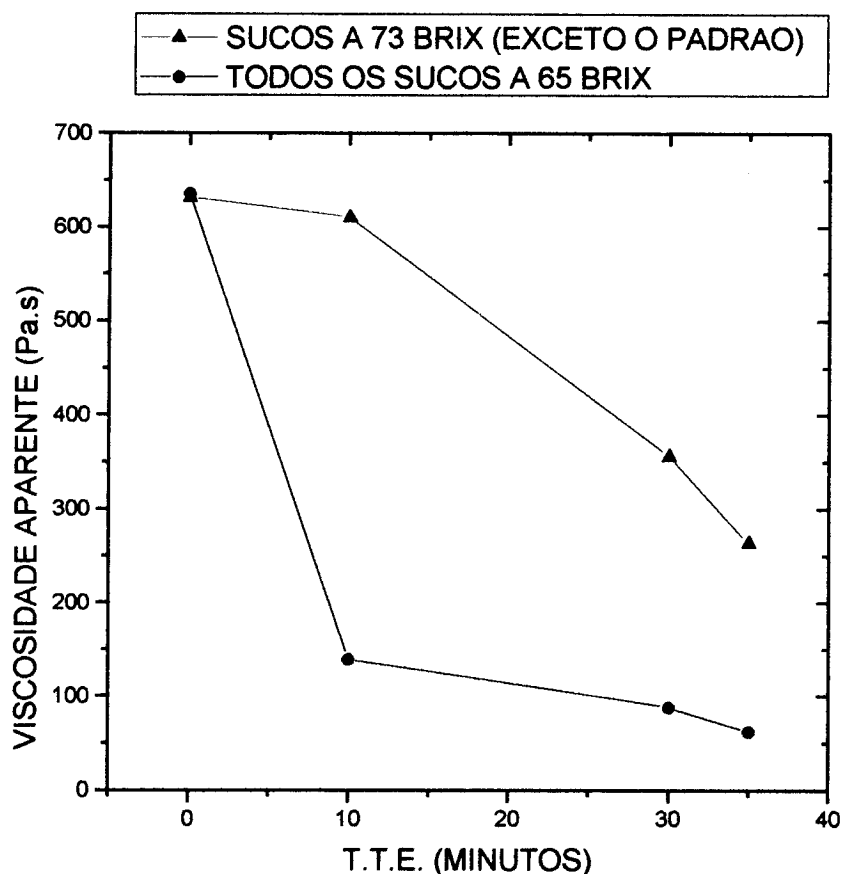


Figura 4.7 : Comparação entre as viscosidades aparentes dos sucos à 73 °Brix (exceto o padrão) e de todos os sucos à 65 °Brix em função do tempo de tratamento enzimático .

Na figura 4.7 observa-se uma grande diferença entre as curvas , quando os sucos estão concentrados à 65 °Brix ocorre uma acentuada redução da viscosidade , enquanto que para os sucos à 73 °Brix (exceto o padrão) essa redução é mais atenuada . Mesmo assim , os experimentos mostram que apesar do suco tratado enzimaticamente estar à 73 °Brix , a sua viscosidade ainda é menor que a do suco padrão (não tratado) à 65 °Brix .

Na figura 4.8 observa-se uma relação exponencial ascendente entre a viscosidade aparente e o teor de sólidos solúveis . Essa tendência é maior quanto

menor for o tempo de tratamento enzimático . Isto ocorre porque quanto maior for o teor de substâncias pécicas no suco , mais acentuado é o aumento da viscosidade com a elevação do °Brix . Já quando as substâncias pécicas foram hidrolisadas , esse aumento é mais gradativo .

