

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

**“FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS CRISTALINOS DURANTE
A ESTOCAGEM DE SUCO DE LARANJA CONCENTRADO
CONGELADO: MODELO CINÉTICO E AVALIAÇÃO
SENSORIAL”**

MARIA FILOMENA C.F.A. VALIM

Engenheira de Alimentos, UNICAMP, 1983

Mestre em Ciência de Alimentos, UNICAMP, 1989

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^aDr^a Hilary C. de Menezes

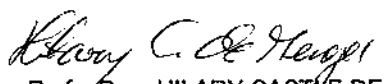
PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Maria Filomena Claret Fernandes de Aguiar Valim aprovada pela Comissão Julgadora em 08 de julho de 1998.

CAMPINAS

1998

Campinas, 08 de julho de 1998.


Prof^a. Dra. HILARY CASTLE DE
MENEZES
Presidente da Banca



UNIDADE	BC.
N.º CHAMADA	
TÍTULO	Tricoma
PREÇO	35,24
VALOR	395,98
DATA	17/09/98
VALOR	R\$ 11,00
VALOR	17/09/98

CM-001162B2-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

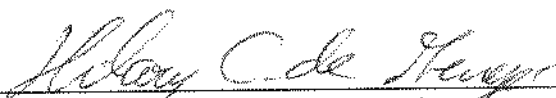
V238f

Valim, Maria Filomena Claret Fernandes de Aguiar
Formação de aglomerados cristalinos durante a estocagem de
suco de laranja concentrado congelado: modelo cinético e avaliação
sensorial / Maria Filomena Claret Fernandes de Aguiar Valim. –
Campinas, SP: [s.n.], 1998.

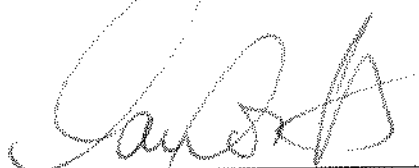
Orientador: Hilary Castle de Menezes
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Suco de laranja concentrado e congelado. 2. Armazenamento.
3. Modelos. 4. Avaliação sensorial. I. Menezes, Hilary Castle.
I. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III. Título.

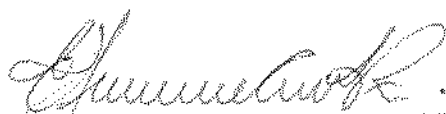
BANCA EXAMINADORA



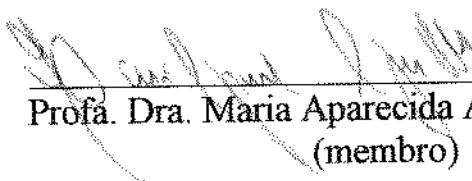
Profa. Dra. Hilary Castle de Menezes
(orientadora)



Prof. Dr. Carlos Henrique de Mesquita
(membro)



Prof. Dr. Elizeu Antonio Rossi
(membro)



Profa. Dra. Maria Aparecida A. Pereira da Silva
(membro)



Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
(membro)

Dra. Mércia M. Bettini
(membro)

Prof. Dr. João Bosco Faria
(membro)

Dedico,

Aos meus pais, Myrthes e Ruy, por me ensinarem a importância do conhecimento e do estudo.

Aos meus queridos rapazes, Marcos, Henrique, Rafael e Gabriel.

A todos que encontram:

tempo para sonhar,
tempo para viver seus sonhos,
tempo para estar com aqueles que ama,
tempo para tudo que é importante,
TUDO ISTO AO MESMO TEMPO

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Hilary Castle de Menezes pela orientação, amizade e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique de Mesquita pela orientação no desenvolvimento do modelo cinético e na utilização do programa AnaComp.

Ao Prof. Dr. João Bosco Faria pelas sugestões e discussões ao longo de todo este trabalho.

Aos Professores Doutores Carlos R. Ferreira Grosso, Elizeu Antonio Rossi e Dra. Mércia Bettini pelas correções e sugestões apresentadas que enriqueceram este trabalho.

Ao Prof. Dr. João Tognolli pela disponibilidade e valiosas contribuições.

A CAPES pela bolsa concedida.

A Oswaldo José Ribeiro, Wander Belintani, Augusto Cesar Raga, Sérgio Pereira e Antonio Luis Salla pelo auxílio técnico nas análises físico-químicas das amostras.

A Ricardo Giagio e Prof Miguel Ruiz do Instituto de Química, UNESP, Araraquara pelas análises de difratometria de raio-X.

A Citrosuco Paulista S.A. pelo fornecimento das amostras de suco de laranja concentrado utilizadas neste trabalho.

As amigas e colegas do Departamento de Alimentos e Nutrição, FCF, UNESP, Araraquara, Magali, Célia, Thais, pelo constante incentivo, amizade e compreensão dos bons e maus momentos

A todos os provadores e participantes dos testes de avaliação sensorial pela colaboração.

A Irani Aparecida Coito da biblioteca da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP, Araraquara, pelas correções das referências bibliográficas.

A direção da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, Araraquara, aos colegas e funcionários do Departamento de Alimentos e Nutrição e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

Página

ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMO	v
SUMMARY	vii
1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	4
2.1- Objetivo geral.....	4
2.2- Objetivos específicos.....	4
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1- A Citricultura paulista.....	10
3.2- Produção de sucos cítricos.....	14
3.3- Processamento de sucos cítricos.....	17
3.4- Situação atual de mercado e perspectivas futuras.....	24
3.5- Aglomerados cristalinos.....	27
4- MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1- Material.....	33
4.2- Métodos.....	35
4.2.1- Quantificação de aglomerados cristalinos em suco de laranja concentrado.....	35
4.2.2- Caracterização química dos aglomerados cristalinos.....	35
4.2.3 - Identificação dos cristais por difratometria de raios-X.....	35
4.2.4- Caracterização das amostras de sucos de laranja concentrados e congelados.....	36
4.2.5 - Elaboração do modelo cinético para formação dos aglomerados cristalinos.....	37
4.2.6 - Análise sensorial.....	43

4.2.6.1 - Condições dos testes e preparação das amostras.....	43
4.2.6.2 - Seleção da equipe de provadores.....	43
4.2.6.3 - Avaliação das amostras.....	44
4.2.6.4 - Avaliação dos resultados.....	45
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 - Determinação da composição das amostras de suco de laranja concentrado e congelado.....	46
5.2- Caracterização dos aglomerados cristalinos.....	49
5.3- Quantificação de aglomerados cristalinos formados ao longo do período de estocagem em amostras de suco de laranja concentrado e congelado...	52
5.3.1- Efeito da mistura de sucos na formação dos aglomerados cristalinos:.....	61
5.4- Modelo cinético.....	63
5.4.1 - Aplicação do modelo cinético proposto e sua resolução através do programa AnaComp (MESQUITA, 1997).....	64
5.4.2 - Utilização do modelo cinético adotado no estabelecimento de parâmetros termodinâmicos e da temperatura de estocagem do suco de laranja concentrado.....	77
5.5 - Avaliação sensorial.....	84
5.5.1 - Seleção da equipe de provadores.....	84
5.5.2 - Avaliação das amostras.....	86
6- CONCLUSÕES.....	88
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
Anexo 1.....	95
Anexo 2.....	97
Anexo 3.....	101

ÍNDICE DE TABELAS

Página

TABELA 1 - Produção de frutas cítricas e de laranjas nos principais países produtores.....	7
TABELA 2 - Produção de laranjas no Brasil de 1975 a 1996.....	11
TABELA 3 - Principais variedades de laranja de interesse comercial no Estado de São Paulo.....	13
TABELA 4 - Perfil da laranja no Estado de São Paulo.....	14
TABELA 5 - Produção de suco de laranja concentrado (66°Brix) no Brasil.....	17
TABELA 6 - Amostras utilizadas neste estudo.....	34
TABELA 7 - Caracterização inicial das amostras de suco de laranja concentrado (A, B e C - safra 1993/94 e D - safra 1994/95).....	47
TABELA 8 - Caracterização inicial das amostras de suco de laranja concentrado (E, F, G e H - safra 1995/96).....	47
TABELA 9 - Caracterização inicial da amostra de suco de laranja concentrado preparada pela mistura de suco de <i>ratio</i> 11,22 (suco E), produzido no início da safra 1995/96 com suco de <i>ratio</i> 16 produzido na safra anterior (1994/95): Amostra I.....	48
TABELA 10 - Teores médios de citrato e de potássio nos aglomerados cristalinos.....	50
TABELA 11 - Produto de solubilidade do citrato de potássio monobásico em função da temperatura determinados por KIMBALL (1995)....	54
TABELA 12 - Concentrações molares de citrato e de potássio nas amostras de suco de laranja concentrado estudadas e o produto destas concentrações.....	55
TABELA 13 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1993/94) durante estocagem à temperatura de -10°C.....	57
TABELA 14 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1993/94) durante estocagem à temperatura de -15°C.....	58
TABELA 15 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1994/95) durante estocagem à temperatura de -10°C (R1094-10) e -15°C (R1094-15).....	59

TABELA 16 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1995/96) durante estocagem à temperatura de -10°C (R1195-10) e -15°C (R1195-15).....	60
TABELA 17 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados na amostra de suco de laranja concentrado e congelado obtida pela mistura do suco E (safra 1995/96) e do suco <i>ratio</i> 16,32 (safra 1994/95) durante estocagem à temperatura de -10°C.....	62
TABELA 18 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1193-10 durante o período de estocagem.....	65
TABELA 19 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1193-15 durante o período de estocagem.....	65
TABELA 20 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1393-10 durante o período de estocagem.....	66
TABELA 21 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1393-15 durante o período de estocagem.....	66
TABELA 22 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1094-10 durante o período de estocagem.....	66
TABELA 23 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1094-15 durante o período de estocagem.....	67
TABELA 24 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1195-10 durante o período de estocagem.....	67
TABELA 25 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1195-15 durante o período de estocagem.....	68
TABELA 26 - Coeficientes de determinação entre os valores experimentais e teóricos para as concentrações de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico calculados para todas as amostras estudadas.....	71
TABELA 27 - Constantes de velocidade determinadas pelo ajuste dos dados experimentais (Tabelas 18 a 25) ao modelo cinético adotado (Figura 2).....	74

TABELA 28 - tmax (dias) para as amostras estudadas às temperaturas de estocagem de -10°C e -15°C.....	75
TABELA 29 - Valores das constantes de transferencia entre os compartimentos em função da temperatura.....	82
TABELA 30 - Respostas sequenciais dos testes triangulares utilizados na seleção dos provadores.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1 - Fluxograma básico do processamento de suco de laranja concentrado.....	19
Figura 2 - Esquema do modelo cinético desenvolvido para a formação de aglomerados cristalinos em suco de laranja concentrado.....	39
Figura 3 - Gráfico base para seleção de provedores.....	44
Figura 4 - Difratoograma de raio-X do aglomerado cristalino.....	51
Figura 5 - Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1193-10 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.....	69
Figura 6 - Correlação entre os dados experimentais e os dados teóricos calculados pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1193-10.....	70
Figura 7 - Resultados cinéticos obtidos pelo do programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1193-10 estocada à -10°C para os compartimentos C1 (citrato); C2 (potássio); C3 (citrato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citrato de potássio monobásico precipitado).....	73
Figura 8 - Resultados cinéticos obtidos pelo do programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1193-15 estocada à -15°C para os compartimentos C1 (citrato); C2 (potássio); C3 (citrato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citrato de potássio monobásico precipitado).....	73
Figura 9 - Variação da constante de velocidade de reação $k_{1,3} = k_{2,3}$ em função da temperatura.....	79
Figura 10 - Variação da constante de velocidade de reação $k_{3,4}$ em função da temperatura.....	80
Figura 11 - Variação da constante de velocidade de reação $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$ em função da temperatura.....	81
Figura 12 - Relação entre a temperatura de estocagem (°C) e o tempo, em dias, em que a formação de citrato de potássio monobásico é máxima (t_{max}).....	83

RESUMO

Amostras recém-processadas de suco de laranja concentrado e congelado, foram estocadas em câmaras frias às temperaturas de -10°C (temperatura de estocagem do produto à granel) e -15°C (temperatura de estocagem do produto em tambores de 200 l), e monitoradas durante 18 meses quanto a formação de aglomerados cristalinos.

Estes aglomerados, embora de origem natural, tem sido detectados em sucos de laranja concentrados, principalmente naqueles de *ratio* (relação Brix/acidez) baixo, ao longo do período de estocagem do produto, e provocam o entupimento de equipamentos e filtros aumentando o tempo de carregamento do produto tanto nas unidades industriais como nos terminais marítimos.

Análises físico-químicas realizadas nos aglomerados cristalinos revelaram uma relação molar de 1:1 entre os íons citrato e potássio presentes, sugerindo que a principal substância química presente é o citrato de potássio monobásico.

A análise compartimental foi utilizada no desenvolvimento de um modelo cinético para explicar a formação dos aglomerados cristalinos durante a estocagem de suco de laranja concentrado. Os resultados obtidos demonstraram que a quantidade de aglomerados cristalinos formada durante a estocagem (de suco de laranja concentrado) é influenciada pela temperatura de estocagem, assim como pela composição das amostras estudadas. O aumento da temperatura de estocagem de -15°C para -10°C elevou a quantidade de aglomerados cristalinos formada, e este efeito é mais pronunciado em amostras de suco concentrado com maiores teores de acidez e de citrato, e conseqüentemente de menor *ratio*. O modelo cinético desenvolvido, de oito compartimentos, representa a reação entre os íons citrato (compartimento 1) e potássio (compartimento 2) formando o citrato de potássio

monobásico que permanece em solução (compartimento 3). Os compartimentos de 4 a 7 representam o processo de formação/precipitação do citrato de potássio monobásico, e o compartimento 8 representa o citrato de potássio monobásico precipitado e quantificado.

As constantes de velocidade entre os compartimentos foram calculadas, apresentando valores médios à -10°C de $35,75 \pm 7,43 \times 10^{-9} [\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}]$ para $k_{1,3} = k_{2,3}$, $54,0 \pm 33,2 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ para $k_{3,4}$ e $1963,8 \pm 659,8 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ para $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$. À temperatura de -15°C os valores encontrados foram: $11,48 \pm 9,02 \times 10^{-9} [\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}]$ para $k_{1,3} = k_{2,3}$, $35,05 \pm 21,7 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ para $k_{3,4}$ e $1206,6 \pm 996,9 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ para $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$. Foi também estimado o efeito da temperatura sobre as constantes de velocidade. Estes resultados podem ser utilizados para prever a formação de aglomerados cristalinos em sucos de laranja concentrados em função da temperatura de estocagem.

A avaliação sensorial de sucos prontos para consumo provenientes de sucos concentrados que apresentavam aglomerados cristalinos não revelou diferença significativa ao nível de 5% no sabor das amostras.

SUMMARY

Recently processed samples of frozen concentrated orange juice were stored in cold chambers at temperatures of -10°C (temperature for bulk storage) and at -15°C (temperature used for storage in 200L drums) and monitored for the formation of crystalline agglomerates for 18 months.

Such agglomerates are of a natural origin and may appear in concentrated orange juice during the storage period, especially in low ratio samples. They can cause blockage of equipment and filters, increasing the loading time of the product both in the industrial units and at shipping terminals.

The molar ratio between the citrate and potassium ions in the crystalline agglomerates was shown to be 1:1, suggesting that the main chemical substance present would be monopotassium citrate.

A compartmental analysis was used to develop a kinetic model which explains the formation of crystalline agglomerates during the storage of concentrated orange juice. The results showed that the amount of agglomerates formed during storage is influenced by the storage temperature and by the composition of the juice. The increase in storage temperature from -15°C to -10°C increased the amount of crystalline agglomerates formed and the effect was more pronounced in concentrated juice samples with higher levels of acidity and citrate and consequently lower ratios. The eight compartment kinetic model developed represents the reaction between the citrate ions (compartment 1) and potassium ions (compartment 2) forming monopotassium citrate which remains in solution (compartment 3). Compartments 4 to 7 represent the process of forming/precipitating the monopotassium citrate, and compartment 8 represents the precipitated and quantified monopotassium citrate.

The velocity constants between the compartments were calculated, presenting average values at -10°C of $35.75 \pm 7.43 \times 10^{-9} [\text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}]$ for $k_{1,3} = k_{2,3}$, $54.0 \pm 33.2 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ for $k_{3,4}$ and $1963.8 \pm 659.8 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ for $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$. At a temperature of -15°C , the values found were $11.48 \pm 9.02 \times 10^{-9} [\text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}]$ for $k_{1,3} = k_{2,3}$, $35.05 \pm 21.7 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ for $k_{3,4}$ and $1206.6 \pm 996.9 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ for $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$. The effect of temperature on the velocity constants was also estimated. These results can be used to predict the formation of crystalline agglomerates in concentrated orange juice as a function of storage temperature.

In the sensory evaluation, no significant difference at the level of 5% was detected in the ready to drink juices as a result of the presence of crystalline agglomerates in the concentrated juices from which they were prepared.

1- INTRODUÇÃO

A indústria de suco de frutas é um dos principais setores agroindustriais no mundo devido ao seu volume de produção e valor econômico. Na safra 94/95 a produção mundial de frutas cítricas atingiu aproximadamente 80 milhões de toneladas. Deste total, praticamente um terço foi destinado à industrialização (FAO, 1996).

Embora os hábitos alimentares e a preferência dos consumidores com respeito ao tipo de produto variem consideravelmente entre os diferentes mercados internacionais, o suco de laranja é, dentre os sucos de frutas, o mais comercializado em todo o mundo, principalmente na sua forma concentrada e congelada.

No Brasil, a indústria cítrica apresentou um crescimento expressivo, principalmente na segunda metade da década de 80, quando ocorreu um aumento significativo da demanda mundial de suco de laranja concentrado e congelado. Este fato, aliado às más condições climáticas que provocaram redução nas safras norte-americanas, conduziu o Brasil à posição de principal produtor mundial de suco de laranja concentrado e congelado (CHEN *et al.*, 1992).

A economia citrícola brasileira adquiriu assim grande importância, tanto pela geração de empregos nos setores agrícola e industrial, quanto pela sua contribuição na balança comercial através da exportação de sucos concentrados e frutas *in natura*.

Em 1996, as exportações brasileiras de suco de laranja concentrado e congelado trouxeram divisas da ordem de 1,39 bilhões de dólares norte-americanos, ocupando a terceira posição dentre os produtos agrícolas exportados e a quinta

posição na pauta das exportações, posição mantida ao longo dos últimos 3 anos (Folha de S. Paulo, 13/04/97).

Ao longo destes anos, a principal inovação tecnológica aplicada ao processamento de suco de laranja concentrado está relacionada ao transporte e estocagem do produto. A substituição da estocagem do suco concentrado em tambores de 200 litros por grandes tanques de aço inox e caminhões para transporte do produto a granel, além do aumento do nível de concentração final do suco para 66°Brix, proporcionaram a redução dos custos de estocagem, e de transporte até os principais mercados consumidores (Estados Unidos e Europa). Deve-se salientar ainda que, ao lado dos benefícios de ordem econômica, outras vantagens deste sistema são a maior rapidez no resfriamento do produto e a melhoria das condições sanitárias de manipulação (SPREEN, 1996).

A recuperação dos pomares da Flórida e a expansão da produção de laranjas no México e na China indicam que nos próximos anos o mercado mundial de suco de laranja concentrado se tornará cada vez mais competitivo pelo aumento da oferta do produto (FOX, 1991; CHEN *et al.*, 1992). Para que o Brasil se mantenha na liderança da produção e exportação de suco de laranja concentrado será necessária a associação de maior produtividade com melhor qualidade e boas técnicas na fabricação do produto, aliadas à uma maior preocupação com os custos de produção.

Neste contexto, foi objetivo deste trabalho estudar a formação de aglomerados cristalinos durante a estocagem de suco de laranja concentrado e congelado. Estes aglomerados, embora de origem natural, provocam entupimento de equipamentos e filtros, aumentando principalmente o tempo de carregamento do produto tanto nas unidades industriais como nos terminais marítimos.

Nosso principal objetivo foi monitorar amostras de suco de laranja concentrado e congelado recém-produzidas, e estabelecer um modelo cinético para

explicar o fenômeno da formação destes aglomerados. Foram também realizados testes sensoriais para verificar se a formação dos aglomerados cristalinos provocava diferença no sabor de sucos prontos para consumo provenientes de sucos concentrados que apresentassem estes aglomerados.

2- OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral:

Estudar a formação de aglomerados cristalinos em amostras de suco de laranja concentrado e congelado durante sua estocagem por um período de 18 meses, visando estabelecer um modelo cinético que possibilite melhor compreensão da formação dos aglomerados cristalinos.

2.2 - Objetivos Específicos:

2.2.1 - Determinar os teores de acidez titulável, Brix, *ratio*, citrato e potássio nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado utilizadas no estudo da formação dos aglomerados cristalinos.

2.2.2 - Caracterizar os aglomerados cristalinos por meio de difração de raios-X e de análises dos teores de citrato e de potássio.

2.2.3 - Estudar o efeito da mistura de suco de início de safra com suco de *ratio* (relação Brix/acidez) mais alto, produzido em safra anterior, quanto ao aparecimento dos aglomerados cristalinos.