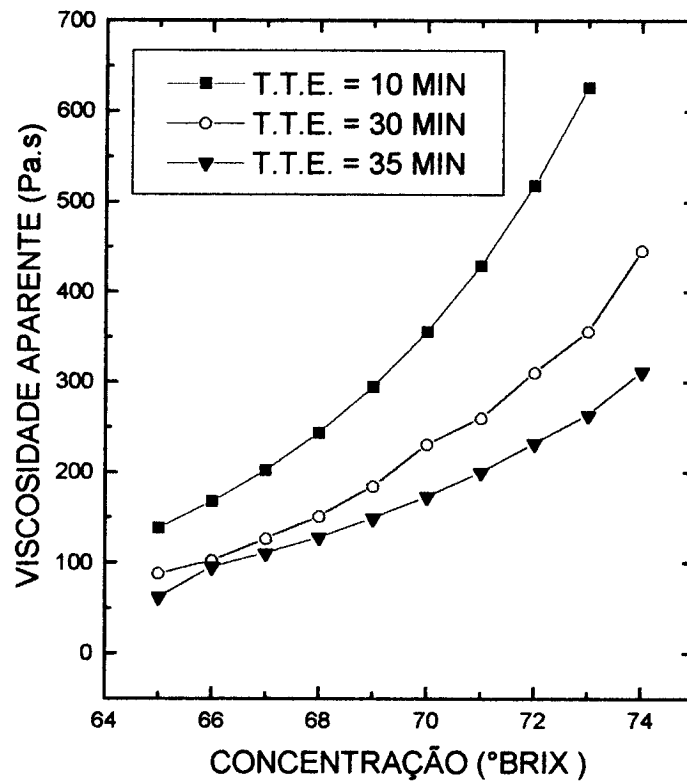


Figura 4.8 : Comparação entre os tempos de tratamento enzimático de 10 , 30 e 35 minutos , para a viscosidade aparente em função da concentração de sólidos solúveis

As funções encontradas para a viscosidade aparente à taxa de deformação de 10 s^{-1} são mostradas pelas equações 4.3 , 4.4 e 4.5 :

Para tempo de tratamento enzimático de 10 minutos :

$$\mu_{ap} (10) = 6.6346 * 10^{-4} \exp (0.1885 \text{ °Brix }) \quad (4.3)$$

$$r^2 = 0.9998$$

onde : μ_{ap} = viscosidade aparente (Pa.s)

Para tempo de tratamento enzimático de 30 minutos :

$$\mu_{ap} (10) = 7.5183 * 10^{-4} \exp (0.1796 \text{ °Brix }) \quad (4.4)$$

$$r^2 = 0.9979$$

Para tempo de tratamento enzimático de 35 minutos :

$$\mu_{ap} (10) = 15.9099 * 10^{-4} \exp (0.1654 \text{ °Brix }) \quad (4.5)$$

$$r^2 = 0.9845$$

À partir das equações 4.3 , 4.4 e 4.5 encontrou-se uma relação mais geral para viscosidade aparente à uma taxa de deformação de 10 s^{-1} , em função do teor de sólidos solúveis e do tempo de tratamento enzimático . Essa relação está representada na equação 4.6 :

$$\mu_{ap} = \left(6.536 * 10^{-6} \Theta^2 - 2.570 * 10^{-4} \Theta + 2.580 * 10^{-3} \right) * \left\{ \exp \left[\left(0.164 + 3.387 * 10^{-3} \Theta - 9.580 * 10^{-5} \Theta^2 \right) (\text{° Brix}) \right] \right\} \quad (4.6)$$

onde Θ = tempo de tratamento enzimático (minutos)

μ_{ap} = viscosidade aparente (Pa.s)

Pela figura 4.9 , observou-se que , à partir da taxa de deformação de 0.45 , a viscosidade aparente para os tempos de tratamento de 30 e 35 minutos são aproximadamente iguais e permanecem constantes . Isto mostra que o tempo de tratamento enzimático igual à 30 minutos , foi considerado adequado para a redução da viscosidade do suco de laranja concentrado congelado dispensando tempos maiores de tratamento que prejudicariam as qualidades sensoriais .