- 2.2.4 - Apresentar um modelo cinético que represente a formação de aglomerados cristalinos durante a estocagem de suco de laranja concentrado congelado.
- 2.2.5 - Avaliar o efeito de diferentes temperaturas de estocagem: -10°C (temperatura de estocagem à granel) e -15°C (temperatura de estocagem em tambores de 200 litros).
- 2.2.6 - Realizar testes de avaliação sensorial de sucos prontos para consumo provenientes de sucos concentrados que apresentem formação de aglomerados cristalinos.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção mundial de frutas cítricas para fins comerciais inclui uma grande variedade de laranjas, tangerinas, pomelos, cidras, limões e limas, se estendendo ao longo de uma ampla faixa geográfica do globo terrestre em regiões que apresentam multiplicidade de condições climáticas, agronômicas, topográficas e de desenvolvimento sócio-econômico. Entretanto, devido à maior susceptibilidade da fruta à temperaturas inferiores a 3°C, é nas regiões subtropicais que esta cultura encontra as condições mais adequadas à produção de frutas de melhor qualidade, principalmente quanto às suas propriedades sensoriais, como cor, sabor e aroma.

Existem regiões onde estas frutas são produzidas apenas para consumo local *in natura*, e outras onde as frutas cítricas desempenham importante papel na atividade econômica, com a utilização de tecnologia avançada envolvendo uma estrutura complexa de produção, processamento, comercialização e distribuição (VIEGAS & GUIMARÃES, 1992).

Praticamente todas as variedades de frutas cítricas são originárias do Himalaia, região compreendida entre o nordeste da Índia, sudoeste da China e Butão. As primeiras referências escritas sobre laranjas aparecem em caracteres chineses no ano 2200 antes de Cristo. Pouco é conhecido sobre como estas frutas se espalharam por todo o mundo. Na Idade Média, provavelmente, chegaram à região Mediterrânea e sul da Europa, de onde foram, a seguir, levadas para o continente americano pelos europeus, e cultivadas na América Central (CHEN *et al*, 1992).

Atualmente, os principais países produtores de frutas cítricas são: Brasil, Estados Unidos, China, Espanha, México, Itália e Japão, cujos valores de produção total e de laranjas em particular, estão apresentados na Tabela 1, para os biênios 1993/94 e 1994/95.

Tabela 1- Produção de frutas cítricas e de laranjas nos principais países produtores

País	Frutas cítricas*		Laranjas*	
	1993/94	1994/95	1993/94	1994/95
Brasil	15892,0	14812,0	14484,0	13460,0
Estados Unidos	13173,9	14474,4	9461,1	10640,9
China	6561,0	6805,0	1574,6	1633,2
Espanha	4993,9	5167,7	2674,0	2759,2
México	4274,0	4458,0	3174,0	3300,0
Itália	3339,5	2748,0	2050,0	1710,0
Japão	1915,0	1680,0	162,0	139,0
Total	77227,4	77495,9	51286,0	51284,1

(*) Valores em 1000 t.

Fonte: FAO, 1996.

A produção e a área destinada ao plantio de frutas cítricas nos Estados Unidos tem sofrido variações devido à alterações nas condições climáticas e à fatores econômicos. De uma maneira geral, em média, a produção se concentra nos estados da Flórida (72% do total), Califórnia (20%), Texas (4%) e Arizona (3%). Deve-se destacar que mais de 50% do total produzido nos estados da Califórnia, Texas e Arizona é destinada ao mercado de frutas frescas (mesa), enquanto que na Flórida, este número chega apenas a 5,8%, sendo quase a totalidade da produção destinada ao processamento de suco (HEARN, 1986; BROWN *et al*, 1992).

A produção de frutas cítricas no México está localizada principalmente na região litorânea, à leste do país, nos estados de Veracruz, Nuevo Leon, San Luis Potosi e Tamaulipas. A área plantada tem aumentado de maneira significativa nas últimas décadas. As laranjas representam aproximadamente 70% da produção

cítrica total que inclui ainda tangerinas, pomelos e limões (FAIRCHILD & GUNTER, 1986).

O Japão dedica-se quase que exclusivamente à produção de tangerina, da qual é o maior produtor mundial, sendo também cultivadas pequenas quantidades de laranjas e limões (KITAGAWA & KAWADA, 1986).

No Brasil, assim como na maioria dos países produtores, as laranjas representam o grupo dominante dentre as frutas cítricas cultivadas. A produção de laranja para consumo *in natura* ocorre em todos os estados, enquanto que a produção para industrialização e exportação está concentrada, praticamente, na região sudeste do país, no Estado de São Paulo (VIEGAS & GUIMARÃES, 1992).

A cultura da laranja foi introduzida no Brasil no início do século 16, provavelmente na Bahia, pelas primeiras expedições colonizadoras e espalhou-se pelo litoral de norte a sul. No centro-sul, devido ao estabelecimento de grandes grupos populacionais como Rio de Janeiro e São Paulo que garantiam o consumo da fruta, a citricultura encontrou seu maior centro de desenvolvimento (MOREIRA & MOREIRA, 1991).

No início deste século a produção de laranjas destinava-se, quase em sua totalidade, ao consumo de subsistência, e um pequeno excedente era destinado aos mercados e feiras locais (HASSE, 1987). Este excedente foi tornando-se significativo devido ao aumento da área cultivada e assim antes do final da década de 20, iniciou-se a exportação para a Argentina e depois para a Inglaterra e outros países europeus através dos portos de Santos e Rio de Janeiro (MOREIRA & MOREIRA, 1991).

As boas possibilidades oferecidas pelo mercado europeu à colocação do produto brasileiro provocaram a ampliação das plantações cítricas paulistas principalmente na região de Limeira, SP, e a introdução das variedades Pera e Baía

que possuem períodos de colheita alternados, permitiram a extensão das atividades de maio até setembro.

Em 1939, foram exportadas 5 milhões de caixas de laranja, marcando o final do período de implantação e expansão da citricultura em bases comerciais no Estado de São Paulo. Esta “primeira fase áurea da citricultura brasileira” foi encerrada com o início da II Guerra Mundial que paralisou o comércio marítimo. Além disso, ocorreu o aparecimento de uma doença nos laranjais paulistas denominada “tristeza”, que provocou a eliminação e substituição de muitas árvores, levando aproximadamente dez anos para que a citricultura se recuperasse (MOREIRA & MOREIRA, 1991).

Durante os anos que se seguiram, a expansão da cultura da laranja foi cautelosa, e a produção voltada para a exportação para os mercados europeu e canadense apesar da concorrência de outros países mais próximos.

Na década de sessenta, com o início da produção industrial de suco de laranja concentrado, o aumento da área plantada em São Paulo passou a ser rápido e febril, transformando o estado na principal área citrícola do Brasil, com 82% da produção citrícola nacional. No início da década de 80, este estado assumiu também, a posição de principal produtor e exportador mundial de sucos cítricos.

Esta posição foi consolidada graças à vários fatores como a infra-estrutura da região nas áreas de transporte, energia e comunicações, além de sua boa base agrícola e industrial.

3.1 - A Citricultura Paulista:

No Estado de São Paulo, as frutas cítricas são cultivadas em solos cuja principal característica é manter a hidratação da planta até mesmo em períodos de seca. O clima tropical de altitude é caracterizado por verões quentes e chuvosos e invernos amenos e secos, sem ocorrência de geadas (MORAES, 1992).

Estas condições de solo e clima, conferem um rendimento agrícola comparativamente mais alto a este estado em relação a outras regiões produtoras do país como pode ser verificado na Tabela 2, na qual estão apresentados os valores da produção de laranjas por estado brasileiro de 1975 a 1996, destacando-se o Estado de São Paulo como principal produtor do país ao longo de todo o período.

Em 1996, o Estado de São Paulo, foi responsável por 82,9% da produção brasileira de laranjas, estimada em 428,0 milhões de caixas (40,8 kg de laranjas/caixa) e por 74,0% da área destinada ao plantio desta fruta no Brasil (NEVES, 1997).

A citricultura paulista ocupa uma faixa de aproximadamente 350 km do estado, se estendendo desde Limeira até a fronteira com o Estado de Minas Gerais na região do Triângulo Mineiro.

Tabela 2 - Produção de laranjas no Brasil de 1975 a 1996

Estado	1975	1980	1985	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
São Paulo	3455760	6397032	8894400	10718568	11648400	12240000	12525600	11616984	13149840	13824672
Sergipe	91718	391027	477115	599719	542640	618773	641866	679769	553085	700618
Bahia	96451	138149	203674	345331	363120	462182	459082	545782	610368	646598
R.G. Sul	260630	297514	289068	335580	285600	335294	372626	378298	354307	331296
Minas Gerais	246595	296126	317791	329664	310080	298982	408449	428849	374218	574790
Rio de Janeiro	439498	378954	359734	399799	371280	238027	231989	221707	120115	144595
Paraná	nd	nd	59976	66912	67810	79234	94003	116402	151123	138230
Goiás	nd	nd	30763	42106	41880	64750	87067	81396	88087	89760
Outros	581481	970590	273564	113710	391190	406286	440558	298942	334066	343862
BRASIL	5172134	8860390	10906085	12951389	14022960	14743529	15261240	14368128	16745210	16794422

Valores em toneladas

nd - não disponível

Fonte: FAO, 1996.

De acordo com FIGUEIREDO (1991), as principais variedades de laranjas de interesse comercial cultivadas no Estado de São Paulo são (Tabela 3):

- Laranja Pera: atualmente a variedade mais importante no Brasil e a mais plantada no Estado de São Paulo em razão de sua boa adaptação às condições climáticas do Estado. Seus frutos apresentam a forma ovalada, com 3 a 4 sementes e peso médio de 145 g. A casca é de cor alaranjada, de espessura fina a média, quase lisa. A polpa é de cor laranja viva. Seu suco é muito abundante (52% de peso do fruto) com teores médios de Brix, acidez e *ratio* (relação Brix/acidez) de 11,8%, 0,95% e 12,5, respectivamente.
- Laranja Natal: ocupa no Estado de São Paulo o segundo lugar em importância dentro do grupo das laranjas doces. Seus frutos são de forma arredondada, com 3 a 4 sementes e peso médio de 140 g. A casca apresenta cor laranja clara, de espessura fina a média. A polpa tem cor alaranjada e textura firme. Seu suco é também abundante (50% de peso do fruto) com teores médios de Brix, acidez e *ratio* de 12%, 1% e 12, respectivamente.
- Laranja Valencia: apresenta boa produtividade e tamanho de frutos que tem a forma quase esférica, com 5 a 6 sementes e peso médio de 150 g. A casca é de cor laranja forte e de espessura média. A polpa é de cor laranja forte e textura firme. O suco representa 50% do peso do fruto com teores médios de Brix, acidez e *ratio* de 11,8%, 1,05% e 11,2, respectivamente.
- Laranja Hamlin: seus frutos tem a forma ligeiramente ovalada, quase esférica, com 3 a 4 sementes e peso médio de 130 g. A polpa é de cor laranja forte e textura firme. O suco representa 41% do peso do fruto com teores médios de Brix, acidez e *ratio* de 12%, 0,96% e 12,5, respectivamente.

Tabela 3 - Principais variedades de laranja de interesse comercial no Estado de São Paulo.

Variedade	Maturação	Período de Colheita	Participação (% de árvores)
Pera	tardia	julho-meados novembro	52%
Natal	tardia	meados agosto-dezembro	30%
Valência	tardia	meados agosto-dezembro	9%
Hamlin	precoce	abril-meados julho	3%

Fonte: FIGUEIREDO, 1991

A associação destas principais variedades que apresentam boas características organolépticas e alto rendimento industrial, ao lado da utilização de outras variedades de laranja de menor participação como as laranjas Baía, Baianinha, Rubi, Westin e a produção de sucos de outras frutas cítricas, como tangerinas (Cravo e Mexerica), limas e limões (Galego, Siciliano e Taiti), permitem a operação das instalações industriais existentes por um período de 6 a 9 meses por ano, devido aos períodos de colheita alternados destas frutas. Este segmento industrial, formado por 12 empresas, possui capacidade instalada para processar aproximadamente 300 milhões de caixas de frutas (40,8 kg de laranjas/caixa) por safra, gerando cerca de 400 mil empregos (diretos e indiretos) no Estado de São Paulo (NEVES, 1997).

A Tabela 4, apresentada a seguir, resume a importância econômica da citricultura e da agroindústria da laranja no Estado de São Paulo.

Tabela 4 - Perfil da laranja no Estado de São Paulo.

Área plantada	800 mil ha
Produção	405 milhões de caixas (40,8 kg de laranja/caixa)
Número de produtores	29 mil
Suco para exportação	1,2 milhão de toneladas
Suco para mercado interno	120 milhões de litros
Fruta <i>in natura</i>	110 milhões de caixas (40,8 kg de laranjas/caixa)

Fonte: RIBEIRO, G. (1996).

3.2 - Produção de sucos cítricos:

A comercialização de frutas cítricas, principalmente laranja na forma de suco, só se tornou possível com o desenvolvimento dos processos térmicos que permitiram o aumento da vida-de-prateleira do produto, bem como a manutenção de seus nutrientes, principalmente a vitamina C e suas propriedades sensoriais.

A produção comercial significativa de suco de laranja teve início na Flórida em 1920. Na década de 30 houve um aumento da demanda por sucos cítricos devido a popularização desta fruta como fonte de vitamina C (BROWN *et al.*,1992).

O principal marco para o desenvolvimento da indústria cítrica foi a produção de suco de laranja concentrado e congelado em 1940, um meio mais econômico de estocagem e distribuição da fruta aos consumidores durante todo o ano, possibilitando produção em alta escala e proporcionando maior retorno de investimento. O comércio deste produto propiciou a expansão da citricultura na Flórida, onde atualmente 80% da produção de laranjas é destinada ao

processamento de suco, gerando um grande número de empregos e contribuindo para o crescimento econômico da região. (CHEN *et al*, 1992).

Fortes geadas ocorridas na Flórida em 1962, provocaram não apenas expressivas perdas na produção de cítricos, como também redução da área plantada no norte da Flórida. A falta de matéria-prima para produzir suco, obrigou os norte-americanos a procurar laranja pelo mundo para abastecer seu mercado. Estes fatos levaram empresários estrangeiros a estenderem seus negócios até o Brasil, com a implantação da primeira indústria de suco de laranja concentrado e congelado com tecnologia americana, em 1963 em Araraquara, São Paulo (HASSE, 1987).

A falta de suco provocada pela geada de 1962, transformou o Brasil num polo de abastecimento alternativo para os Estados Unidos e Europa e assim, nos anos seguintes surgiram outras unidades industriais em cidades da região citrícola paulista como: Limeira, Bebedouro e Matão (HASSE, 1987).

Em 1966, apenas quatro anos depois que o comércio de suco concentrado de laranja foi iniciado, o Brasil era o principal exportador mundial deste produto.

Até o início da década de 70, a indústria cítrica brasileira cresceu por apresentar certas vantagens competitivas, pois apesar da menor produtividade dos pomares, os custos de produção eram mais baixos, em virtude do menor valor das terras, baixo custo da mão-de-obra e das facilidades oferecidas pelo governo para a expansão da exportação (CLARK, 1972).

A grande expansão da indústria cítrica brasileira ocorreu na década de 80, devido ao grande aumento verificado no consumo mundial *per capita* de suco de laranja. Na safra 1983/84 a produção de laranja no Brasil superou a da Flórida, colocando o país como primeiro produtor e exportador mundial de suco de laranja; na safra 1984/85, 50% do suco de laranja consumido nos Estados Unidos foi importado do Brasil (CHEN *et al*, 1992; SPREEN, 1996).

No Brasil estão localizadas as maiores unidades industriais de processamento de suco de laranja concentrado do mundo. A indústria cítrica brasileira foi responsável pela principal inovação tecnológica aplicada ao processamento de suco de laranja concentrado: o aumento do nível de concentração final do produto para 65°Brix e a substituição parcial da estocagem do suco concentrado de tambores de 200 l por grandes tanques de aço inox (*tank-farm*) e caminhões para transporte do produto à granel. Estas inovações proporcionaram a redução dos custos de estocagem e transporte até os Estados Unidos, então o principal mercado consumidor do suco de laranja concentrado brasileiro e o desenvolvimento de um grande mercado para o produto na Europa Ocidental (SPREEN, 1996).

O Estado de São Paulo assumiu a primeira posição como principal produtor de suco de laranja concentrado e seus sub-produtos. Este estado brasileiro, ao lado do estado norte-americano da Florida, são responsáveis por mais de 80% da produção mundial de laranjas destinadas ao processamento (SPREEN, 1996).

De acordo com dados fornecidos pela ABECITRUS (Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos), relacionados na Tabela 5, o Brasil tem se mantido como o maior produtor de suco concentrado de laranja, sendo responsável por cerca de 50% da produção mundial nos últimos anos e por aproximadamente 80% do produto comercializado em todo mundo, uma vez que alguns países exportadores importam e reexportam o suco brasileiro (NEVES, 1997).

Espera-se para os próximos dez anos que a produção brasileira de suco de laranja cresça aproximadamente 10%, enquanto que para a produção norte-americana o nível esperado de crescimento é de 20%. Estas projeções baseiam-se no rendimento de frutas/árvore e na manutenção do número atual de árvores tanto na Florida como no Brasil, bem como no aumento do grau de produtividade de árvores jovens.

Tabela 5 - Produção de suco de laranja concentrado (66°Brix) no Brasil

Período (Ano-safra)	Produção (1000 t)	Participação (% da produção mundial)
1989/90	1.050	69,35
1990/91	949	60,37
1991/92	1.145	63,40
1992/93	1.118	56,46
1993/94	1.126	58,64
1994/95	986	52,28
1995/96	1.070	53,80
1996/97	960	49,82

Fonte: ABECITRUS, Comunicação Pessoal (1997).

3.3 - Processamento de sucos cítricos:

Muitos artigos e livros têm sido publicados sobre o processamento de frutas cítricas, porém os princípios básicos aplicados ao processamento de suco de laranja modificaram-se pouco. É, entretanto, importante ressaltar que continuam sendo desenvolvidos equipamentos melhores e mais eficientes, diferentes tipos de produtos e novas embalagens.

As operações e o rendimento de uma planta de processamento de frutas cítricas dependem de muitos fatores, dentre os quais pode-se destacar a quantidade e duração do suprimento de fruta, preço da matéria-prima, qualidade da fruta e

rendimento de suco, capacidade da planta de processamento e conhecimentos técnicos (CHEN *et al.*, 1992).

As unidades industriais destinadas ao processamento de frutas cítricas incluem desde unidades simples destinadas à extração de suco e sua embalagem, até aquelas mais complexas onde há espaço destinado à recepção e estocagem de frutas, planta de extração de suco, sistema de caldeiras para geração de vapor, unidade de concentração, acondicionamento e estocagem refrigerada de suco, além de unidades de processamento de subprodutos e tratamento de efluentes.

As etapas principais do processamento de suco de laranja concentrado estão apresentadas na Figura 1 e podem ser divididas em quatro estágios:

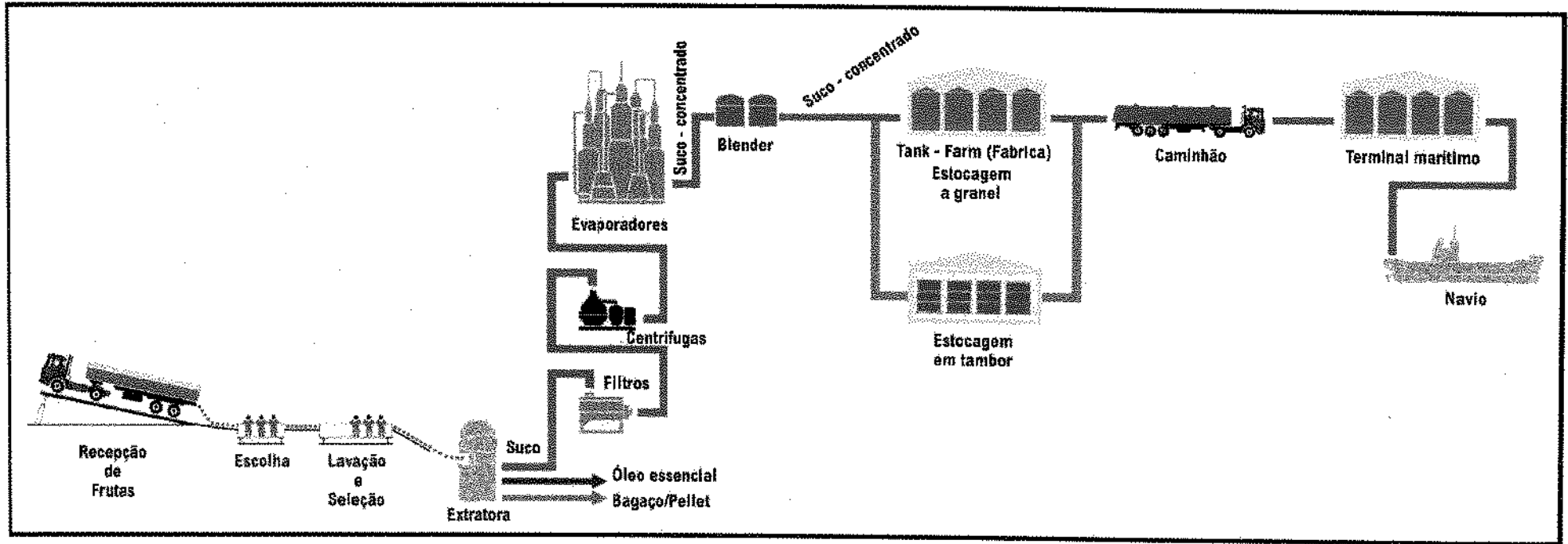


Figura 1 - Fluxograma do processamento do suco de laranja concentrado.