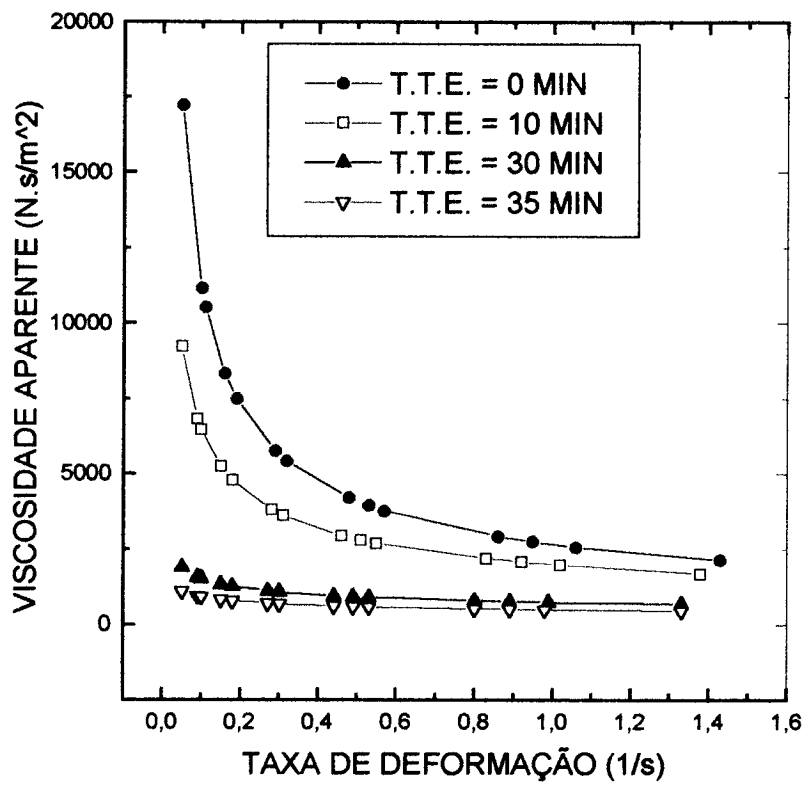


Figura 4.9 : Relação entre viscosidade aparente e taxa de deformação para o suco padrão (65°Brix) e para os sucos tratados enzimaticamente (73°Brix)

4.2.4 Avaliação comportamental entre o suco de laranja concentrado tratado enzimaticamente com o suco não tratado .

Pela avaliação do conjunto dos índices reológicos da tabela 4.5 , é bem perceptível a diferença entre os dados do suco tratado enzimaticamente por 35 minutos , com o suco não tratado . Com relação ao índice de consistência (K) , no suco não tratado o K é aproximadamente 81% maior que no suco tratado . Já o índice de comportamento do fluido (n) , no suco tratado o n é 94 % maior que no suco tratado . E finalmente, observando a viscosidade aparente (μ_{ap}) , verifica-se que esta diminui aproximadamente 58% do suco não tratado para o suco tratado enzimaticamente .

Tabela 4.5 : Índices reológicos dos sucos de laranja tratado enzimaticamente e não tratado :

T.T.E (minutos)	Concentração (°Brix)	K (Pa.s ⁿ)	n	r*	μ_{ap} (10)** (Pa.s)
0	65	2656.76	0.376	0.998	631.8915
10	73	1673.25	0.573	0.992	626.2684
30	73	735.53	0.685	0.998	356.1220
35	73	491.27	0.730	0.998	263.8276

* coeficiente de correlação

** taxa de deformação próxima à utilizada nos evaporadores e nos resfriadores

à placas

Esses resultados quando comparados com a literatura , mostram que o tratamento enzimático realizado foi mais eficiente que os dos outros trabalhos , os quais também utilizaram enzimas pectinolíticas , porém a redução da viscosidade foi no máximo de 25% . Os trabalhos em que foram utilizados homogeneizadores para a redução da viscosidade , apresentaram uma redução em torno de 19% .

Portanto , o método de tratamento enzimático utilizado mostrou 57% mais eficiente que os dos outros trabalhos , e 67% mais eficiente que o método de homogeneização .

4.3 Avaliação Sensorial

Os resultados obtidos da avaliação sensorial do suco de laranja tratado com enzima pelo tempo de 30 minutos , estão apresentados na tabela 4.6 .

Tabela 4.6 : Análise comparativa entre as características sensoriais do suco tratado com o suco não tratado enzimaticamente

atributo	juígements totais	juígements corretos	diferença significativa*
sabor	28	9	—
aroma	28	8	—
cor	28	12	—

— : não houve diferença significativa

* : ao nível de 5%

A tabela utilizada para determinar se havia ou não diferença significativa foi a tabela de significância para teste triangular ($p = 1/3$) .

De acordo com esses resultados verifica-se que o suco tratado enzimaticamente, não apresentou alteração no sabor , aroma e cor em comparação com o suco não tratado . Observou-se também , que não houve sedimentação nas amostras armazenadas por 1 ano em freezer a $- 20^{\circ}\text{C}$.

Estes resultados são fatores muito importantes para viabilizar a aplicação de enzimas no processamento do suco concentrado congelado .

5. CONCLUSÕES

1. O tratamento do suco de laranja concentrado congelado à 65 °Brix com o complexo enzimático Citrozym 100L reduziu significativamente a viscosidade aparente através da hidrólise da molécula de pectina catalisada pelas enzimas desse complexo .

2. A redução da viscosidade aparente permitiu concentrar o suco de laranja a índices mais elevados (73 °Brix) sem que ocorra a gelatinização e mantendo a viscosidade em valores próximos ao de sucos sem tratamento enzimático a concentração de 65°Brix .