- **Primeiro Estágio:**

Este estágio compreende as operações de seleção da matéria-prima e sua preparação para a operação de extração de suco. Inicia-se com a recepção da fruta na unidade processadora e termina com seu envio às máquinas extratoras de suco.

Na recepção da fruta, descarregada de caminhões, procede-se a pesagem e registro de dados como origem, variedade e tempo de colheita. Após a descarga é realizada uma pré-seleção com a retirada de frutas verdes e impróprias; procede-se também uma amostragem automática seguida de testes em laboratório que determinam o rendimento de suco, porcentagem de sólidos solúveis (Brix) e acidez. É calculada a relação Brix/acidez (*ratio*) que determinará a estocagem e futuras misturas de frutas para que se atinja o produto desejado.

As frutas são estocadas em silos (*bins*) de onde seguem para as operações de extração de suco. Antes da transferência das frutas para as linhas de extração, é realizada a limpeza das mesmas com água clorada e escovas giratórias em esteiras. A seguir, é realizada uma nova seleção e a classificação das frutas de acordo com seu tamanho de modo a proporcionar maior rendimento no processo de extração de suco.

- **Segundo Estágio:**

Este estágio inicia-se com a entrada da fruta nas extratoras e termina quando o suco atinge os tanques de alimentação dos evaporadores. As operações de extração e refinamento (*finishing*) afetam o rendimento, a qualidade e as características do suco produzido. Estas operações são totalmente automatizadas e envolvem equipamentos complexos e de alto custo. Os custos fixos e operacionais

são, grosso modo, duas vezes maiores do que os envolvidos na operação de evaporação.

As máquinas extratoras de suco foram desenvolvidas nas décadas de 40 e 50 e, desde então, vem sendo, continuamente, melhoradas quanto à sua eficiência, automação e facilidade de limpeza. No Brasil, a grande maioria das plantas processadoras utiliza máquinas FMC® (Food Machinery Co, Inc., Lakeland, Florida, USA) cuja principal característica é extrair o suco sem cortar a fruta ao meio. Simultaneamente à extração do suco, a fruta é separada em 4 fluxos: casca, parte central (sementes, bagaço e polpa), emulsão óleo-água e suco. O suco assim extraído contém grande quantidade de polpa e resíduos de membrana celular, necessitando de outra operação que permita a redução destes componentes. O suco passa, a seguir, por peneiras despulpadoras e centrífugas que eliminam pequenas sementes, polpa e outras partículas.

- **Terceiro Estágio:**

O suco recém extraído, se mantido à temperatura ambiente, sofrerá alteração de qualidade devido à ação de microrganismos, enzimas e reações químicas. Tais problemas podem ser evitados pelo processo de pasteurização, que além de eliminar os microrganismos deteriorantes (bactérias lácticas, fungos e leveduras), promove a inativação da enzima pectinesterase, evitando perda de opacidade do suco e separação de fases.

Entretanto, assim como outros tratamentos térmicos, a pasteurização pode causar efeitos adversos como reação de escurecimento não enzimático e alterações de sabor. Nesta operação, portanto, é importante um adequado controle de temperatura de modo a garantir que os objetivos desejados sejam atingidos com o menor prejuízo das demais propriedades do produto.

A operação seguinte envolve a remoção de 2/3 da água existente no suco. Esta concentração e conseqüente diminuição de volume reduz os custos de estocagem, transporte e distribuição do produto; a diminuição na atividade de água melhora sua estabilidade química e microbiológica. O suco é concentrado em evaporadores de múltiplos estágios no sistema *HTST* (alta temperatura - tempo curto), em sua maioria do tipo *TASTE* (*thermally accelerated short time evaporation*)

- **Quarto Estágio:**

Este estágio final inclui a homogeneização (*blendagem*), embalagem e estocagem do suco concentrado. O suco concentrado é resfriado imediatamente após a operação de pasteurização e concentração, de modo a manter suas características organolépticas. A estocagem do produto pode ser feita em tambores que são mantidos em câmaras frias entre -25°C e -18°C, ou a granel em grandes tanques de aço inox (*tank-farm*) mantidos entre -6°C e -10°C.

- **Estocagem em Tambores:**

A estocagem de sucos concentrados em tambores com capacidade de 270 kg, apresenta como principal vantagem a versatilidade do sistema com relação ao manuseio, armazenamento e embarque de pequenas quantidades do produto, favorecendo principalmente pequenos produtores e compradores, além do manuseio conjunto de diferentes produtos.

Deve-se também destacar que este sistema requer pequeno capital inicial, representado pelos custos dos tambores, válvulas, tubulações, ao lado de um

adequado sistema de refrigeração e espaço destinado ao estoque de tambores vazios e peças de reposição.

Em relação às principais desvantagens podemos citar: requerimento de estocagem paletizada, perda de espaço de armazenamento devido ao formato cilíndrico do tambor em relação ao formato retangular do palete, espessura dos paletes e corredores para trânsito de empilhadeiras. Existe, ainda, necessidade de espaço adicional para armazenamento e controle de estoque de tambores vazios, tubulação, válvulas e paletes, somados aos custos de manutenção e reposição de tambores.

Quanto aos custos de operação, calcula-se uma perda de energia de aproximadamente 20% para o resfriamento do tambor, além do gasto adicional para se manter o produto 5°C mais baixo em relação àquele estocado em *tank-farm*. Ainda devem ser considerados os custos adicionais de mão-de-obra para manuseio dos tambores, custo extra de embarque (cada tambor pesa aproximadamente 270 kg) aliados à maior probabilidade de contaminação do produto (STEGELIN & CRANDALL, 1981).

- Estocagem em *Tank-Farm*:

A transição da estocagem de suco de laranja concentrado de tambores para *tank-farms* baseou-se principalmente no aumento da eficiência operacional e na diminuição dos custos de operação. Dentre as vantagens do novo sistema pode-se destacar a melhor utilização do espaço destinado a estocagem, pois uma quantidade 20 a 23% maior de produto pode ser estocado na mesma área ocupada pelo produto em tambores. O inventário do produto armazenado pode ser feito de maneira mais rápida e fácil, assim como sua estocagem e saída destes tanques requerem menos tempo e menor necessidade de mão-de-obra (STEGELIN & CRANDALL, 1981).

3.4 - Situação atual de mercado e perspectivas futuras:

Ao longo dos últimos 30 anos, o mercado mundial de laranjas destinadas principalmente ao processamento de suco passou por várias mudanças estruturais rápidas. Até a década de 60, o estado norte-americano da Flórida era o principal produtor mundial desta fruta, e os Estados Unidos o principal mercado consumidor de suco de laranja processado. Nos anos que se seguiram, uma série de geadas severas atingiu a Flórida, provocando o extermínio de um grande número de árvores e alta de preço do suco de laranja no mercado mundial estimulando a expansão da citricultura principalmente no Brasil e no México (FAO, 1996).

A produção mundial de frutas cítricas vem crescendo desde 1989, e de acordo com dados da FAO (1996), atingiu na safra 94/95 aproximadamente 80 milhões de toneladas. Deste total, um terço, aproximadamente 26 milhões de toneladas, foi destinado à industrialização de suco. A laranja foi responsável por 84% do total de frutas cítricas processadas, e o suco de laranja concentrado e congelado foi o principal produto comercializado.

Este crescimento verificado na produção mundial de cítricos é explicado pelo deslocamento dos pomares de laranja da Flórida para regiões de clima mais quente não sujeitas à geadas significativas. A maior rapidez no fluxo de prognósticos de alterações climáticas aliada à utilização de sistemas de irrigação e aspersão de água aquecida, ajudaram a reduzir os danos causados pelas baixas temperaturas.

No Brasil, tem-se verificado também altas safras de laranja apesar dos problemas relativos à doenças nas plantas, baixos investimentos dos produtores rurais e baixos preços pagos pelas indústrias. O Brasil é responsável por aproximadamente 71% das exportações mundiais de suco de laranja concentrado

congelado. Os maiores mercados para o produto brasileiro são Europa Ocidental, Estados Unidos e Canadá (FOX, 1991).

Nos próximos dez anos, espera-se que a indústria cítrica na Flórida atinja níveis recordes de produção. Ainda, de acordo com projeções feitas pela FAO, até o final desta década, a produção mundial de laranjas será 34% maior que a média do período 1989/91 (FOX, 1991). Se estas projeções se concretizarem, a expansão do mercado mundial de suco de laranja será prioritária nos próximos anos. Esta meta levará os produtores brasileiros de suco de laranja a buscarem novos mercados, além daqueles tradicionais onde o hábito de consumo já é estabelecido e consolidado quando comparado a outros países ainda com potencial de expansão.

O mercado norte-americano representa o maior e mais consolidado mercado para o suco de laranja. O consumo neste país, entretanto, tem aumentado apenas de forma vegetativa ao longo dos últimos anos (HAPPEL, 1996).

O mercado europeu, abastecido em 75% pelo suco de laranja brasileiro, representa um conglomerado de vários mercados individuais, onde o consumo anual *per capita* varia desde 3,5 litros de suco de frutas em Portugal até 42 litros na Alemanha, sendo mais da metade deste volume representado por suco de laranja. Durante os últimos dez anos, a média anual de consumo vem crescendo ao redor de 6%, sendo que nos últimos três anos caiu para menos de 4%. Embora estes mercados devam se manter no futuro próximo como os maiores mercados para o suco de laranja brasileiro, a conquista de novos mercados será necessária para evitar superprodução e queda de preços (HAPPEL, 1996).

Dentre os mercados emergentes, a região asiática, tem se tornado uma região importante para os sucos de frutas, com um aumento de demanda de 78% de 1990 para 1994. O Japão e a Coreia apresentam alta potencialidade pois, atualmente, o

consumo *per capita* nestes países é baixo em relação à outros países desenvolvidos (KORTBECH-OLESEN, 1996).

As importações japonesas de suco de laranja cresceram ao longo dos últimos anos estimuladas pelo aumento do consumo *per capita* de 273% desde 1986 (FOX, 1991). Apesar das previsões feitas há 4 anos, atualmente deve-se ressaltar que o mercado japonês não cresceu tão rapidamente quanto era previsto. Os maiores desafios à expansão deste mercado estão relacionados principalmente aos sistemas de distribuição e marketing, além dos hábitos alimentares que são diferentes dos americanos e europeus (HAPPEL, 1996).

A Coreia representa o segundo mercado mais importante no Pacífico. Considerando-se a população de 45 milhões de habitantes e seu crescente poder aquisitivo aliado ao aumento da preocupação com o consumo de produtos mais saudáveis, estima-se que após a liberalização das quotas de importação em julho/1997, o consumo de suco de laranja crescerá à taxas de dois dígitos nos próximos anos (HAPPEL, 1996; KORTBECH-OLESEN, 1996).

Durante os últimos anos a maioria dos países da Europa Oriental, representada principalmente pela Rússia e os outros países estabelecidos após a extinção da União Soviética vem executando um processo de liberalização de seus mercados numa transição para uma economia de mercado. Vários destes países representam oportunidades de crescimento de mercado para sucos de frutas em geral, e de laranja em particular. Atualmente, o consumo nestes países ainda é pequeno, representando em 1994 apenas 3% das importações mundiais de suco de frutas (KORTBECH-OLESEN, 1996). Ainda que as populações destes países em sua maioria possuam baixo poder aquisitivo, representam um mercado que nos últimos 5 anos dobrou de tamanho e um potencial de 400 milhões de pessoas. (HAPPEL, 1996)

3.5 - Aglomerados cristalinos:

Durante a década de 70, verificou-se, principalmente na Alemanha, um aumento significativo no consumo *per capita* de suco de laranja que passou de 2,4 litros em 1970, para 10,1 litros em 1980 (BIELIG *et al.*, 1983). Este fato foi também registrado em outros países europeus (Reino Unido e França) devido ao declínio do valor do dólar norte-americano em relação às moedas européias e a uma maior tomada de consciência da população em relação ao consumo de alimentos que agreguem benefícios à saúde (FOX, 1991).

Uma vez que, a qualidade do suco de laranja depende das condições de processamento e, principalmente de uma estocagem adequada, modificações tecnológicas foram necessárias para garantir a manutenção da qualidade do suco e o aumento expressivo de produção para suprir esta demanda (BIELIG *et al.*, 1983).

Este aumento da demanda de suco de laranja concentrado aliado às más condições climáticas que provocaram redução das safras norte-americanas, levaram as principais indústrias brasileiras de suco de laranja concentrado e congelado, estimuladas pelos bons preços internacionais, a investirem na expansão de suas instalações e, principalmente, na modernização de seus sistemas de transporte e estocagem, substituindo em parte os tradicionais tambores de aço por caminhões-tanque e navios graneleiros, tendo nas duas pontas do processo, terminais frigoríficos de grande porte.

Este sistema de estocagem e transporte, permite o resfriamento mais rápido do suco concentrado, que flui através de trocadores de calor de placas até atingir a temperatura de -10°C . A estocagem do suco concentrado nesta temperatura, em *tank-farm* com atmosfera isenta de oxigênio, mantém sua qualidade e vida-de-prateleira, porém requer também uma maior fluidez do produto e uma menor

viscosidade, quando comparada com a do suco concentrado estocado em tambores a -15°C (BIELIG *et al.*,1983).

Paralelo a este aumento de consumo e à introdução do sistema *tank-farm*, verificou-se, também na Alemanha, uma preocupação maior com a garantia da qualidade do produto importado, pois o suco de laranja concentrado brasileiro é diluído pelos importadores e embalado para consumo. Esta preocupação levou cientistas alemães a pesquisarem a origem da formação de aglomerados cristalinos em sucos de laranja concentrados e a publicarem os únicos trabalhos científicos disponíveis sobre o assunto durante a década de 70 e início dos anos 80 (KIMBALL, 1985).

HILS (1973) isolou os aglomerados cristalinos encontrados em suco de laranja concentrado e através de espectroscopia de infravermelho identificou como a principal substância presente o citrato de potássio tribásico. De acordo com sua visão inicial, sugeriu que esta substância poderia estar presente no suco de laranja como um adulterante.

KOCH (1980) realizando estudos mais detalhados com os aglomerados cristalinos isolados de amostras de sucos de laranja concentrados, demonstrou que nestes aglomerados os íons citrato e potássio apresentam a relação estequiométrica de 1 mol de citrato: 1 mol de potássio sendo o citrato de potássio monobásico, o principal componente destes aglomerados cristalinos e descartou a hipótese de adulteração. As técnicas utilizadas para a identificação do composto foram a espectroscopia de infravermelho e a difratometria de raios-X, que possibilitaram também a detecção de pequenas quantidades de citrato de potássio tribásico. O autor também demonstrou, através de estudos de solubilidade do citrato de potássio monobásico em solução de sacarose 65%, que sucos de laranja concentrados podem ser considerados soluções supersaturadas de citrato de potássio monobásico.

Resultados semelhantes foram obtidos por BIELIG *et al* (1983) através da análise de 15 amostras de sucos de laranja concentrado. Os autores sugeriram que no processo de resfriamento do suco concentrado a granel, ao contrário do resfriamento estático em tambores, o produto é submetido a um maior trabalho mecânico, o que pode contribuir para o aumento do número de cristais formados, através do aumento do número de novos núcleos de cristalização.

De acordo com os relatos de KIMBALL (1985), a formação de aglomerados cristalinos também foi detectada na Flórida durante a década de 70, em sucos de laranja concentrados produzidos no início da safra a partir de frutas não destinadas ao mercado de frutas frescas. Na Flórida, a maioria das frutas, cerca de 90%, é destinada à industrialização, devendo apresentar maior grau de maturação e portanto, menor acidez.

Na Califórnia, entretanto, onde o mercado de frutas frescas é o mais importante, a indústria cítrica utiliza para processamento frutas mais ácidas não consideradas próprias para este mercado.

KIMBALL (1985) relatou que os aglomerados cristalinos foram detectados em sucos concentrados de laranja das variedades Valencia e Navel especialmente naqueles estocados em *tank-farms*. Ainda, de acordo com dados coletados por esse autor na maior indústria de suco de laranja concentrado da Califórnia, que é também a maior usuária do sistema de armazenamento em *tank-farm*, a presença de aglomerados cristalinos na década de 70 foi expressiva. O autor verificou que nos lotes de suco concentrado que apresentavam maior acidez, os aglomerados cristalinos eram detectados em menor período de tempo. Foi observado, também como esperado, o aumento do tamanho das partículas ao longo do tempo de estocagem, sugerindo que no início, as partículas do aglomerado cristalino são pequenas em tamanho e presentes em grande quantidade e, durante o processo,

verifica-se o aumento destas partículas e um paralelo decréscimo na quantidade formada.

Este fato suporta as afirmações anteriormente descritas por BIELIG *et al* (1983), de que a agitação do suco concentrado durante o processamento (*blending*) e o resfriamento induzem a formação inicial de numerosos núcleos de cristalização que posteriormente se agregam em partículas maiores.

Quanto à composição, os aglomerados cristalinos são constituídos basicamente de ácido cítrico, potássio e quantidades menores de açúcares, hesperidina e polpa, todos componentes naturais do suco de laranja. Comparando a composição dos aglomerados extraídos por KOCH, em 1980, de sucos de laranja concentrado brasileiro, com àqueles encontrados pelo autor em sucos da Califórnia, observou-se uma maior concentração de potássio nos aglomerados cristalinos extraídos do suco brasileiro, numa clara relação com a maior quantidade deste elemento no próprio suco.

Reconhecendo a dificuldade de estudar o fenômeno da formação dos aglomerados cristalinos em sucos de laranja concentrado e congelado devido ao longo período de tempo necessário ao seu aparecimento, KIMBALL (1985) realizou estudos sobre solubilidade do citrato de potássio monobásico utilizando os dados obtidos por KOCH (1980) em soluções de sacarose e aqueles obtidos por BIELIG *et al* (1983) em água.

A aplicação de princípios termodinâmicos e relações entre temperatura e solubilidade, levaram-no a concluir que o valor máximo para o produto de solubilidade do citrato de potássio monobásico a 0°C, estimado em 0,011 (mol/l)² é facilmente superado pelo produto das concentrações molares de ácido cítrico e potássio, naturalmente presentes em sucos de laranja concentrados mesmo em final de safra quando a acidez é menor. Isto confirma as conclusões já relatadas por KOCH (1980) e BIELIG *et al* (1983) de que o suco de laranja concentrado é uma

solução supersaturada de citrato de potássio monobásico, independente do estado de maturação da fruta.

Deve-se, entretanto ressaltar que a composição do suco parece ter influência sobre o tempo necessário para que os aglomerados cristalinos possam ser detectados nos sucos de laranja concentrados.

KIMBALL (1985) verificou, também, que em sistemas de baixas atividade de água como o suco concentrado (66°Brix), os ions H^+ , de menor tamanho e com maior capacidade de formar pontes de hidrogênio com a água, vencem a competição com os ions K^+ pela água do meio, tornando os sucos com maior acidez mais susceptíveis à cristalização.

A formação dos aglomerados cristalinos, mesmo se tratando de um fenômeno de ocorrência natural, é indesejável tanto pelo aspecto da qualidade do produto, como pelo aspecto tecnológico, pois estes aglomerados provocam o entupimento dos filtros utilizados para carregamento de caminhões-tanques e navios, além de outros equipamentos, e um aumento do tempo necessário para a produção de sucos prontos para o consumo (KIMBALL, 1985).

As exportações brasileiras de suco de laranja concentrado e congelado totalizaram 1,168 bilhões de dólares norte-americanos no ano-safra (1996/97) encerrado em 30 de junho próximo passado. Este valor é 7,9% inferior ao registrado em 1995/96, em função da queda do preço médio do produto por tonelada em 16,2%. Foram embarcadas 1 milhão e 137 mil toneladas de suco de laranja concentrado e congelado, 9,7% acima do volume do período anterior (CORDEIRO, 1997).

A queda no preço do produto foi atribuída ao aumento da oferta mundial de suco de laranja concentrado. Os Estados Unidos, que responderam por 13% das

exportações brasileiras no período 1995/96, adquiriram apenas 8% na safra passada, em função do crescimento e da recuperação da produção na Flórida.

O mercado asiático entretanto, apresentou crescimento, importando 8% na safra 1996/97 em comparação com os 4% verificados no período anterior. A União Européia continua a liderar as importações brasileiras de suco concentrado, mantendo a participação de 77%, registrada na safra anterior (CORDEIRO, 1997).

Fatores como a queda de preço do produto e aumento de oferta como verificados nesta última safra, demonstram que a preocupação com a garantia da qualidade do suco concentrado produzido, será de extrema importância para a manutenção do mercado pelos exportadores brasileiros, uma vez que por razões de preferência do consumidor e hábitos alimentares, este mercado continuará sendo representado principalmente pelos países da América do Norte e Europa Ocidental, pois a conquista de novos mercados como o asiático é lenta.

4- MATERIAL E MÉTODOS

4.1- Material:

Amostras de suco de laranja concentrado e congelado foram obtidas de indústria de processamento de cítricos na região de Araraquara, S.P., em três safras diferentes e denominadas de sucos: A, B e C (safra 1993/94), D (safra 1994/95) e E, F, G e H (safra 1995/96).

Estes sucos foram caracterizados após sua produção através de análises físico-químicas (descritas no item 4.2.1) sendo a seguir divididos em 2 lotes cada e estocados em câmaras frias às temperaturas de -10°C e -15°C . Estes sucos constituíram-se nas amostras de estudo, que foram codificadas conforme o exemplo seguinte: R1393-10, onde R13 corresponde ao *ratio*, 93 ao ano de produção do suco e -10 corresponde à temperatura de estocagem.

Foi também preparada uma amostra adicional pela mistura de 2 sucos: suco de *ratio* baixo do início da safra (*ratio* 11) e suco de *ratio* alto de safra anterior (*ratio* 16). A introdução desta amostra no presente estudo teve por objetivo verificar se esta mistura teria influência na formação de aglomerados cristalinos no suco de *ratio* mais baixo. Esta mistura de sucos é prática comum nas indústrias de suco de laranja concentrado para manter um *ratio* padrão durante a safra.

As amostras estudadas e seus códigos estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Amostras utilizadas neste estudo

Suco	Ano de Processamento	Temperatura de Estocagem	Amostra de Estudo/Código
A	1993	-10°C	R1193-10
A	1993	-15°C	R1193-15
B	1993	-10°C	R1393-10
B	1993	-15°C	R1393-15
C	1993	-10°C	R1593-10
C	1993	-15°C	R1593-15
D	1994	-10°C	R1094-10
D	1994	-15°C	R1094-15
E	1995	-10°C	R1195-10
E	1995	-15°C	R1195-15
F	1995	-10°C	R1295-10
F	1995	-15°C	R1295-15
G	1995	-10°C	R1395-10
G	1995	-15°C	R1395-15
H	1995	-10°C	R1495-10
H	1995	-15°C	R1495-15
I	1994/1995	-10°C	Mist-10

Em intervalos de aproximadamente três meses, foram retiradas alíquotas de 100 ml de cada amostra para verificar a presença de aglomerados cristalinos e quantificá-los.

4.2- Métodos:

4.2.1 - Quantificação de aglomerados cristalinos em suco de laranja concentrado:

Os aglomerados cristalinos foram determinados gravimetricamente pelo método descrito por BIELIG *et al.*, (1983), que consiste na extração destes aglomerados através da agitação do suco concentrado com clorofórmio, seguido de centrifugação à 40 G/15 minutos.

4.2.2- Caracterização química dos aglomerados cristalinos:

Os aglomerados cristalinos, após sua separação do suco de laranja concentrado, foram dissolvidos em água destilada e após filtração foram determinados seus teores de potássio e de citrato em solução. Os teores de potássio foram determinados por leitura direta em fotômetro de chama segundo o método 965.30 da AOAC (1990) e os teores de citrato determinados por cromatografia líquida de alta eficiência, segundo método descrito por TING & ROUSEFF (1986).

4.2.3 - Identificação dos cristais por difratometria de raios-X:

Para identificação dos cristais foi utilizado um difratômetro de raios X HZG 4/B com radiação Cu K α (1,54178 Å), monocromatizada com filtro de níquel. Ângulo de varredura = 2 θ variando entre 4 - 45°.

Na realização das análises descritas nos dois itens anteriores, foi utilizada uma combinação de várias alíquotas de aglomerados cristalinos retiradas de amostras de suco de laranja concentrado.

4.2.4 - Caracterização das amostras de sucos de laranja concentrados e congelados:

Após homogeneização em temperatura ambiente, foram determinados, em duplicata, no suco concentrado, o Brix, a acidez titulável, o *ratio* e os teores de citrato e de potássio.

A determinação de Brix foi realizada por refratometria de acordo com o método 932.12 da AOAC (1990). A acidez titulável foi determinada por titulação da amostra com solução de NaOH 0,3125 N segundo REDD *et al* (1986). A partir dos valores de Brix e acidez titulável foi calculado o *ratio* (relação Brix/acidez) relação comumente utilizada como um índice de maturação da fruta, que é obtida dividindo-se o Brix corrigido do suco, pelo valor determinado para acidez titulável.

Após a reconstituição das amostras de suco de laranja concentrado para 11,2°Brix e centrifugação e filtragem das mesmas, foi determinado o teor de citrato por cromatografia líquida de alta eficiência, segundo método descrito por TING & ROUSEFF (1986).

A determinação do teor de potássio foi realizada de acordo com o método 965.30, da AOAC (1990), após a incineração da amostra.

4.2.5 - Elaboração do modelo cinético para formação dos aglomerados cristalinos:

Utilizando-se os princípios da análise compartimental, foi desenvolvido um modelo cinético para a formação de aglomerados cristalinos durante a estocagem de suco de laranja concentrado, o qual fundamentou-se nas seguintes hipóteses:

- A principal substância presente no aglomerado cristalino é o citrato de potássio monobásico.
- O suco de laranja concentrado pode ser considerado uma solução supersaturada de citrato de potássio monobásico.
- A formação de aglomerados cristalinos não é imediata.

Na Figura 2 está apresentado o esquema do modelo cinético proposto neste trabalho, contendo 8 compartimentos, onde cada compartimento ou função compartimental representa teoricamente a concentração de cada componente da reação no decorrer do tempo. No mesmo compartimento físico, neste caso o suco de laranja concentrado, coexistem várias funções compartimentais.

O esquema apresentado na Figura 2 representa a reação química entre os íons citrato (compartimento 1) e potássio (compartimento 2), naturalmente presentes no suco de laranja concentrado, formando o citrato de potássio monobásico (compartimento 3) que permanece em solução (não precipitado). Os compartimentos 4, 5, 6 e 7 representam o processo de formação da fase sólida. A inclusão de quatro compartimentos para representar o processo de formação da fase sólida visou adequar o tempo (*delay time*) necessário à formação desta fase (aparecimento dos aglomerados cristalinos), permitindo o melhor ajuste do modelo

proposto aos dados experimentais. O compartimento 8 representa o citrato de potássio monobásico precipitado. A reação química entre os íons citrato e potássio apresenta cinética de segunda ordem, isto é, a velocidade de formação do citrato de potássio monobásico é proporcional às concentrações de citrato e de potássio.

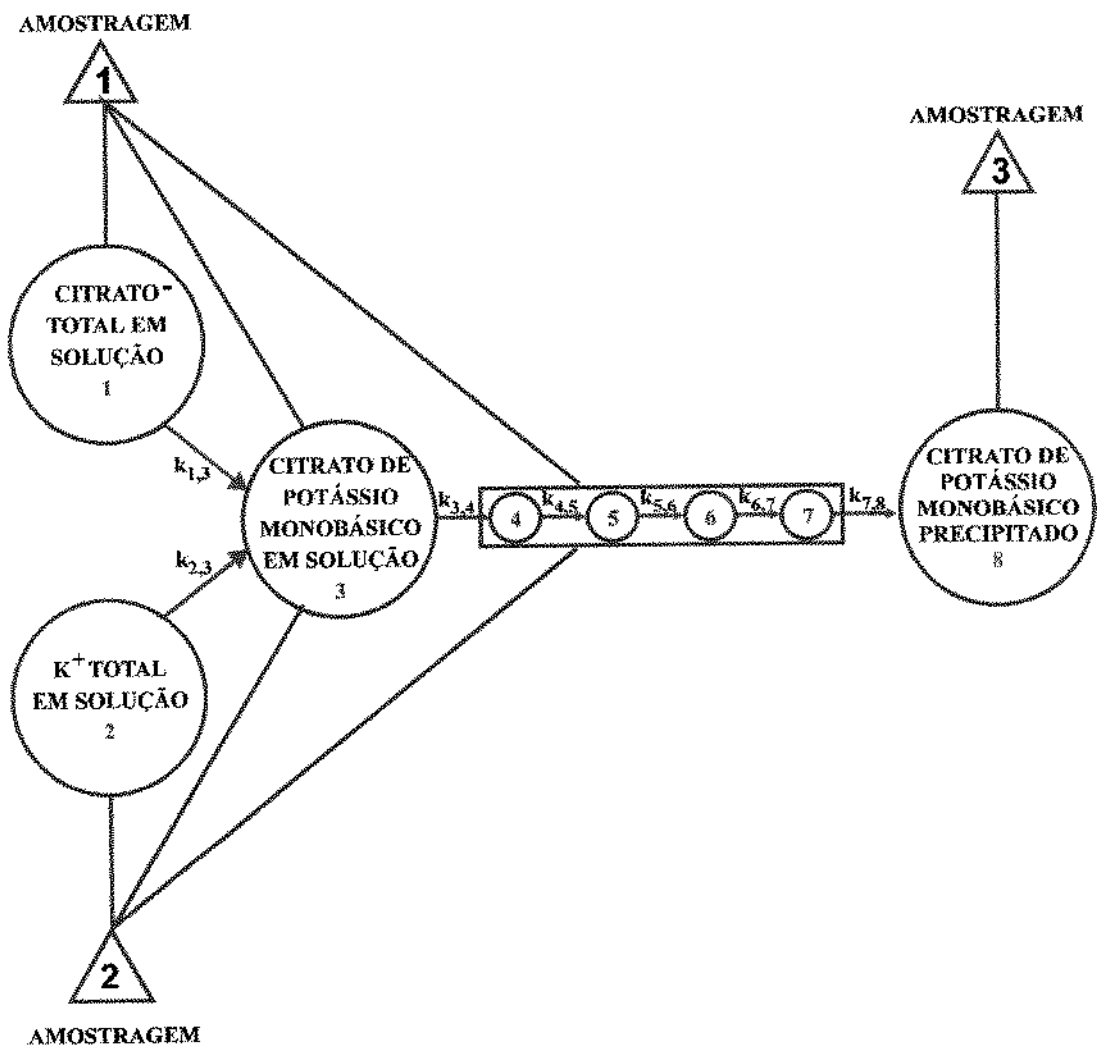


Figura 2 - Esquema do modelo cinético desenvolvido para a formação de aglomerados cristalinos em suco de laranja concentrado. Os círculos representam os compartimentos, sendo (1) íons citrato; (2) íons potássio; (3) citrato de potássio monobásico em solução; (4), (5), (6), (7) processo de formação do citrato de potássio monobásico na forma insolúvel e (8) citrato de potássio monobásico precipitado (aglomerado cristalino). Os parâmetros $k_{i,j}$ representam as constantes de transferência ou constantes de velocidade de cada etapa (fração do conteúdo do compartimento $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ que é transferida para o compartimento $j = 3, 4, 5, 6, 7, 8$). Os triângulos representam os dados amostrais.

No modelo proposto (Figura 2) as constantes de transferência ou constantes de velocidade de cada etapa $k_{i,j}$ (fração do conteúdo do compartimento $i= 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e 7 que é transferida para o compartimento $j= 3, 4, 5, 6, 7$ e 8) são definidas conforme descrito a seguir:

$k_{1,3} = k_{2,3}$ Constantes de velocidade dos compartimentos 1 e 2 para o compartimento 3, formando o citrato de potássio monobásico que permanece em solução, expressas em $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

$k_{3,4}$ Constante de velocidade do compartimento 3 para o compartimento 4, em unidades de s^{-1} .

$k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7}$ Constantes de velocidade (s^{-1}) dos compartimentos: 4 para 5, 5 para 6 e 6 para 7, sucessivamente, que representam o processo de precipitação/formação de aglomerados.

$k_{7,8}$ Constante de velocidade (s^{-1}) de transferência do compartimento 7 para o compartimento 8, que representa o citrato de potássio monobásico precipitado.

O modelo cinético proposto é traduzido matematicamente pelo sistema de equações diferenciais apresentadas a seguir:

$$\begin{array}{ll} \frac{df_1}{dt} = -k_{1,3} \cdot f_1 \cdot f_2 & \text{Citrato} \\ \frac{df_2}{dt} = -k_{2,3} \cdot f_1 \cdot f_2 & \text{Potássio} \\ \frac{df_3}{dt} = k_{1,3} \cdot f_1 \cdot f_2 - k_{3,4} \cdot f_3 & \text{Citrato de Potássio Monobásico Solúvel} \\ \left. \begin{array}{l} \frac{df_4}{dt} = k_{3,4} \cdot f_3 - k_{4,5} \cdot f_4 \\ \frac{df_5}{dt} = k_{4,5} \cdot f_4 - k_{5,6} \cdot f_5 \\ \frac{df_6}{dt} = k_{5,6} \cdot f_5 - k_{6,7} \cdot f_6 \\ \frac{df_7}{dt} = k_{6,7} \cdot f_6 - k_{7,8} \cdot f_7 \end{array} \right\} & \text{Processo de Precipitação} \\ \frac{df_8}{dt} = k_{7,8} \cdot f_7 & \text{Citrato de Potássio Monobásico Precipitado} \end{array}$$

Onde $\frac{df_i}{dt}$, $i=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ e 8 representam a variação da concentração nos respectivos compartimentos (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8).

O processo de ajuste dos dados experimentais às soluções das equações diferenciais representativas do modelo foi realizado pelo programa AnaComp versão 4.1 (MESQUITA, 1997), utilizando o método dos mínimos quadrados não linear. Neste procedimento, o ajuste dos dados foi efetuado a partir de valores iniciais das constantes de velocidade ($k_{i,j}$) fornecidas como estimativa. O programa AnaComp aprimorou os valores fornecidos por um processo iterativo até alcançar a convergência pré-determinada ($\Delta\chi^2 \leq 0,001$).

No Anexo 1 está apresentado um exemplo da forma de entrada dos dados no programa AnaComp. Os dados amostrais das concentrações iniciais dos reagentes

(citrato e potássio) nas amostras estudadas foram convertidos para concentração molar (mol/l) destes íons.

Da massa de aglomerado cristalino, quantificada durante o período de estocagem das amostras, foi considerada apenas a quantidade de citrato de potássio monobásico por ser esse o principal constituinte dos aglomerados. Abaixo estão relacionadas as transformações que foram utilizadas para converter a massa de aglomerados cristalinos para concentração molar (mol/l) de citrato de potássio monobásico:

- A massa de aglomerados cristalinos (g de aglomerados/kg de suco de laranja concentrado), foi convertida em g de aglomerados/l de suco de laranja concentrado utilizando-se a densidade do suco de laranja concentrado 1,3119 g/l (REDD *et al*, 1986).
- Os valores obtidos foram convertidos em g/l de citrato de potássio monobásico através da média dos resultados das análises destes íons realizadas nos aglomerados cristalinos conforme determinado no item 4.2.2.
- Finalmente obteve-se a concentração molar de citrato de potássio monobásico (mol/l) dividindo-se valor obtido no item anterior pelo peso molecular do citrato de potássio monobásico (230).

Os valores de citrato e de potássio, após o tempo zero, foram obtidos pela diferença entre o valor no tempo zero e a porcentagem de citrato e de potássio nos aglomerados cristalinos determinado conforme o item 4.2.2.

4.2.6 - Análise sensorial:

4.2.6.1 - Condições dos testes e preparação das amostras:

Os testes utilizados para seleção da equipe de provadores e para avaliação das amostras foram realizados no laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Ciências Farmacêuticas (F.C.F./UNESP) em cabines individuais. A ordem de apresentação das amostras em cada sessão, foi aleatorizada.

As amostras foram codificadas com números de 3 dígitos e preparadas pela diluição do suco concentrado para 12° Brix com água destilada. As amostras foram guardadas em refrigerador e servidas a 10°C.

Os provadores que participaram dos testes de seleção, foram recrutados entre professores, funcionários e alunos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP, campus de Araraquara, S.P. Foi realizada uma pré-seleção de acordo com o interesse e disponibilidade de tempo dos candidatos em participar da equipe sensorial.

4.2.6.2 - Seleção da Equipe de Provadores:

Para compor a equipe de provadores, foi realizada uma seleção dos candidatos através de análise sequencial de Wald (AMERINE, 1965; PEDRERO & PANGBORN, 1997) utilizando testes triangulares de diferença com dois sucos de laranja prontos para consumo, provenientes do mesmo lote de fabricação, sendo adicionado à um deles 1500 ppm de essência aquosa de laranja. Estes dois sucos apresentaram diferença significativa ao nível de 0,1%, e tiveram esta diferença estabelecida em 6 experimentos anteriores com 20 candidatos cada.

Na análise sequencial foram utilizados os valores para $p = 0,33$ (máxima inabilidade aceitável), $p_1 = 0,70$ (mínima habilidade aceitável), e para os riscos $\alpha = 0,10$ (probabilidade de aceitar um candidato sem acuidade sensorial) e $\beta = 0,10$ (probabilidade de rejeitar um candidato com acuidade sensorial). O gráfico base para a seleção dos provadores, obtido a partir destes valores está representado na Figura 3.

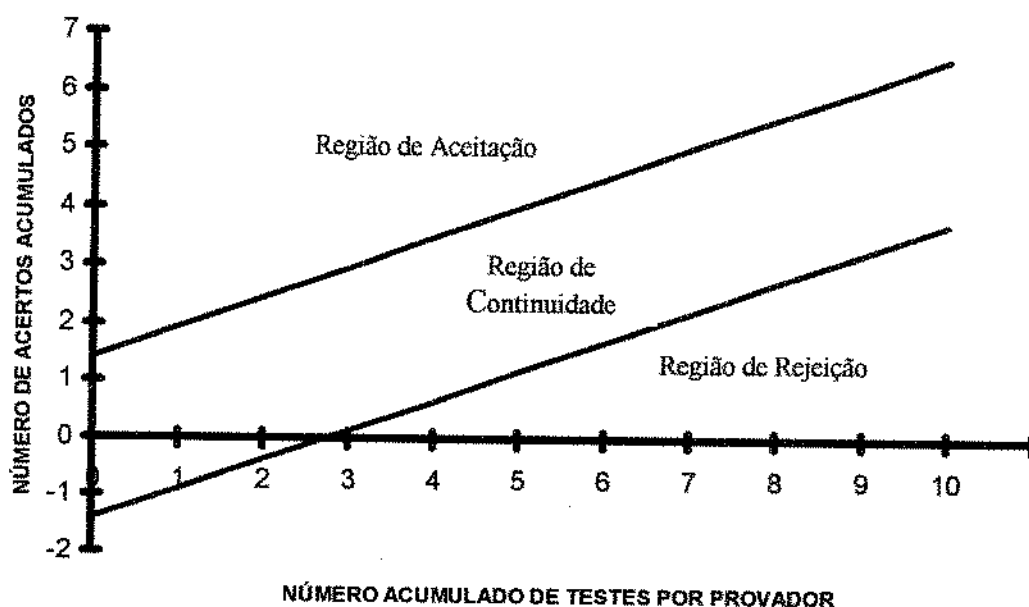


Figura 3 - Gráfico base para seleção de provadores

4.2.6.3 - Avaliação das amostras:

Foram realizados testes triangulares de diferença para verificar se a formação de aglomerados cristalinos durante a estocagem provocava alteração no sabor do suco de laranja concentrado e congelado. As amostras consistiram-se de sucos do mesmo lote de fabricação que permaneceram estocados por 15 meses à -10°C e -15°C , respectivamente. Este procedimento permitiu a formação dos aglomerados cristalinos apenas no suco estocado à -10°C . As amostras foram

preparadas de acordo com o procedimento descrito no início deste item (4.2.6.1).

4.2.6.4 - Avaliação dos resultados:

Após a aplicação do teste à equipe de provadores, foi realizada a contagem do número de julgamentos totais e do número de julgamentos corretos. Estes resultados foram comparados com tabelas de significância para testes triangulares que estabelecem o número de julgamentos corretos necessários para estabelecer diferença significativa ao nível desejado (PEDRERO & PANGBORN, 1997).

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Determinação da composição das amostras de suco de laranja concentrado e congelado:

A caracterização inicial dos sucos de laranja concentrados utilizados neste trabalho é importante para demonstrar que a formação dos aglomerados cristalinos ocorre naturalmente em sucos de laranja produzidos conforme os padrões do mercado internacional, indicando que estes aglomerados não representam adulteração do produto.

Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados os resultados obtidos para as determinações de acidez titulável, citrato, potássio, Brix e *ratio* dos sucos de laranja concentrados A, B e C (safra 1993/94), D (safra 1994/95) e E, F, G e H (safra 1995/96). Estes resultados comprovaram, através dos valores analíticos encontrados, que os sucos de laranja concentrados utilizados neste trabalho, encontravam-se em conformidade com os padrões de identidade e autenticidade deste produto, segundo as normas européias e norte-americanas (KIMBALL, 1991). Os sucos de laranja concentrados diferiram entre si, em cada safra, quanto aos teores de acidez titulável, citrato, potássio e *ratio*. O teor de potássio variou entre 1,72 - 1,88 g/l de suco reconstituído, encontrando-se dentro da faixa de variação esperada para este componente no suco de laranja. As variações verificadas nos teores de acidez titulável, citrato e *ratio* refletem os diferentes estágios de maturação da fruta ou diferentes regiões produtoras.

Tabela 7 - Caracterização inicial das amostras de suco de laranja concentrado (A, B e C - safra 1993/94 e D - safra 1994/95).

SUCO	A	B	C	D
Data produção	julho/93	julho/93	julho/93	julho/94
Brix (%)	65,91±0,19	66,03±0,30	66,02±0,20	65,88±0,015
Acidez (g/100g)	5,77±0,03	4,81±0,03	4,35±0,03	6,36±0,03
Ratio	11,43±0,08	13,73±0,06	15,16±0,11	10,36±0,05
ANÁLISES DO SUCO RECONSTITUÍDO (11,2°BRIX)				
Citrato(g/l)	10,78±0,52	9,23±0,41	8,77±0,41	11,60±1,04
Potássio(g/l)	1,82±0,05	1,73±0,08	1,75±0,02	1,83±0,03
Aglomerados cristalinos (g/kg)	Nd	Nd	Nd	Nd

Nd - não detectado

Tabela 8 - Caracterização inicial das amostras de suco de laranja concentrado (E, F, G e H - safra 1995/96).