3. Suco de laranja tratado com o complexo enzimático quando concentrado a índices superiores a 60°Brix exhibe comportamento reológico de fluido pseudoplástico . Todos os sucos de laranja estudados puderam ser descritos pelo modelo da lei da potência :

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n$$

4. Foi encontrada uma relação para a determinação da viscosidade aparente à uma taxa de deformação próxima das que acontecem nos trocadores de calor à placas utilizados no resfriamento do suco de laranja concentrado congelado .

$$\mu_{ap} = (6.536 * 10^{-6} \Theta^2 - 2.570 * 10^{-4} \Theta + 2.580 * 10^{-3}) * \left\{ \exp \left[(0.164 + 3.387 * 10^{-3} \Theta - 9.580 * 10^{-5} \Theta^2) (^\circ Brix) \right] \right\}$$

5 . A avaliação sensorial indicou que o suco de laranja tratado com o complexo enzimático apresentou características sensoriais semelhantes às do suco não tratado , não tendo sido observadas diferenças quanto à cor , sabor e aroma .

6. BIBLIOGRAFIA

- ALMSTALDEN , L. C. Estudo sobre a ação de pectinesterase em suco de laranja
Tese - Mestrado em Engenharia de Alimentos . Campinas , UNICAMP , 1992 .
- BAKER , R. A. & BRUMMER , J. H. Enzymic treatment of orange juice to increase cloud and yield , and decrease sinking pulp level . Proc. Flórida State Hort. Soc. , 84 : 197 - 200 , 1971 .
- BARRELI , S. Indústria deve pagar mais pelo suco de laranja . Folha de São Paulo , São Paulo , 31 de março , Agrofolha , pag. 1 , 1995 .
- BRODKEY , R. S. The phenomena of fluid motions . Reading , Mass . Addison Wesley Publ. Co. , 737 p , 1967 .
- BRADDOCK , R. J. Pectinase treatment of raw orange juice and subsequent quality changes in 60°Brix concentrate . Proc. Flórida State Hort. Soc. , 94 : 270 - 273, 1981 .
- CESARE , C. F. O. O mercado de citrus está virando suco . Gazeta Mercantil , São Paulo , 26 de abril , Agrobusiness , 1995 .
- CHARM , S. Viscometry of non - Newtonian food materials . Food Research , Chicago, 25 (3) : 351 - 362 , 1960 .
- COSTEL , E. & DURÁN , L. Reologia físico - química de los zumos y purés de fruta . Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment. , 22 (1) : 81 - 93 , 1982 .
- _____ ; BAIDÓN , S. & DURÁN , L. Evolución del comportamiento reológico de las confituras de melocotón con la diluición . Influencia del conteúdo em sólidos solubles y en fruta . Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment. , 28 (1) : 115 - 127 , 1988 .
- CRANDALL , P. G. ; CHEN , C. S. & CARTER , R. D. Models for predicting viscosity of orange juice concentrate . Food Technology , 245 - 252 , 1982 .
- _____ ; _____ ; MARCY , J. E. & MARTIN , F. G. Quality of enzymatically treated 72° Brix orange juice stored at refrigerated temperatures . Journal of Food Science , 51 (4) : 1017 - 1020 , 1986 .
- _____ ; DAVIS , K. C. ; CARTER , R. D. & SADLER , G. D. Viscosity reduction by homogenization of orange juice concentrated in a pilot plant taste evaporator . Journal of Food Science , 53 (5) : 1477 - 1481 , 1988 .

- _____ ; _____ & BAKER , R. A. Viscosity reduction of orange juice concentrate by pulp reduction vs enzyme treatment . Food Technology , 126 - 129 , 1990 .
- _____ ; _____ . Viscosity reduction and reformation of structure in orange concentrate as affected by homogenization within commercial taste evaporators . Journal of Food Science , 56 (5) : 1360 - 1364 , 1991 .
- EIPESON , W. E. ; RAMTEKE , R. S. ; KHALIL , K. E. & NANJUNDASWAMY , A. M. Fruit juice concentration . Central Food Technological Research Institute, 357 - 368 , 1989 .
- EZELL , G. H. Viscosity of concentrated orange and grapefruit juices . Food Technology , Chicago , 13 (1) : 9 - 13 , 1959 .
- FASS . Citrus Summary . Flórida Agric. Stat. Serv. , Orlando , Flórida , 1992 .
- FOGARTY , W. M. & WARD , O. P. Pectic substances and pectinolytic enzymes . Process Biochem. . 7 : 13 - 17 , 1972 .
- GABAS , A. L. , PRÍNCIPE , G. & ROMERO , J. T. Reologia de sucos concentrados utilizando o reômetro de cilindros concêntricos (Sistema Searle) . V Congresso de iniciação científica , 12 a 15 de outubro , Bauru -SP , pg 65 , 1993 .
- GENOTELLE , J. Expression de la viscosité des solutions sucréé . Industries Alimentares et Agricoles , Paris , 95 (7/8) : 747 - 755 , 1978 .
- GOVIER , G. W. The flow of complex mixtures in pipes . Van Nostrand Reinhold Company , New York , 1972 .
- HASSE , G. The orange . A Brazilian Adventure 1500 - 1987 . Coopercitrus Industrial Frutesp S.A. Duprat and lobe Pub . Co. , São Paulo , Brasil , 1987 .
- HERMANS , J. J. Flow properties of disperse systems . Amsterdam , North - Holland Publ. Co. , 445 p , 1953 .
- HOLDSWORTH , S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviorer of fluid food produts . J. Texture Studies , Dordrecht , 2 (4) : 393 - 418 , 1971 .
- HUGGART , R. L. ; ROUSE , A. H. & MOORE , E. L. The brabender visco-corder for rheological evaluation of FCOJ and high density citrus concentrates . Proc. Fla. State Hort. Soc. ,84 : 226 - 229 ,1971 .