SUCO	E	F	G	H
Data produção	setembro/95	setembro/95	setembro/95	setembro/95
Brix (%)	65,89±0,05	66,12±0,08	66,20±0,23	65,85±0,02
Acidez (g/100g)	5,86±0,02	5,54±0,06	4,92±0,09	4,60±0,03
Ratio	11,26±0,05	11,94±0,11	13,47±0,20	14,32±0,09
ANÁLISES DO SUCO RECONSTITUÍDO (11,2°BRIX)				
Citrato(g/l)	10,4±0,32	10,3±0,28	9,0±0,26	8,9±0,27
Potássio(g/l)	1,72±0,02	1,88±0,03	1,84±0,02	1,84±0,01
Aglomerados cristalinos (g/kg)	Nd	Nd	Nd	Nd

Nd - não detectado

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados obtidos na caracterização inicial da amostra I, preparada pela mistura de suco de *ratio* 11,22 (suco E), produzido no início da safra 1995/96 com suco de *ratio* 16, produzido na safra anterior (1994/95).

Tabela 9 - Caracterização inicial da amostra de suco de laranja concentrado preparada pela mistura de suco de *ratio* 11,22 (suco E), produzido no início da safra 1995/96 com suco de *ratio* 16 produzido na safra anterior (1994/95): Amostra I.

AMOSTRA	I
Data mistura	outubro/95
Brix (%)	65,99±0,16
Acidez (g/100g)	5,35±0,04
<i>Ratio</i>	12,33±0,04
ANÁLISES DO SUCO RECONSTITUÍDO (11,2°BRIX)	
Citrato(g/l)	10,00±0,51
Potássio(g/l)	1,72±0,04
Aglomerados cristalinos (g/kg)	Nd

Nd - não detectado

A amostra I foi estocada após seu preparo à -10°C por 14 meses.

5.2- Caracterização dos aglomerados cristalinos:

De acordo com os resultados relatados por KIMBALL (1985, 1991), os aglomerados cristalinos formados durante a estocagem de sucos de laranja concentrado e congelado apresentam em sua composição química, a predominância de ácido cítrico e de potássio, além de pequenas quantidades de açúcares, hesperidina e polpa. Esta composição foi também observada por KOCH (1980) e relatada por BIELIG *et al* (1983).

Os ácidos orgânicos presentes nos sucos de laranja, dos quais o ácido cítrico representa a maior parte, são determinados usualmente através da titulação da amostra com solução padrão de NaOH. Este método determina a quantidade de íons hidrogênio na forma livre (KIMBALL, 1991). SHAW *et al* (1983) e KIMBALL (1991) ressaltaram, entretanto, que os íons citrato presentes nos sucos encontram-se também sob a forma de sais, principalmente citratos de potássio e sódio, formas químicas que não são determinadas pelo método titulométrico acima citado. Quando porém, a determinação é realizada por cromatografia líquida de alta eficiência, valores até 20% mais altos podem ser encontrados, pois nesse caso se determina a quantidade total de íon citrato presente (ácido + sal).

Desta maneira, e dada a importância da determinação do teor total do íon citrato para estabelecer a composição química dos aglomerados cristalinos formados durante a estocagem do suco de laranja concentrado, optou-se neste trabalho pela determinação do teor de citrato através de cromatografia líquida de alta eficiência de acordo com o método descrito por TING & ROUSEFF (1986).

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos na determinação dos teores de citrato e de potássio dos aglomerados cristalinos retirados de várias alíquotas de suco de laranja concentrado. Os valores encontrados para as porcentagens de citrato e de potássio nos aglomerados cristalinos indicam que o

processo de formação dos referidos aglomerados, se dá às custas dos naturalmente presentes no suco de laranja concentrado. Estes resultados são semelhantes àqueles apresentados por KOCH (1980), que relatou níveis de 68,25% para ácido cítrico e de 13,78% para potássio em aglomerados cristalinos retirados de amostras de sucos de laranja concentrado produzidos no Estado de São Paulo.

KIMBALL (1985) obteve valores de 30 - 40% para ácido cítrico e 9,15% para potássio em aglomerados cristalinos retirados de sucos de laranja concentrado produzidos na Califórnia, USA. Deve-se destacar que os sucos concentrados produzidos no Brasil contém maior teor de potássio em comparação com os sucos norte-americanos, fato que se verifica também nos aglomerados cristalinos.

Tabela 10 - Teores médios de citrato e de potássio nos aglomerados cristalinos.

Componentes	Aglomerados cristalinos (% p/p) [*]
Citrato	54,65±4,77
Potássio	11,43±0,99

(*) - Média de 10 determinações independentes

É importante ressaltar que os íons citrato e potássio determinados nas amostras de aglomerados cristalinos (Tabela 10) apresentaram uma relação estequiométrica de 0,286 mol de citrato (54,65/191) e 0,293 mol de potássio (11,43/39), indicando que o principal componente presente no aglomerado cristalino é o citrato de potássio monobásico. KOCH (1980) verificou esta mesma relação entre os íons citrato e potássio, que foi também corroborada por BIELIG *et al* (1983).

Na Figura 4 está apresentado o difratograma de raios-X realizado em uma amostra de aglomerado cristalino formado durante a estocagem de suco de laranja

concentrado. A comparação do difratograma obtido com dados do ICDD Diffraction Databases (1988) ficha nº 20-1867, indicam a possibilidade da presença do citrato de potássio monobásico no aglomerado cristalino.

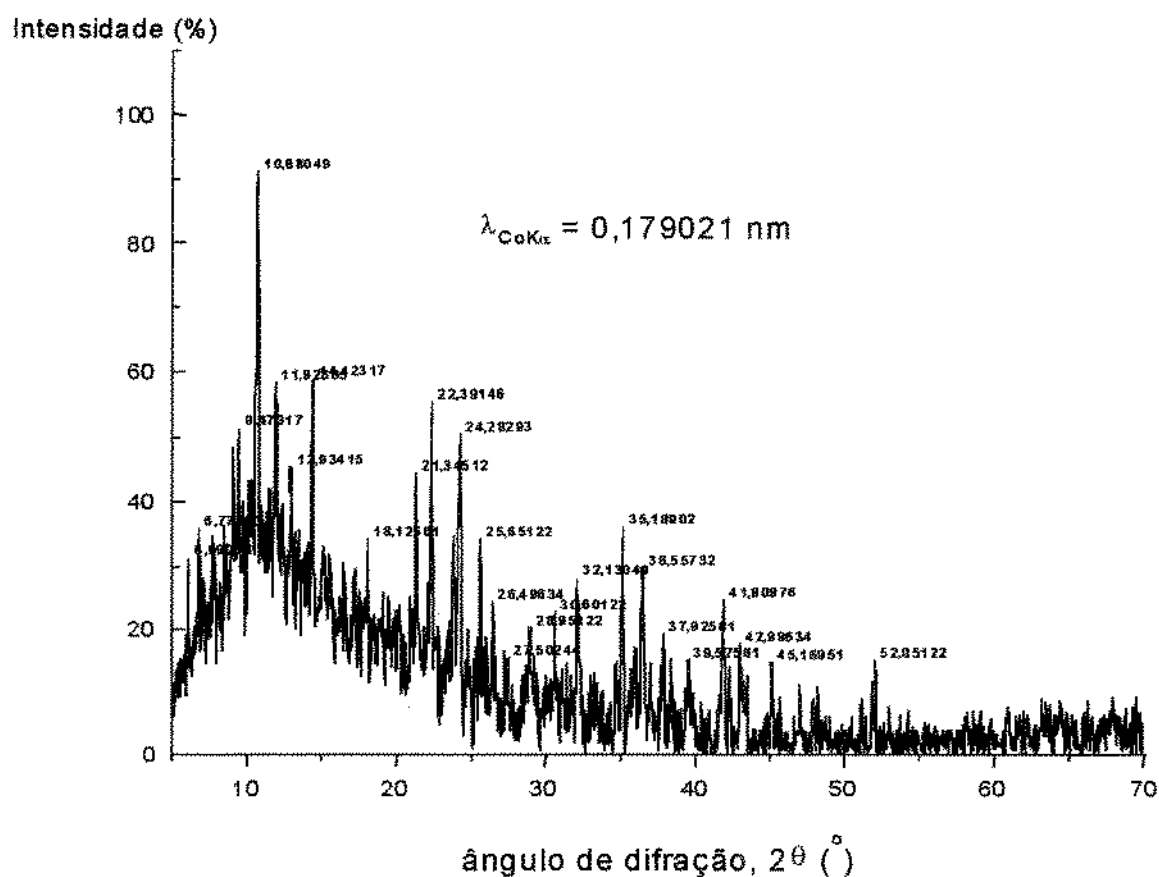


Figura 4 - Difratograma de raio-X do aglomerado cristalino

5.3 - Quantificação de aglomerados cristalinos formados ao longo do período de estocagem em amostras de suco de laranja concentrado e congelado:

A formação de compostos cristalinos em solução ocorre pela precipitação de substâncias que anteriormente se encontravam dissolvidas. Esta precipitação só é verificada se a reação for possível de acordo com parâmetros termodinâmicos, isto é, se as substâncias químicas que formarão tais compostos estiverem presentes na solução (meio de cristalização) em concentrações maiores do que seu grau de saturação neste meio (FENNEMA *et al*, 1973). Esta situação é o requisito básico para o processo de formação da fase sólida e mostra que o estado de equilíbrio da solução foi rompido. O processo de formação da fase sólida ou de precipitação é, portanto, uma resposta do sistema à uma situação de desequilíbrio, ou seja, uma tentativa de restabelecer este equilíbrio.

Para muitas soluções, o grau de saturação é dependente da temperatura, sendo que, de uma maneira geral, a solubilidade das substâncias diminui com o decréscimo da temperatura da solução.

De acordo com KIMBALL (1985), o estudo da formação de aglomerados cristalinos em sucos de laranja concentrados apresenta como principal dificuldade o longo tempo necessário para a detecção destes precipitados, aliado à complexidade do próprio suco que contém muitos componentes com diferentes graus de solubilidade.

Para estudar a formação de aglomerados cristalinos em sucos de laranja concentrados, KOCH (1980) determinou a solubilidade do citrato de potássio monobásico em solução de sacarose 65°Brix na faixa de temperatura entre 20°C e -20°C.

BIELIG *et al* (1983) reafirmaram a necessidade de determinar o grau de saturação do citrato de potássio monobásico no suco de laranja concentrado para determinar se a precipitação desta substância é favorável do ponto de vista termodinâmico. Estes autores ressaltaram também, que o suco de laranja concentrado é um sistema composto por diferentes íons e substâncias cujas forças de atração e graus de dissociação dificultam este estudo. De modo a contornar estas dificuldades, os autores (BIELIG *et al*, 1983) determinaram a solubilidade do citrato de potássio em água às temperaturas de 2°C, 10°C e 20°C.

KIMBALL (1985) utilizando os dados relatados por KOCH (1980) e BIELIG *et al* (1983) e a equação proposta por SCHRODER (citado por KIMBALL, 1985) relacionando temperatura, solubilidade e entalpia, propôs uma equação para a determinação do produto de solubilidade do citrato de potássio monobásico em suco de laranja concentrado em função da temperatura.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores do produto de solubilidade do citrato de potássio monobásico em suco de laranja concentrado, às temperaturas de 10°C a -20°C, obtidos de acordo com a equação proposta por KIMBALL (1985).

Tabela 11 - Produto de solubilidade do citrato de potássio monobásico em função da temperatura determinados por KIMBALL (1995).

Temperatura (°C)	Produto de Solubilidade (mol/l) ²
10	0,040
5	0,024
0	0,014
-5	0,008
-10	0,005
-15	0,003
-20	0,001

Em sucos de laranja não concentrados, não se verifica a formação de aglomerados cristalinos, pois o produto das concentrações molares de citrato e de potássio é dez vezes menor que o grau de saturação do citrato de potássio monobásico na faixa de temperatura de armazenamento do produto (0 a 10°C). Nestas condições, o equilíbrio entre os íons citrato e potássio pode manter-se indefinidamente.

Entretanto, quando o suco de laranja é submetido à operação de concentração e, em seguida, resfriado até atingir as temperaturas utilizadas na estocagem do suco concentrado em tambores (-15°C) ou a granel em *tank-farm* (-10°C), ocorrem mudanças importantes sob o aspecto físico-químico. Na operação de concentração, a retirada da água do produto aumenta a concentração de sólidos solúveis de 10 a 12°Brix para 66°Brix. Desta maneira, todas as substâncias que se encontravam dissolvidas no suco dispõem, nesta nova situação, de menor quantidade de solvente (água) para se manter em solução.

A Tabela 12 apresenta os valores de citrato e de potássio, em concentração molar, determinados pelas análises iniciais das amostras de suco de laranja concentrado estudadas (Tabelas 7, 8 e 9), e o produto da concentração molar de citrato pela concentração molar de potássio para estas mesmas amostras.

Tabela 12 - Concentrações molares de citrato e de potássio nas amostras de suco de laranja concentrado estudadas e o produto destas concentrações.

Suco	Concentração molar de citrato (mol/l)	Concentração molar de potássio (mol/l)	Concentração molar de citrato X concentração molar de potássio (mol/l) ²
A (R11 93/94)	0,33	0,27	0,091
B (R13 93/94)	0,28	0,27	0,075
C (R15 93/94)	0,27	0,26	0,070
D (R10 94/95)	0,39	0,28	0,111
E (R11 95/96)	0,32	0,26	0,083
F (R12 95/96)	0,32	0,28	0,090
G (R13 95/96)	0,28	0,28	0,078
H (R14 95/96)	0,27	0,28	0,076
I (mistura)	0,30	0,26	0,078

Comparando-se os resultados da Tabela 12 com os valores apresentados na Tabela 11 (produto de solubilidade do citrato de potássio monobásico em função da temperatura, calculados de acordo com a equação proposta por KIMBALL, 1985) às temperaturas de -10°C e -15°C, verificamos que em todas as amostras estudadas, o produto das concentrações molares dos íons citrato e potássio presentes é maior que o grau de saturação do citrato de potássio monobásico (principal componente do aglomerado cristalino) no suco (meio de cristalização), nas temperaturas

utilizadas tanto para a estocagem do suco concentrado em tambores (-15°C) como a granel em *tank-farm* (-10°C), independente do teor de citrato.

Os resultados obtidos demonstraram portanto, que a formação de aglomerados cristalinos em sucos de laranja concentrado é possível sob o aspecto termodinâmico. Aliado ao fator termodinâmico, que favorece a reação entre os íons citrato e potássio para formar os aglomerados cristalinos, outro fator que contribui para o decréscimo da solubilidade destas substâncias no suco de laranja concentrado é a diminuição da temperatura do produto para estocagem à -10°C ou à -15°C. À medida que a solução se resfria, a quantidade de substância dissolvida se torna maior do que aquela que normalmente o líquido pode dissolver tornando a solução supersaturada. Assim, o aumento da concentração e diminuição da temperatura provocam a transição do suco de laranja de uma solução não saturada para uma solução supersaturada de citrato de potássio monobásico. Estes fatos explicam a alta susceptibilidade para a precipitação do citrato de potássio monobásico juntamente com outros componentes naturais do suco de laranja (açúcares, hesperidina e polpa), na forma de aglomerados cristalinos que pode ocorrer durante a estocagem do suco de laranja concentrado.

Uma vez que a formação dos aglomerados cristalinos é possível sob o aspecto termodinâmico, é importante quantificar a formação destes aglomerados durante a estocagem do produto, visando conhecer os parâmetros cinéticos do processo.

Nas Tabelas 13 e 14 estão apresentados os resultados obtidos na quantificação dos aglomerados cristalinos formados nas amostras R1193-10, R1393-10, R1593-10 e R1193-15, R1393-15, R1593-15 (safra 1993/94) durante estocagem às temperaturas de -10°C e -15°C, respectivamente.

Tabela 13 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1993/94) durante estocagem à temperatura de -10°C.

Tempo de estocagem (Dias)	Aglomerados Cristalinos (g/kg de suco)		
	Amostra R1193-10	Amostra R1393-10	Amostra R1593-10
60	Nd	Nd	Nd
120	Nd	Nd	Nd
210	1,23±0,23	Nd	Nd
300	7,11±1,46	1,89±0,17	Nd
360	15,44±0,86	7,75±0,31	Nd
480	15,07±0,41	8,47±0,55	Nd
540	21,79±2,88	11,93±0,65	0,078±0,004

Nd - não detectado

Tabela 14 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1993/94) durante estocagem à temperatura de -15°C.

Tempo de estocagem (Dias)	Aglomerados Cristalinos (g/kg de suco)		
	Amostra R1193-15	Amostra R1393-15	Amostra R1593-15
60	Nd	Nd	Nd
150	Nd	Nd	Nd
240	Nd	Nd	Nd
360	0,17±0,05	Nd	Nd
480	0,81±0,17	0,25±0,10	Nd
540	0,62±0,10	0,35±0,18	0,038±0,001

Nd - não detectado

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados da quantificação dos aglomerados cristalinos formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1994/95) durante estocagem à temperatura de -10°C (R1094-10) e -15°C (R1094-15).

Tabela 15 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1994/95) durante estocagem à temperatura de -10°C (R1094-10) e -15°C (R1094-15).

Tempo de Estocagem (Dias)	Aglomerados Cristalinos (g/kg de suco)	
	Amostra R1094-10	Amostra R1094-15
60	Nd	Nd
180	15,86±1,65	3,97±0,29
270	20,02±2,61	17,94±1,11
330	23,42±2,58	21,11±0,46
420	22,90±0,23	22,40±0,46
600	32,88±0,42	24,39±0,22

Nd - não detectado

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados da quantificação dos aglomerados cristalinos formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1995/96) durante estocagem à temperatura de -10°C (R1195-10) e -15°C (R1195-15).

Tabela 16 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados nas amostras de suco de laranja concentrado e congelado (safra 1995/96) durante estocagem à temperatura de -10°C (R1195-10) e -15°C (R1195-15).

Tempo de Estocagem (Dias)	Aglomerados Cristalinos (g/kg de suco)	
	Amostra R1195-10	Amostra R1195-15
30	Nd	Nd
60	Nd	Nd
90	Nd	Nd
120	0,17±0,01	0,11±0,02
150	3,67±0,13	2,39±0,12
180	7,67±0,35	1,64±0,13
195	5,66±0,35	2,06±0,44
210	--	3,01±0,87
250	4,67±0,15	5,01±0,48
280	10,28±0,20	6,45±0,23
320	6,78±0,31	6,33±0,18
370	10,49±0,07	7,37±0,08

Nd - não detectado

As amostras R1295-10 e R1295-15 (suco E), R1395-10 e R1395-15 (suco F) e R1495-10 e R1495-15 (suco G) não apresentaram formação de aglomerados cristalinos durante o período estudado (370 dias).

Os resultados apresentados nas Tabelas 13 a 16 demonstram que, de uma maneira geral, os aglomerados cristalinos foram detectados após um maior período

de tempo quando a temperatura de estocagem das amostras foi reduzida de -10°C para -15°C . Pode-se também observar que a quantidade de aglomerados formada à temperatura de -15°C foi menor.

Estes efeitos foram mais pronunciados nas amostras da safra 1993/94 em relação àquelas das safras 1994/95 e 1995/96.

5.3.1 - Efeito da mistura de sucos na formação dos aglomerados cristalinos:

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados obtidos na quantificação dos aglomerados cristalinos formados na amostra (suco I) preparada pela mistura de suco de *ratio* 11,22 (suco E), produzido no início da safra 1995/96 com suco de *ratio* 16 produzido na safra anterior (1994/95).

Os resultados demonstraram que o aumento do *ratio* do suco de início de safra causado pela sua mistura com um suco de menor acidez provocou uma diminuição significativa na quantidade de aglomerados cristalinos formados durante a estocagem quando comparado com os resultados apresentados na Tabela 16 para a amostra R1195-10.

Tabela 17 - Quantidade de aglomerados cristalinos (g/kg de suco concentrado) formados na amostra de suco de laranja concentrado e congelado obtida pela mistura do suco E (safra 1995/96) e do suco *ratio* 16,32 (safra 1994/95) durante estocagem à temperatura de -10°C.

Tempo de Estocagem (Dias)	Aglomerados Cristalinos (g/kg de suco)
	Amostra I (mistura) <i>ratio</i> 12,33
30	Nd
60	Nd
90	Nd
180	0,48±0,11
210	0,36±0,04
270	0,73±0,01
330	0,97±0,15
420	0,98±0,06

Nd - não detectado

Este resultado é particularmente importante pois é procedimento comum nas unidades processadoras de suco concentrado realizar misturas (*blendagem*) de diferentes sucos concentrados produzidos para atingir especificações desejadas no produto final.

5.4 - Modelo cinético:

O modelo cinético proposto para a formação de aglomerados cristalinos durante a estocagem de suco de laranja concentrado está fundamentado nas hipóteses descritas no item 4.2.5.

A hipótese de que a principal substância presente no aglomerado cristalino é o citrato de potássio monobásico baseia-se na relação estequiométrica entre as concentrações molares dos íons citrato e potássio determinadas nas análises físico-químicas realizadas para a caracterização dos aglomerados cristalinos (Tabela 9, item 5.2).

A formação do citrato de potássio monobásico é ainda favorecida pelo pH das amostras de suco de laranja concentrado, utilizadas neste estudo cujos valores estão na faixa de 3,4 - 3,6, próximos portanto do $pK_1=3,13$ (constante de ionização no estágio de equilíbrio 1) do ácido cítrico (OHLWEILER, 1976). Como o ácido cítrico é um ácido triprótico, a sua ionização primária é mais extensa do que a secundária e esta mais extensa do que a terciária, pois o próton, no primeiro estágio, é transferido a partir de uma molécula neutra e, nos estágios subsequentes, é transferido a partir de íons com carga negativa crescente.

A segunda hipótese assume que o suco de laranja concentrado pode ser considerado uma solução supersaturada de citrato de potássio monobásico. Esta afirmação baseia-se nos resultados mostrados nas Tabelas 11 e 12 (item 5.3) onde verificou-se que a concentração molar de citrato multiplicada pela concentração molar de potássio excedia o produto de solubilidade do citrato de potássio monobásico às temperaturas de estocagem utilizadas neste trabalho.

De acordo com a terceira hipótese a formação dos aglomerados cristalinos não é imediata. Este atraso na formação da fase sólida revela a dificuldade para a

formação de núcleos cristalinos estáveis, mesmo quando uma solução supersaturada é resfriada. Para que um núcleo cristalino se forme e precipite é necessário que moléculas, ou átomos ou íons com determinada energia, se aproximem, de maneira ordenada e estável até atingir um tamanho crítico.

A dificuldade para a formação de núcleos cristalinos é também consequência de flutuações contínuas de energia, devido as transferências energéticas entre moléculas após as colisões. As colisões entre as moléculas impedem, também, que um determinado número de moléculas possa se estabelecer de acordo com o arranjo ordenado do cristal e constituir um núcleo de cristalização (PETROV *et al.*, 1969).

Após se formarem, os núcleos cristalinos tendem a crescer aumentando continuamente de tamanho pois, é fácil as moléculas se adicionarem aos cristais já constituídos, do que formar novos núcleos. Assim, a deposição de novas camadas sobre os núcleos cristalinos formados prossegue até a precipitação dos aglomerados cristalinos (FENNEMA *et al.*, 1973).

5.4.1 - Aplicação do modelo cinético proposto e sua resolução através do programa AnaComp (MESQUITA, 1997):

O programa AnaComp versão 4.1 (MESQUITA, 1997) foi utilizado para ajustar os dados experimentais (amostragens 1, 2 e 3 na Figura 2) à solução das equações diferenciais (item 4.2.5) representativas do modelo cinético proposto.

Os valores apresentados nas Tabelas 18 a 25 são relativos às transformações realizadas nos dados experimentais e foram introduzidos no programa AnaComp de acordo com o modelo apresentado no Anexo 1.

Tabela 18 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1193-10 durante o período de estocagem.

Tempo (dias)	Citrato de potássio monobásico (mol/l)	Citrato (mol/l)	Potássio (mol/l)
0	0	0,3314	0,2758
210	0,0029	0,3280	0,2730
300	0,0143	0,3207	0,2617
360	0,0375	0,2975	0,2385
450	0,0456	0,2894	0,2304
480	0,0426	0,2924	0,2334
540	0,0516	0,2834	0,2244

Tabela 19 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1193-15 durante o período de estocagem.

Tempo (dias)	Citrato de potássio monobásico (mol/l)	Citrato (mol/l)	Potássio (mol/l)
0	0	0,3314	0,2758
360	0,0005	0,3305	0,2753
480	0,0025	0,3284	0,2732
540	0,0019	0,3290	0,2738

Tabela 20 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1393-10 durante o período de estocagem.

Tempo (dias)	Citrato de potássio monobásico (mol/l)	Citrato (mol/l)	Potássio (mol/l)
0	0	0,2814	0,2668
300	0,0059	0,2750	0,2610
360	0,0244	0,2566	0,2426
480	0,0267	0,2543	0,2403
540	0,0376	0,2434	0,2294

Tabela 21 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1393-15 durante o período de estocagem.

Tempo (dias)	Citrato de potássio monobásico (mol/l)	Citrato (mol/l)	Potássio (mol/l)
0	0	0,2814	0,2668
480	0,00079	0,2806	0,2660
540	0,00110	0,2803	0,2657

Tabela 22 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1094-10 durante o período de estocagem.

Tempo (dias)	Citrato de potássio monobásico (mol/l)	Citrato (mol/l)	Potássio (mol/l)
0	0	0,3949	0,2803
180	0,0487	0,3462	0,2312
270	0,0615	0,3335	0,2185
330	0,0720	0,3230	0,2080
420	0,0704	0,3246	0,2096
600	0,1011	0,2939	0,1789

Tabela 23 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1094-15 durante o período de estocagem.

Tempo (dias)	Citrato de potássio monobásico (mol/l)	Citrato (mol/l)	Potássio (mol/l)
0	0	0,3949	0,2803
180	0,0122	0,3828	0,2678
270	0,0551	0,3399	0,2249
330	0,0649	0,3301	0,2151
420	0,0689	0,3261	0,2111
600	0,0750	0,3200	0,2050

Tabela 24 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1195-10 durante o período de estocagem.

Tempo (dias)	Citrato de potássio monobásico (mol/l)	Citrato (mol/l)	Potássio (mol/l)
0	0	0,3209	0,2592
120	0,0005	0,3203	0,2587
150	0,0111	0,3098	0,2482
180	0,0231	0,2978	0,2361
195	0,0170	0,3038	0,2422
250	0,0141	0,3068	0,2452
280	0,0309	0,2899	0,2283
320	0,0204	0,3005	0,2388
370	0,0316	0,2893	0,2276

Tabela 25 - Teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico para amostra R1195-15 durante o período de estocagem.

Tempo (dias)	Citrato de potássio monobásico (mol/l)	Citrato (mol/l)	Potássio (mol/l)
0	0	0,3209	0,2592
120	0,0003	0,3205	0,2589
150	0,0072	0,3137	0,2520
180	0,0038	0,3171	0,2555
195	0,0062	0,3147	0,2530
210	0,0091	0,3118	0,2502
250	0,0151	0,3058	0,2441
280	0,0121	0,3088	0,2472
320	0,0191	0,3018	0,2402
370	0,0222	0,2987	0,2371

Efetuada o ajuste das equações diferenciais representativas do modelo cinético proposto aos dados experimentais, isto é, após atingir a convergência pré-determinada, obteve-se os resultados que estão apresentados nas Figuras 5 e 6.

Na Figura 5 estão apresentados graficamente as concentrações experimentais e teóricas do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico em função do tempo de estocagem da amostra R1193-10.

Os resultados obtidos para as demais amostras estudadas estão apresentados nas figuras do Anexo 2.

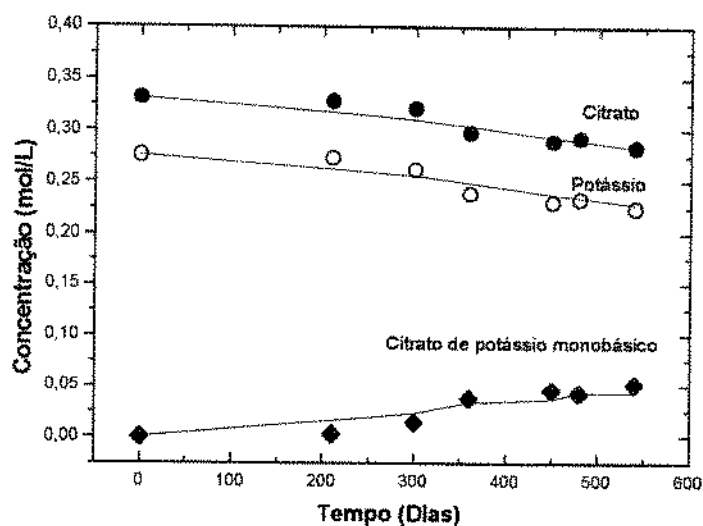


Figura 5 - Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1193-10 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.

A Figura 6 apresenta a correlação entre os teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico obtidos experimentalmente e os valores teóricos obtidos pelo programa AnaComp (modelo). O coeficiente de determinação igual a 0,9963, demonstra que o modelo cinético proposto é representativo do fenômeno estudado por sua alta concordância com os valores obtidos experimentalmente.

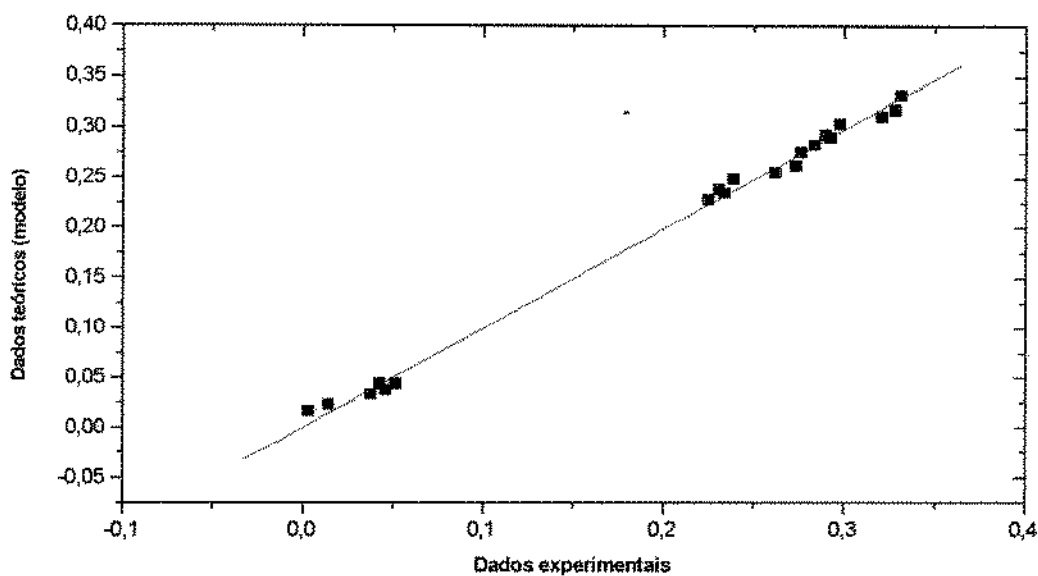


Figura 6 - Correlação entre os dados experimentais e os dados teóricos calculados pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1193-10.

Na Tabela 26 estão apresentados os valores dos coeficientes de determinação entre os valores experimentais e teóricos obtidos para as concentrações de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico calculados para todas as amostras. A validade do modelo cinético proposto fica portanto comprovada pelos valores dos coeficientes de determinação obtidos, sempre maiores que 0,95.

Tabela 26 - Coeficientes de determinação entre os valores experimentais e teóricos para as concentrações de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico calculados para todas as amostras estudadas.

Amostra	Coeficiente de Determinação
R1193-10	0,9963
R1193-15	0,9642
R1393-10	0,9947
R1393-15	0,1000
R1094-10	0,9930
R1094-15	0,9911
R1195-10	0,9970
R1195-15	0,9997

O modelo adotado também permite inferir as concentrações em cada uma das etapas do processo (compartimentos C1 a C8). Resultados para as amostras R1193-10 e R1193-15 estão apresentados nas Figuras 7 e 8, onde observa-se que as concentrações de citrato (C1) e de potássio (C2) decrescem no decorrer do tempo dando origem ao citrato de potássio monobásico (C3). O consumo na reação dos dois reagentes é maior nas temperaturas mais elevadas, acusando um declive maior nas curvas de concentração dos reagentes (declive à -10C > declive à -15C). O citrato de potássio monobásico solúvel formado (C3) sofre o processo de nucleação e crescimento caracterizado pelos compartimentos C4 a C7. No final desse processo o cristal precipita caracterizando o compartimento C8.

A comparação entre a Figura 7 e a Figura 8 demonstra o efeito da temperatura de estocagem. As duas figuras tem como origem o mesmo suco submetido a duas diferentes temperaturas de estocagem de, -10°C (Figura 7) e -

15°C (Figura 8). A quantidade de citrato de potássio monobásico solúvel (C3) formada quando a amostra é estocada à -15°C é 10 vezes menor, e conseqüentemente, todo o processo de formação da fase sólida é mais lento a essa temperatura e portanto a quantidade de citrato de potássio monobásico na forma de precipitado é menor.

Este efeito pode ser atribuído à diminuição da mobilidade iônica no meio, o que dificulta a formação do citrato de potássio monobásico, principalmente em temperaturas de estocagem mais baixas. A principal força motriz do processo de crescimento do núcleo de cristalização é a difusão de novas moléculas do suco para o agregado cristalino. Essa difusão que é mais lenta às temperaturas mais baixas, dificulta o agrupamento de novas moléculas (FENNEMA *et al*, 1973).

Os resultados expressos nas Figuras 7 e 8, demonstram que o uso do modelo compartimental pode fornecer maiores informações sobre o fenômeno estudado por apresentar resultados cinéticos de todo o processo e não se limitar a quantificação do produto final.

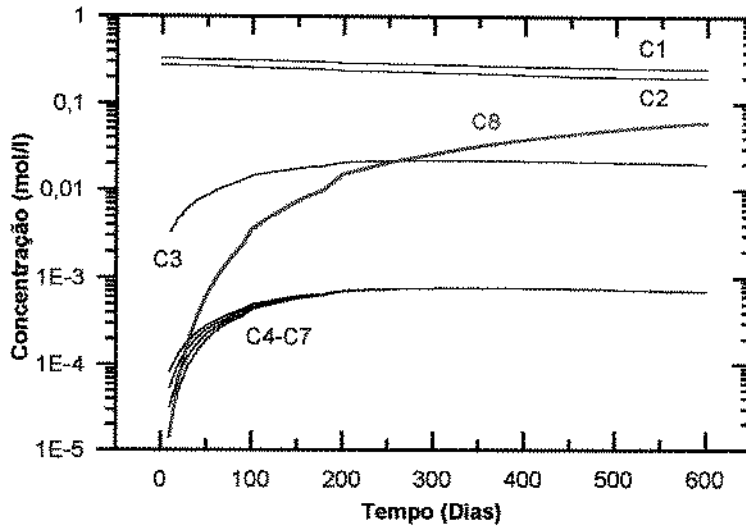


Figura 7 - Resultados cinéticos obtidos pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1193-10 estocada à -10°C para os compartimentos C1 (citrato); C2 (potássio); C3 (citrato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citrato de potássio monobásico precipitado).

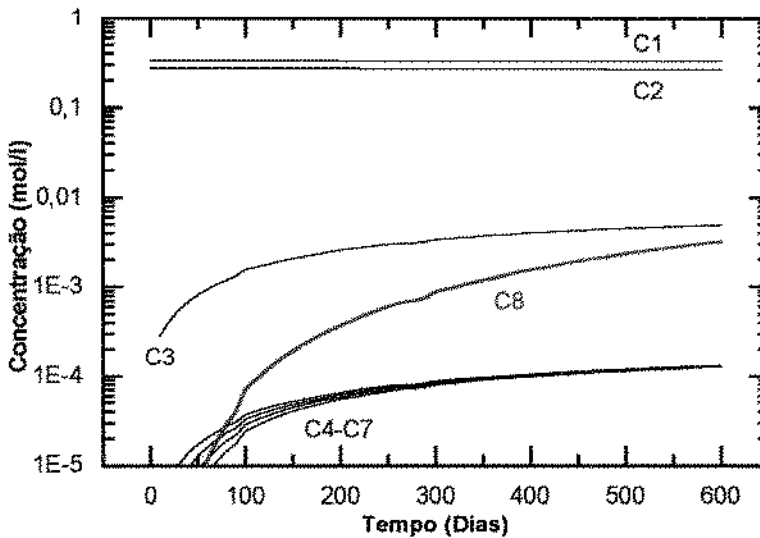


Figura 8 - Resultados cinéticos obtidos pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1193-15 estocada à -15°C para os compartimentos C1 (citrato); C2 (potássio); C3 (citrato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citrato de potássio monobásico precipitado).

As constantes de velocidade $k_{i,j}$ calculadas para as temperaturas de -10°C e -15°C , pelo programa AnaComp estão apresentadas na Tabela 27. Comparando as médias das constantes de velocidade, $k_{i,j}$, para as duas temperaturas, constata-se que $k_{i,j}(-10^{\circ}\text{C}) > k_{i,j}(-15^{\circ}\text{C})$ e como consequência espera-se que a formação do precipitado seja mais rápida quando a temperatura de estocagem é aumentada.

Tabela 27 - Constantes de velocidade determinadas pelo ajuste dos dados experimentais (Tabelas 18 a 25) ao modelo cinético adotado (Figura 2)

ENSAIO (Amostra)	CONSTANTE DE VELOCIDADE			
	$k_{1,3} = k_{2,3}$ ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) $\times 10^{-9}$	$k_{3,4}$ (s^{-1}) $\times 10^{-9}$	$k_{4,5} = k_{5,6} =$ $k_{6,7} = k_{7,8}$ (s^{-1}) $\times 10^{-9}$	
R1193-10	48,0 \pm 0,3	21,0 \pm 0,1	1426 \pm 57	
R1193-15	2,45 \pm 0,03	15,72 \pm 0,02	322 \pm 19	
R1393-10	28,0 \pm 1	59 \pm 4	2169 \pm 1	
R1393-15	2,50 \pm 0,04	15,5 \pm 0,2	146 \pm 3	
R1094-10	34 \pm 1	98 \pm 2	1452 \pm 106	
R1094-15	21,0 \pm 0,3	68 \pm 1	1881 \pm 1	
R1195-10	33,0 \pm 0,3	38,0 \pm 0,3	2808 \pm 7	
R1195-15	20,00 \pm 0,03	41,0 \pm 0,1	2477 \pm 77	
MÉDIA	-10°C	35,75 \pm 7,43	54,0 \pm 33,2	1963,8 \pm 659,8
\pm dp**	-15°C	11,48 \pm 9,02	35,05 \pm 21,7	1206,6 \pm 996,9

** Desvio padrão

Na Tabela 28 estão apresentados os valores calculados para t_{max} , definido como o tempo (dias), em que a concentração molar de citrato de potássio

monobásico no compartimento nº 7 é máxima para todas as amostras estudadas. Este compartimento representa a concentração da substância antes de se tornar um precipitado. O t_{\max} foi calculado como o tempo correspondente ao pico da concentração molar de citrato de potássio monobásico no compartimento nº 7.

O valor de t_{\max} é útil para comparar o tempo de formação dos aglomerados cristalinos em diferentes amostras .

Tabela 28 - t_{\max} (dias) para as amostras estudadas às temperaturas de estocagem de -10°C e -15°C .

Amostra		t_{\max} (Dias)
R1193-10		570
R1193-15		1870
R1393-10		365
R1393-15		2050
R1094-10		204
R1094-15		303
R1195-10		303
R1195-15		442
MÉDIA	-10°C	395 ± 132
$\pm dp$	-15°C	1166 ± 798

t_{\max} : tempo (dias) em que a concentração molar de citrato de potássio monobásico no compartimento 7 é máxima.

Os resultados apresentados na Tabela 27 demonstraram que para todas as amostras os valores de t_{\max} à -10°C são menores que à -15°C , indicando que o tempo necessário para a formação do citrato de potássio monobásico é menor para as temperaturas mais baixas assim como para o aparecimento dos aglomerados cristalinos.

As amostras provenientes da safra de 1993/94 apresentaram um diferencial mais acentuado nos valores das constantes de velocidade (Tabela 27) e de t_{\max} (Tabela 28) para as duas temperaturas estudadas em relação às amostras das safras 1994/95 e 1995/96.

Estes resultados não foram previstos pelo modelo cinético adotado e sugerem a existência de outros fatores que podem influenciar a formação dos aglomerados cristalinos. A composição de toda matéria-prima de origem natural não é constante por sofrer a influência de vários fatores. Dentre estes fatores destacam-se a variedade da fruta, seu grau de maturação, a localização geográfica onde são produzidas, condições climáticas, de solo e de cultivo (AIJN, 1993). Estes fatores podem provocar diferenças de cargas iônicas que interagem positiva ou negativamente com o citrato, o potássio e com o próprio citrato de potássio monobásico, alterando as condições da energia de ativação e, assim causando variações nas constantes de velocidade $k_{i,j}$.

Além disso nas unidades processadoras de sucos de laranja concentrados no Brasil, os sucos produzidos são constituídos de diferentes variedades de laranja: Pera, Valencia, Natal e Hamlin, cujos períodos de maturação e colheita se interpõem. De uma maneira geral, o produto final é formado de uma mistura destas variedades em diferentes proporções. Esses aspectos justificam as variações encontradas nas constantes de velocidades entre os compartimentos (Tabela 27) e no t_{\max} (Tabela 28).

O modelo cinético adotado expressa o comportamento do processo de formação dos aglomerados cristalinos e os parâmetros cinéticos por ele gerados podem ser utilizados para subsidiar a indústria na previsão da formação dos aglomerados cristalinos durante a estocagem do suco de laranja concentrado.