- JARDINE , J. G. Redução da viscosidade de extrato de café por processo enzimático. Tese - Doutor em Engenharia de Alimentos . Campinas , UNICAMP , 1991 .
- JIMENES , G. & DURÁN , L. Propriedades reológicas de produtos derivados de frutas y tomate . Revision bibliográfica . Revista de Agroquímica y tecnologia de Alimentos , Valência , 19 (2) : 203 - 216 , 1979 .
- KRIEGER , C. L. & ELROD , H. Direct determination of the flow curves of non - Newtonian fluids . Shearing rate in the concentric viscometer . Journal of Applied Physics , 24 (2) : 134 -136 , February , 1953
- KUMAR , C. G. ; KANAWJIA , S. K. ; LADKANI , B. G. & SINGH , S. Recent advances in the processing of fruit juices . Indian Dairyman , 44 (4) : 167 - 179 , 1992 .
- MacDOWELL , L. G. ; MOORE , E. L. & ATKINS , C. D. Method of preparing full-flavored juice concentrates . Unites States Patent 2, 453 , 109 ; 1948 .
- MANOHAR , B. ; RAMAKRISHNA , P. & RAMTEKE , R. S. Effect of pectin content on flow properties of mango pulp concentrates . Journal of Texture Studies , 21 : 179 - 200 , 1990 .
- MIZRAHI , S. ; FIRSTENBERG , Z. Flow behaviour of concentrated orange juice : mathematical treatment . Journal of Texture Studies , 3 , 69 -79 , 1972 .
- _____ ; FIRSTENBERG , R. Effect of orange juice composition on flow behaviour of six - fold concentrate . Journal of Texture Studies , 6 : 523 - 532 , 1975 .
- MENJIVAR , J. A. & RHA , C. K. Viscoelastic effect in concentrated protein dispersions . Rheol. Acta , Darmstadt , 19 (2) : 212 - 219 , 1980 .
- MONTGOMERY , M. W. Enzimas de alimentos . Fundação Tropical de Pesquisas e tecnologia " André Tosello " . Campinas , 27 p , 1989 .
- MORAES , M. A. C. Métodos para avaliação sensorial dos alimentos . 6º edição , Campinas , 93 p , 1990 .
- NAGY , S. ; CHEN , C. S. & SHAW , P.E. Fruit juice processing technology , 713p,1993.
- RAO , M. A. ; BOURNE , M. C. & COOLEY , H. J. Flow properties of tomato concentrates . J. Texture Studies , Westport , 12 (4) : 521 - 538 , 1981 .

VAN WAZER , R. J. ; LYONS , J. W. ; KIM , K. I. & COLWELL , R . E. Viscosity and flow measurement : a laboratory handbook of rheology . New York , Interscience Publishers , 406 p , 1963 .

VITALI , A. A. Comportamento reológico de purê de goiaba (*psidium guajava L.*) em função da concentração e temperatura . Tese - Mestre em Engenharia . São Paulo , USP . Escola Politécnica . Departamento de Engenharia Química , 151 p , 1981 .

_____ . Comportamento reológico de suco de laranja concentrado congelado à baixas temperaturas . Tese - Doutor em Engenharia Química . São Paulo , USP. Escola Politécnica , 1983 .

_____ ; ROIG , S. M. & RAO , M.O. Viscosity behaviour of concentrated passion fruit juice . Confructa , Venna , 19 (5) : 201 - 206 , 1974 .