5.4.2 - Utilização do modelo cinético adotado no estabelecimento de parâmetros termodinâmicos e da temperatura de estocagem do suco de laranja concentrado:

A termodinâmica demonstra que a variação da constante de equilíbrio (K) em função da temperatura absoluta (T) está relacionada ao calor de reação padrão (ΔH) pela equação denominada isócara de van't Hoff (LATHAN, 1974):

$$\frac{d \log_e K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

A constante de equilíbrio (K) pode ser expressa em função das constantes de velocidade da reação de associação, k_a , e da reação de dissociação, k_d , por meio da equação: $K=k_a/k_d$, então:

$$\frac{d}{dT} \log_e \frac{k_a}{k_d} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

sabendo-se que $\Delta H = E_a - E_d$ (Energias requerida para a associação e dissociação, respectivamente), pode-se reformular a equação acima para:

$$\frac{d}{dT} \log_e \frac{k_a}{k_d} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2} - \frac{E_d}{RT^2}$$

Esta equação sugere efeitos cinéticos independentes para as reações de associação e dissociação, podendo-se então escreve-las de modo desdobrado:

$$\frac{d \log_e k_a}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} + C \text{ e } \frac{d \log_e k_d}{dT} = \frac{E_d}{RT^2} + C$$

onde C é uma constante igual a zero de acordo com Arrhenius. Assim, na reação dos íons citrato e potássio, a variação das constantes $k_{1,3}$ e $k_{2,3}$ com a temperatura pode ser esquematizada por:

$$\frac{d \log_e k_{1,3}}{dT} = \frac{E_{Ativacao}}{RT^2}$$

Integrando-se a equação diferencial acima obtém-se:

$$k_{1,3} = k_{2,3} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

onde A é uma constante denominada *fator de frequência* ou *fator pré-exponencial* e o termo exponencial $e^{-\frac{E}{RT}}$ é conhecido como fator de Boltzmann, que representa a fração de moléculas do reagente que possuem energia superior ao valor crítico, denominado energia de ativação, e que são capazes de reagir. Este fator exponencial é oriundo da teoria da distribuição das energias moleculares descrita por Maxwell-Boltzmann.

Na reação entre os íons citrato e potássio, o efeito da temperatura sobre as constantes de reação $k_{1,3}$ e $k_{2,3}$ foi determinado pela regressão linear entre os valores médios destas constantes, determinadas pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) à -10°C e à -15°C, conforme demonstrado na Figura 9.

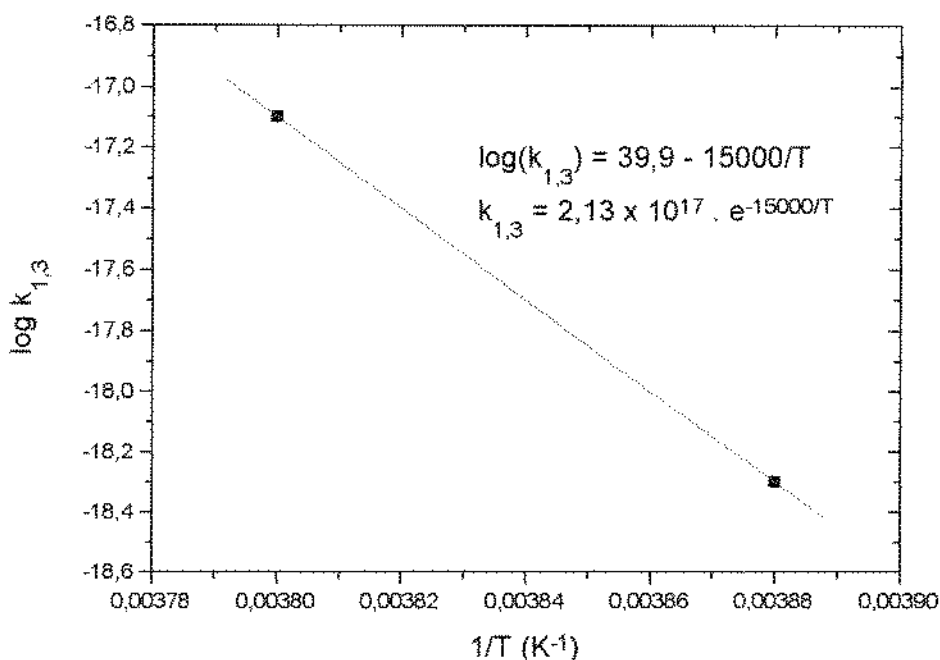


Figura 9 - Variação da constante de velocidade de reação $k_{1,3} = k_{2,3}$ em função da temperatura.

$$k_{1,3} = k_{2,3} = 2,13 \times 10^{17} \times e^{-15000/T}$$

onde $E/R = 15000$, sendo $R = 8,31431 \frac{\text{Joules}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$.

A partir desta equação, calcula-se que a energia de ativação da reação entre os íons citrato e potássio no suco de laranja concentrado é de 1804 Joules/mol. Ao nível molecular a energia de ativação química é de $1804/6,02 \times 10^{23} \cong 3,0 \times 10^{-21}$ J.

De acordo com fator de Boltzmann infere-se que a fração de moléculas que dispõem da energia de ativação nos sucos de laranja concentrados estocados à -10°C e à -15°C são: $e^{-\frac{15000}{263}} \cong 17 \cdot 10^{-26}$ e $e^{-\frac{15000}{258}} \cong 6 \cdot 10^{-26}$, respectivamente. Ou seja, uma diminuição de 5°C na temperatura de estocagem reduz em 65 % a população de moléculas com capacidade de reagir.

Isto explica a maior formação de aglomerados cristalinos nas amostras de suco de laranja concentrado estocadas à -10°C em relação àquelas estocadas à -15°C .

Com relação às constantes $k_{3,4}$ e $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$, a sua dependência com a variação da temperatura pode ser estimada de modo semelhante, conforme mostram as Figuras 10 e 11. Com os parâmetros de regressão obtidos para as constantes de reação, temos:

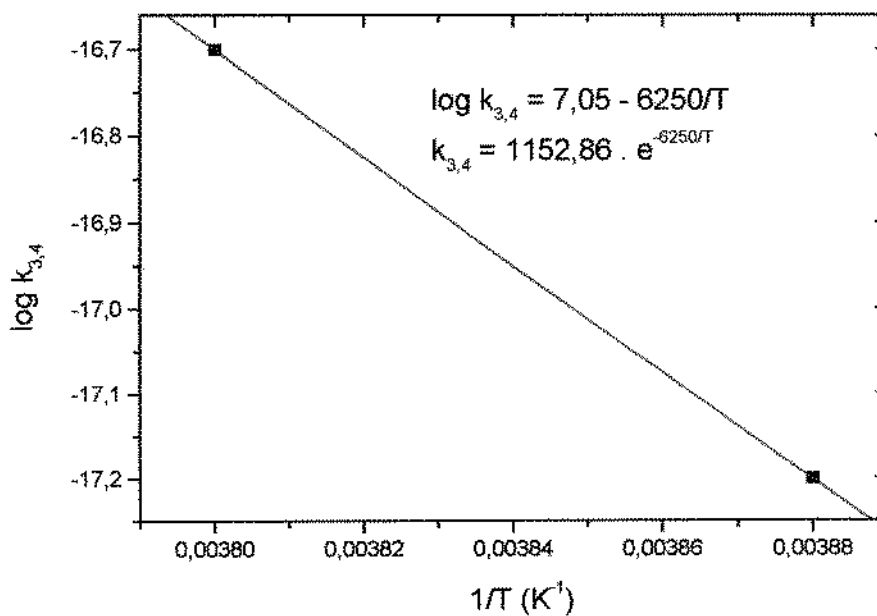


Figura 10 - Variação da constante de velocidade de reação $k_{3,4}$ em função da temperatura.

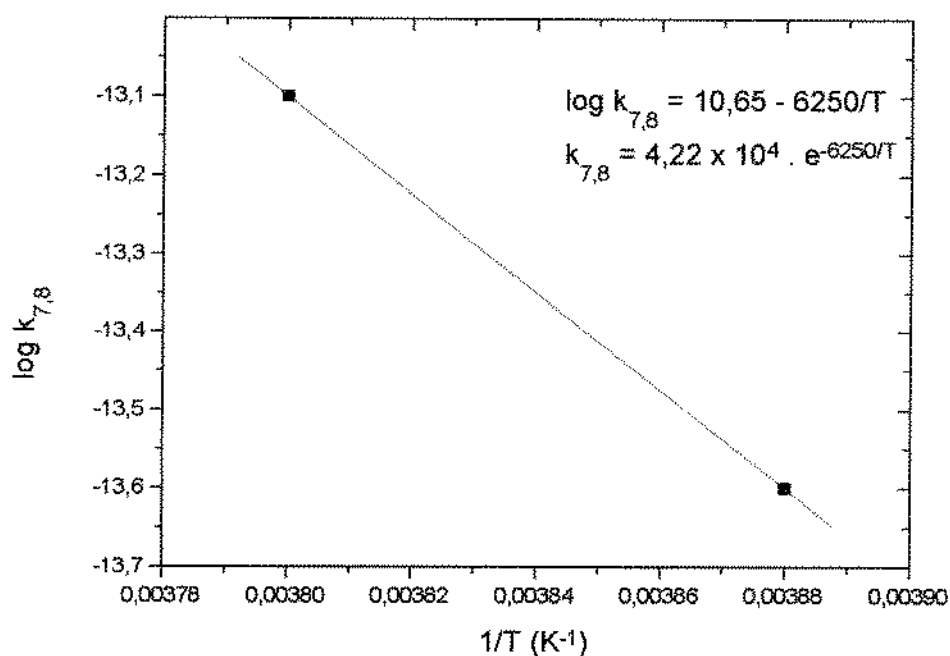


Figura 11 - Variação da constante de velocidade de reação $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$ em função da temperatura.

$$k_{1,3} = k_{2,3} = 2,13 \times 10^{17} \times e^{-15000/T}$$

$$k_{3,4} = 1152,86 \times e^{-6250/T}$$

$$k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8} = 42192,59 \times e^{-6250/T}.$$

A partir destas equações, foram calculadas as constantes de velocidade $k_{1,3} = k_{2,3}$, $k_{3,4}$ e $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$ às temperaturas de 5°C, 0°C, -5°C, -10°C, -15°C, -20°C e -30°C, cujos valores encontram-se na Tabela 29.

Tabela 29 - Valores das constantes de transferencia entre os compartimentos em função da temperatura

Temperatura (°C)	$k_{1,3} = k_{2,3}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) $\times 10^{-9}$	$k_{3,4}$ (s^{-1}) $\times 10^{-9}$	$k_{4,5} = k_{5,6} =$ $k_{6,7} = k_{7,8}$ (s^{-1}) $\times 10^{-9}$
5°C	786	199	7270
0°C	292	132	4820
-5°C	105	85,8	3140
-10°C	36,2	55,1	2020
-15°C	12,0	34,8	1270
-20°C	3,8	21,5	78,8
-30°C	0,3	7,8	28,5

Estes novos valores calculados para as constantes de transferencia entre os compartimentos foram utilizados para simular o efeito da temperatura de estocagem sobre o tempo de formação de citrato de potássio monobásico em suco de laranja concentrado através do programa AnaComp (MESQUITA, 1997). Os dados obtidos foram utilizados para elaborar uma curva cuja equação estabelece a relação entre a temperatura de estocagem do suco de laranja concentrado e a a formação de citrato de potássio monobásico, conforme está demonstrado na Figura 12.

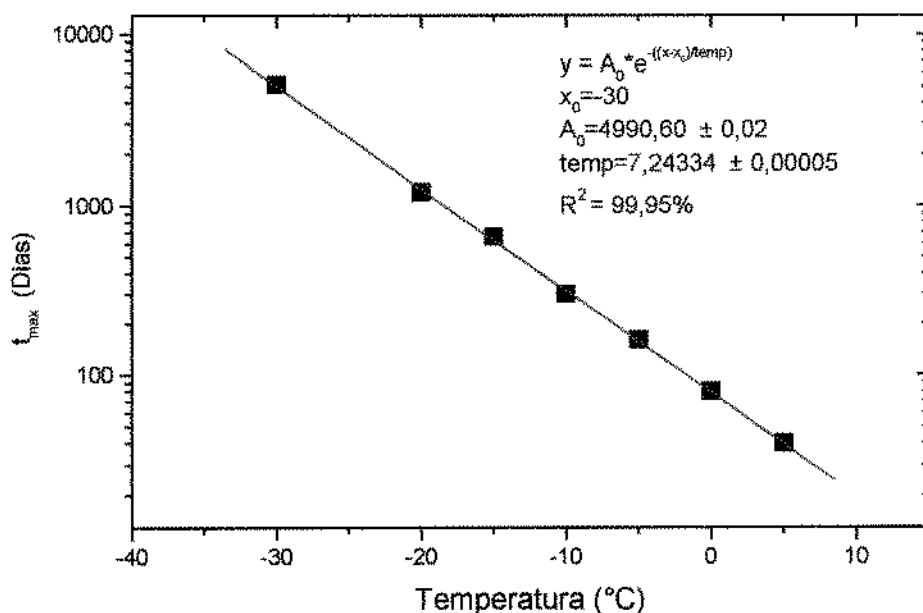


Figura 12- Relação entre a temperatura de estocagem (°C) e o tempo, em dias, em que a formação de citrato de potássio monobásico é máxima (t_{max})

Através da equação da curva apresentada na Figura 12, é possível estabelecer uma estimativa do tempo de formação dos aglomerados cristalinos em suco de laranja concentrado em função da temperatura de estocagem. A Figura 12 pode auxiliar na escolha da melhor temperatura de estocagem, principalmente para sucos de *ratio* mais baixo, ou seja sucos mais ácidos, que estão mais sujeitos à formação de aglomerados cristalinos de citrato de potássio monobásico.

5.5 - Avaliação Sensorial:

5.5.1 - Seleção da equipe de provadores:

Na realização de testes de avaliação sensorial, a equipe de provadores é de grande relevância. O teste terá pouco significado a menos que os provadores demonstrem habilidade em detectar pequenas diferenças nas amostras quando de fato elas existirem pois, em muitos casos, elas não são tão pronunciadas, o que dificulta sua percepção.

Neste trabalho foi utilizada a análise seqüencial de Wald (AMERINE, 1965; PEDRERO & PANGBORN, 1997) para selecionar os candidatos a formarem a equipe de provadores. Este método apresenta como principal vantagem o fato de tornar a seleção da equipe de provadores mais eficiente e menos demorada. A principal característica da análise seqüencial é não se necessitar de um número pré-determinado de observações. A decisão para terminar o experimento e portanto, para determinar a aceitação ou rejeição de um candidato a provador, depende, em qualquer estágio, dos resultados das observações anteriores.

Através da aplicação da análise seqüencial e da utilização do gráfico base (Figura 3) descrito no item 4.2.6, foram selecionados 21 provadores. Na Tabela 30 estão apresentados os resultados dos testes triangulares realizados durante o processo de seleção dos provadores. Foram necessários entre 4 a 8 testes para que um candidato fosse aceito como provador. Cabe ressaltar que outras 35 pessoas também participaram dos testes de seleção mas foram rejeitadas ou permaneceram na região de continuidade e, portanto, não fizeram parte da equipe final de provadores.

Tabela 30 - Respostas sequenciais dos testes triangulares utilizados na seleção dos provedores.

Provedor 1		Provedor 2		Provedor 3	
Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
ACEITO		ACEITO		ACEITO	
Provedor 4		Provedor 5		Provedor 6	
Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
ACEITO		ACEITO		ACEITO	
Provedor 7		Provedor 8		Provedor 9	
Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
ACEITO		ACEITO		ACEITO	
Provedor 10		Provedor 11		Provedor 12	
Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
ACEITO		ACEITO		ACEITO	
Provedor 13		Provedor 14		Provedor 15	
Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
ACEITO		ACEITO		ACEITO	

continuação...

Provador 16		Provador 17		Provador 18	
Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos
1	0	1	1	1	0
2	0	2	2	2	1
3	1	3	2	3	1
4	2	4	3	4	2
5	3	5	3	5	3
6	4	6	4	6	4
7	5	7	5	7	5
8	6	8	6	8	6
ACEITO		ACEITO		ACEITO	

Provador 19		Provador 20		Provador 21	
Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos	Teste nº	Nº acertos
1	0	1	1	1	1
2	1	2	2	2	1
3	2	3	2	3	2
4	3	4	3	4	3
5	4	5	3	5	4
6	5	6	4	6	5
ACEITO		7	5	ACEITO	
		8	6		
		ACEITO			

5.5.2 - Avaliação das amostras:

As amostras de suco de laranja concentrado e congelado que estão descritas em 4.2.6.3, foram utilizadas para verificar se a formação de aglomerados cristalinos durante o período de estocagem provocava diferença significativa no sabor deste suco. Na amostra estocada à -10°C durante 15 meses, verificou-se a formação de 1,15 g de aglomerados cristalinos/kg de suco concentrado, enquanto que na amostra estocada à -15°C, não foi detectada a presença dos aglomerados.

Nos testes triangulares realizados com 18 dos 21 provadores seleccionados, obteve-se somente 6 julgamentos corretos, número insuficiente para estabelecer

diferença significativa entre as amostras de suco contendo ou não aglomerados cristalinos.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a formação destes aglomerados, nas condições descritas, não provoca diferença significativa no sabor do suco de laranja. Os resultados sugerem que a presença dos aglomerados cristalinos é um problema que afeta principalmente aqueles que manipulam o suco concentrado. Para o consumidor final, uma vez que este já recebe o suco reconstituído e pronto para consumo, a presença dos aglomerados cristalinos não é detectada sensorialmente.

6- CONCLUSÕES:

O conjunto dos resultados obtidos neste trabalho sugere que:

1. A caracterização inicial das amostras de suco de laranja concentrado utilizadas neste trabalho (% sólidos solúveis, acidez titulável, *ratio*, teor de citrato e de potássio) mostrou que a formação dos aglomerados cristalinos ocorre em sucos de laranja produzidos dentro dos padrões do mercado internacional. Estes aglomerados não representam adulteração do produto.
2. Os aglomerados cristalinos formados durante a estocagem das amostras de estudo são constituídos de 66% de citrato e de potássio. Estes íons apresentam a relação estequiométrica de 1 mol de citrato: 1 mol de potássio, indicando que a principal substância presente é o citrato de potássio monobásico. O difratograma de raio-X realizado nos aglomerados cristalinos sugere a possibilidade da presença do citrato de potássio monobásico hidratado na amostra.
3. A amostra preparada pela mistura do suco de *ratio* 11,22 (produzido no início da safra 1995/96) com suco de *ratio* 16 (produzido na safra anterior 1994/95) provocou uma diminuição significativa da quantidade de aglomerados cristalinos formados em relação aos resultados obtidos para o suco de *ratio* 11,22 sem mistura no mesmo período de estocagem: 0,97 e 10,54 g aglomerados/ kg de suco concentrado, respectivamente, para 320 dias de estocagem.
4. O modelo cinético proposto com base nos princípios da análise compartimental apresentou alta correlação entre os teores de citrato, de potássio e de citrato de potássio monobásico obtidos experimentalmente. Os valores teóricos obtidos pelo ajuste destes dados às equações diferenciais representativas do modelo

apresentaram coeficientes de determinação maiores que 0,95, comprovando a validade do modelo cinético proposto.

5. As constantes de velocidade calculadas para cada etapa apresentaram os valores médios à -10°C de $35,75 \pm 7,43 \times 10^{-9} [\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}]$ para $k_{1,3} = k_{2,3}$, $54,0 \pm 33,2 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ para $k_{3,4}$ e $1963,8 \pm 659,8 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ para $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$. À temperatura de -15°C os valores encontrados foram $11,48 \pm 9,02 \times 10^{-9} [\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}]$ para $k_{1,3} = k_{2,3}$, $35,05 \pm 21,7 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ para $k_{3,4}$ e $1206,6 \pm 996,9 \times 10^{-9} [\text{s}^{-1}]$ para $k_{4,5} = k_{5,6} = k_{6,7} = k_{7,8}$. Estes valores indicam que a formação dos aglomerados cristalinos é mais rápida quando a temperatura de estocagem é aumentada.

6. Foram calculados os valores de t_{max} , definido como o tempo, em dias, onde a concentração molar de citrato de potássio monobásico no compartimento n° 7 é máxima. Este compartimento representa a concentração da substância antes de se tornar um precipitado. Os resultados obtidos, 395 dias (-10°C) e 1166 dias (-15°C), demonstraram que para todas as amostras os valores de t_{max} à -10°C são menores que à -15°C , indicando que o tempo de aparecimento dos aglomerados é menor para as temperaturas mais baixas.

7. O programa AnaComp v.4.1 utilizando o modelo cinético proposto permitiu a obtenção de uma função exponencial: $t_{\text{max}} = 4991 \cdot e^{-(\text{Temp} + 30)/7,24}$ correlacionando o tempo de formação dos aglomerados cristalinos e a temperatura de estocagem do suco de laranja concentrado. Esta equação pode subsidiar a escolha da temperatura de estocagem em função da melhor manutenção das características iniciais do produto.

8. A formação de aglomerados cristalinos em suco de laranja concentrado estocado à -10°C não causou diferença significativa ($p \leq 0,05$) no sabor no suco reconstituído dele proveniente com relação ao suco estocado à -15°C , que não apresentou formação de aglomerados.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. AIJN (Association of the industry of juices and nectars from fruits and vegetables of the European Economic Community). **Code of practice for evaluation of fruit and vegetables juices**. Brussels: AIJN, 1993. p.4.1.
2. AMERINE, M.A., PANGBORN, R.M., RESSLER, E.B. **Principles of sensory evaluation of food**. New York : Academic Press, 1965. 602p.
3. BIELIG, H.J., HOFSSOMMER, H.J., FISCHER-AYLOFF-COOK, K.P.,BALCKE, K.J. Crystalline precipitation in frozen orange juice concentrates. **Flussiges Obst.**, v.50, p.105 - 9, 1983.
4. BOLAND, F.E. Fruits and fruit products. In: Helrich, K. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 15.ed. Arlington: AOAC, 1990, v.2, p. 910 - 28.
5. BROWN, M., KILMER, R.L., BEDIGIAN, K. Overview and trends in the fruit juice processing industry. In: Nagy, S., Chen, C.S., Shaw, P.E., **Fruit juice processing technology**. Auburndale, Fl.: Agscience, 1992, p.73 - 109.
6. CHEN, C.S., SHAW, P.E., PARISH, M.E. Orange and tangerine juices. In: Nagy, S., Chen, C.S., Shaw, P.E., **Fruit juice processing technology**, Auburndale, Fl.: Agscience, 1992, p. 110 - 65.
7. CLARK, J.G. Innovation and market expansion in the brazilian citrus industry. **Food Product. Manag.**, v.95, p. 10,12,25, 1972.

8. CORDEIRO, E. Caem as receitas com as exportações de suco de laranja. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 18 jul. 1997. Agribusiness, p.C-7.
9. FAIRCHILD, G.F., GUNTER, D.L. Production trends around the world. Part 2 Brazil, Cuba and Mexico. In: Wardowski, W.F., Nagy, S., Grierson, W. **Fresh Citrus Fruits**. New York, N.Y.: AVI Book, Van Nostrand Reinhold, 1986, p.133 - 42.
10. FENNEMA, O., POWRIE, W.D., MARTH, E.H. Nature of the freezing process. In: _____. **Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter**. New York: Marcel Dekker, 1973, p.151-230.
11. FOLHA DE S. PAULO. Exportação agrícola vira tábua de salvação. 13 abr. 1997. Dinheiro, p. 2-6.
12. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Citrus fruit: fresh and processed**. Roma: FAO, 1996. 53p. (Annual Statistics, CCP: CI/ST/96).
13. FIGUEIREDO, J.O. Variedades copa de valor comercial. In: Rodriguez, O., Viegas, F., Pompeu Junior, J., Amaro, A A, **Citricultura Brasileira**. 2. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1991. v. 1, p 228 - 64.
14. FOX, K. Status update of the worldwide citrus industry. **Trans. Citrus Eng. Conf.**, v.37, p.1-15, 1991.
15. HASSE, G. **A Laranja no Brasil 1500 - 1987**. Ribeirão Preto, S.P.: Duprat & Iobe Propaganda e Comunicação, 1987, 296p.

16. HAPPEL, H.J. Citrus juices. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF FRUIT JUICE, 13, 1996, Interlaken, Suiça. **Reports**...Paris, 1996. p. 35-40.
17. HEARN, C.J. Production trends around the world. Part 1 United States. In: Wardowski, W.F., Nagy, S., Grierson, W. (Ed). **Fresh Citrus Fruits** New York : AVI Book, Van Nostrand Reinhold, 1986, p.127 - 32.
18. HILS, A. Identification of a crystalline substance (K-citrate) in orange concentrate. **Flussiges Obst.**, v. 40, p. 496, 1973.
19. ICDD DIFFRACTION databases 1993 - 1994: powder diffraction file PDF-2 databases sets 1-44. Newton Square: International Centre for Diffraction Data, c1988. PDF number 20-1867 (CD-ROM).
20. KIMBALL, D.A. Crystallization of potassium citrate salts in citrus concentrates. **Food Technol.**, v 39, p.76 - 81, 1985.
21. KIMBALL, D.A. **Citrus processing: quality control and technology.** New York: AVI Book, 1991, 473p.
22. KITAGAWA, H., KAWADA, K. Production trends around the world. Part 3 Japan. In: Wardowski, W.F., Nagy, S., Grierson, W. **Fresh Citrus Fruits** New York: AVI Book, Van Nostrand Reinhold, 1986, p.143 - 51.
23. KOCH, J. Formation of monopotassium citrate (MPC) in frozen concentrated orange juice (FCOJ) at 65°Brix. In: ANNUAL CITRUS PROCESSOR'S MEETING, 31, 1980, Lake Alfred, Fla. **Proceedings.** Lake Alfred, 1980. p.12.

24. KORTBECH-OLESEN, R. **Market prospects for fruit juices in non-traditional markets**. In: INTERGOVERNMENTAL GROUP ON CITRUS FRUIT, 11, Roma, FAO, 1996. p.54. (CCP: CI 96/2)
25. LATHAM, J.L. **Cinética elementar de reação**. Tradução: Mário Turi Cataldi. São Paulo: Edgard Blucher, Editora da Universidade de São Paulo, 1974, 112p.
26. MESQUITA, C. H. **Manual do programa AnaComp versão 4.1**. Disponível nos arquivos do programa AnaComp, 1997. (Software)
27. MORAES, M. - Citrus production in Brazil.. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF FRUIT JUICE, 11, 1991, São Paulo,SP, Brasil. **Reports...**Paris, 1992. p. 29-53.
28. MOREIRA, C. S., MOREIRA, S. História da citricultura no Brasil. In: Rodriguez, O., Viegas, F., Pompeu Junior, J. e Amaro, A A, **Citricultura Brasileira**. 2. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1991. v. 1, p 55-83.
29. NEVES, E.M. **A importância sócio-econômica da citricultura no Estado de São Paulo**. In: www.watson.fapesp.br, 1997.
30. OHLWEILER, O.A. **Química analítica quantitativa**. 2.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. v.1, p.48 - 9.
31. PEDRERO, D.L., PANGBORN, R.M. **Evaluacion sensorial de los alimentos: metodos analiticos**. Mexico, D.F.: Longman de Mexico Editores, 1997, 251p.

32. PETROV, T.G., TREIVUS, E.B., KASATKIN, A.P. **Growing crystals from solution**. New York: Consultants Bureau, 1969, 106 p.
33. REDD, J.B., HENDRIX, C.M., HENDRIX, D.L. **Quality control manual for citrus processing plants**. Safety Harbor, FL: Intercit, 1986., v.1, 250 p.
34. RIBEIRO, G. Saída é aumentar a produtividade. **Folha de S. Paulo**, São Paulo, 31 jul. 1996. *Agrofolha*, p. 7-4.
35. SHAW, P.E., BUSLIG, B.S., WILSON, C.W.III Total citrate content of orange and grapefruit juices. **J. Agric. Food Chem.**,v.31, p.182 - 4, 1983.
36. SPREEN, T.H. Trade liberalization and the world processed orange market. In: COMMITTEE ON COMODITY PROBLEMS INTERGOVERNMENTAL GROUP ON CITRUS FRUIT, 11. 1996, Roma, FAO (CCP: CI 96/3).
37. STEGELIN, F.E., CRANDALL, P.G. Technologic and economic considerations of citrus concentrate storage. **Proc. Fla. State Hort. Soc.**,v.94, p.273-6, 1981.
38. TING, S.V. & ROUSEFF, R.L. **Citrus fruits and their products: analysis and technology**. New York: Marcel Dekker, 1986. 293 p.
39. VIEGAS, F.C.P., GUIMARÃES, J.A.B. Citrus fruit for processing in Brazil. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF FRUIT JUICE, 11, 1991, São Paulo,SP, Brasil. **Reports...**Paris, 1992. p. 1-27.

ANEXO I

Exemplo de entrada de dados no programa AnaComp versão 4.1 (MESQUITA, 1997)

TEXTO para identificacao do Ensaio
Cinetica da cristalizacao do R11 93 - 10°C

Amostra n° 1 [CITRATO] mol/l

0	0.3314
210	0.3280
300	0.3207
360	0.2975
450	0.2894
480	0.2924
540	0.2834

Amostra n° 2 [K] mol/l

'fsd = 02301

0	0.2758
210	0.2730
300	0.2617
360	0.2385
450	0.2304
480	0.2334
540	0.2244

Amostra n° 3 Citrato de potassio precipitado mol/l

0	0.0000000
210	0.0029527 6
300	0.0143106 5
360	0.0374800 4
450	0.0455872 3
480	0.0425699 2
540	0.0516415 1

CONDICOES INICIAIS

i1 = 0.3314
i2 = 0.2758

SIGMAS

1 1 = 1 'Citrato

1 3 = 1

1 4 = 1

1 5 = 1

1 6 = 1

1 7 = 1

2 2 = 1 '[K]

2 3 = 1

2 4 = 1

2 5 = 1

2 6 = 1

2 7 = 1

3 8 = 1 'Citrato de Potassio visivel ou precipitado

Equacoes diferenciais do modelo

$d1 = -k_{1,3} * f1 * f2$ 'cittrato

$d2 = -k_{2,3} * f1 * f2$ 'potassio

$d3 = k_{1,3} * f1 * f2 - k_{3,4} * f3$

$d4 = k_{3,4} * f3 - k_{4,5} * f4$

$d5 = k_{4,5} * f4 - k_{5,6} * f5$

$d6 = k_{5,6} * f5 - k_{6,7} * f6$

$d7 = k_{6,7} * f6 - k_{7,8} * f7$

$d8 = k_{7,8} * f7$ 'Cittrato de potassio precipitado e visivel

KS (Dias-1)

$k_{1,3}$? 3E-03

$k_{2,3}$ = K1,3

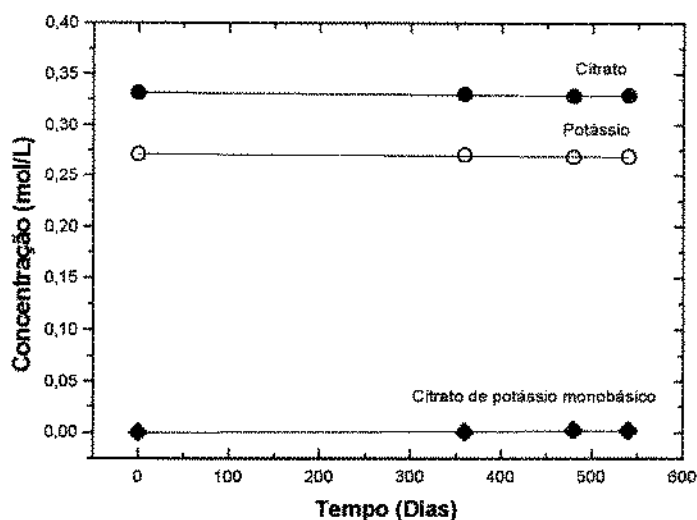
$k_{3,4}$? 1E-03

$k_{4,5}$ = K7,8

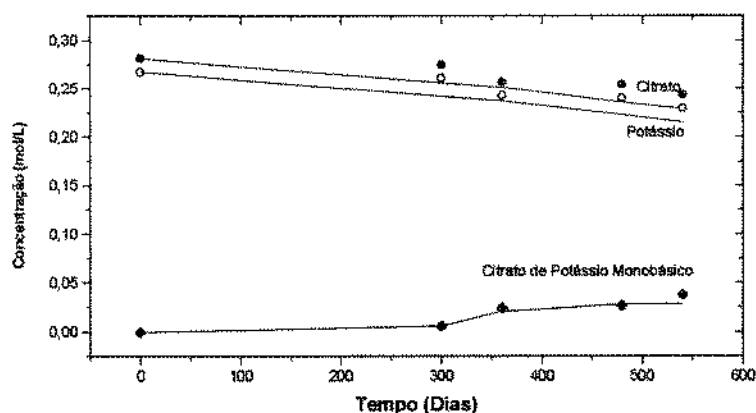
$k_{5,6}$ = K7,8

$k_{6,7}$ = K7,8

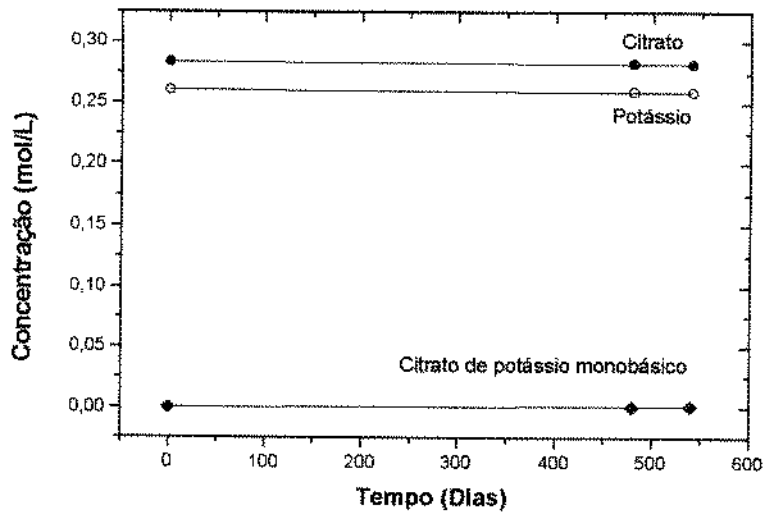
$k_{7,8}$? 0.13



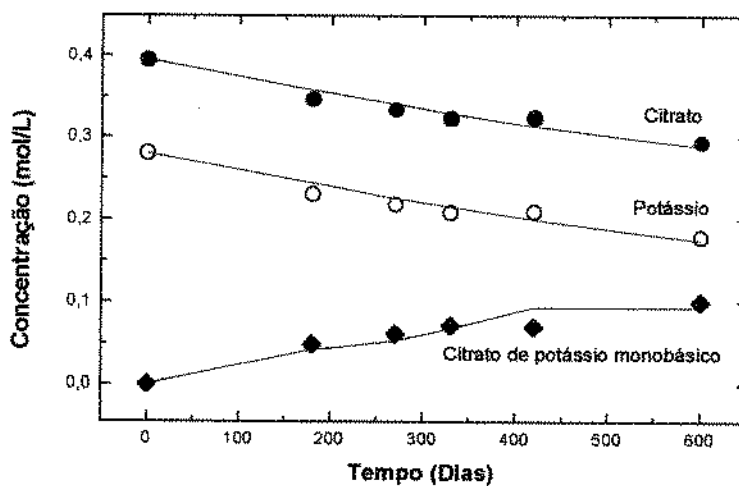
Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1193-15 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.



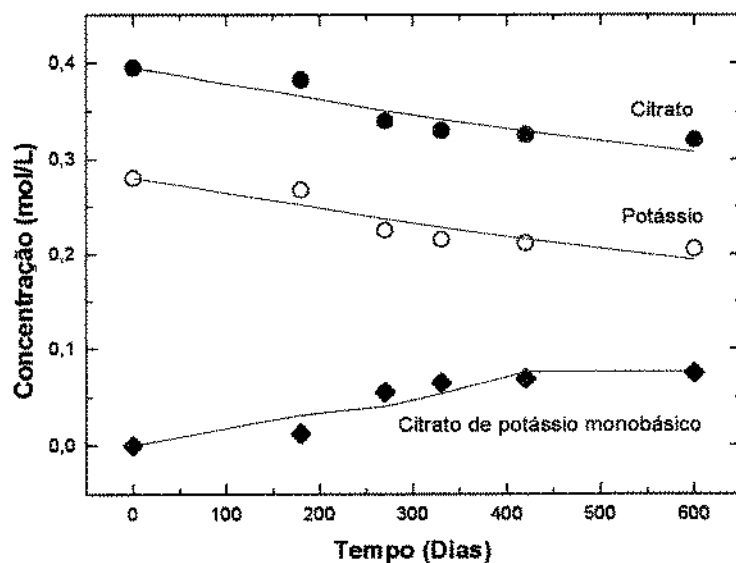
Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1393-10 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.



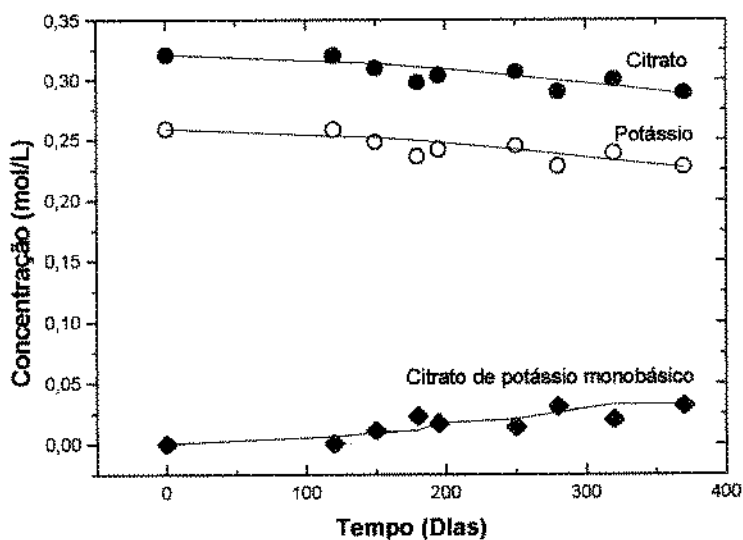
Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1393-15 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.



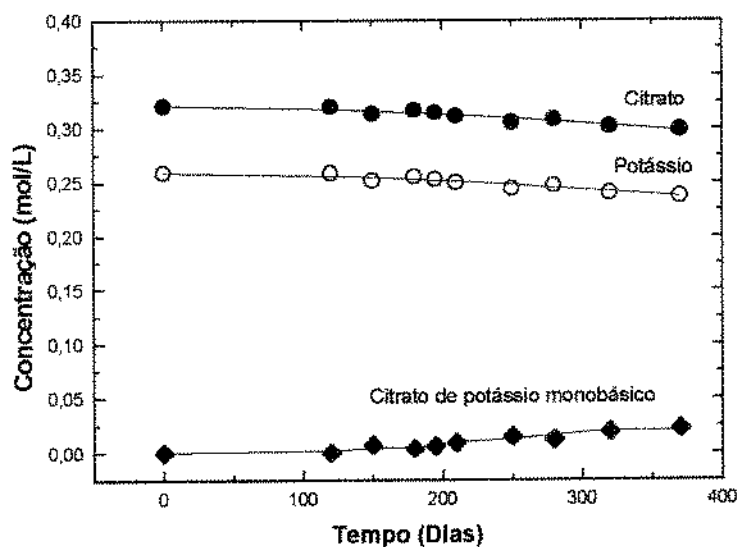
Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1094-10 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.



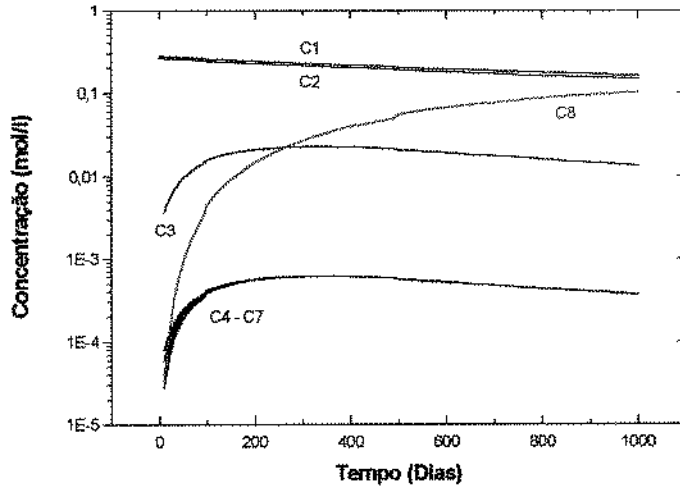
Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1094-15 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.



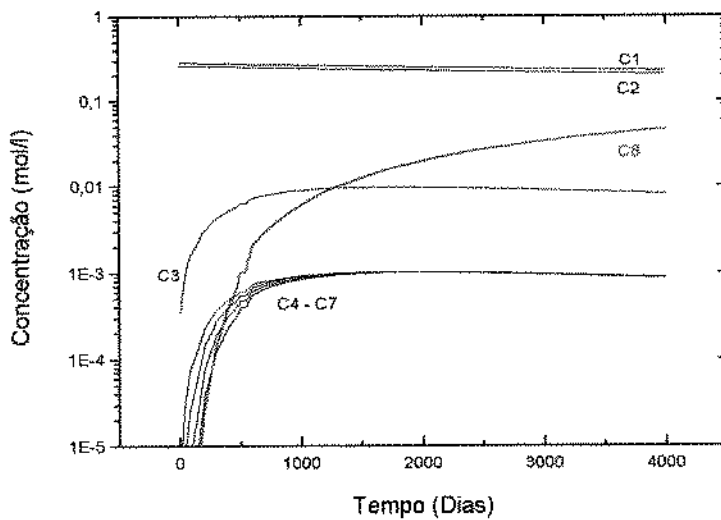
Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1195-10 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.



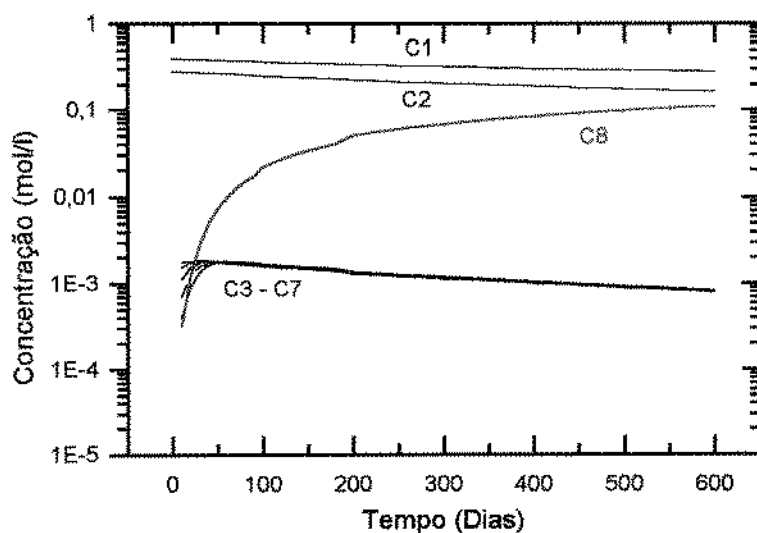
Concentrações do citrato, do potássio e do citrato de potássio monobásico da amostra R1195-15 durante o período de estocagem. Dados experimentais (•; o; ♦) e teóricos (—) calculados pelo programa AnaComp de acordo com o modelo cinético adotado.



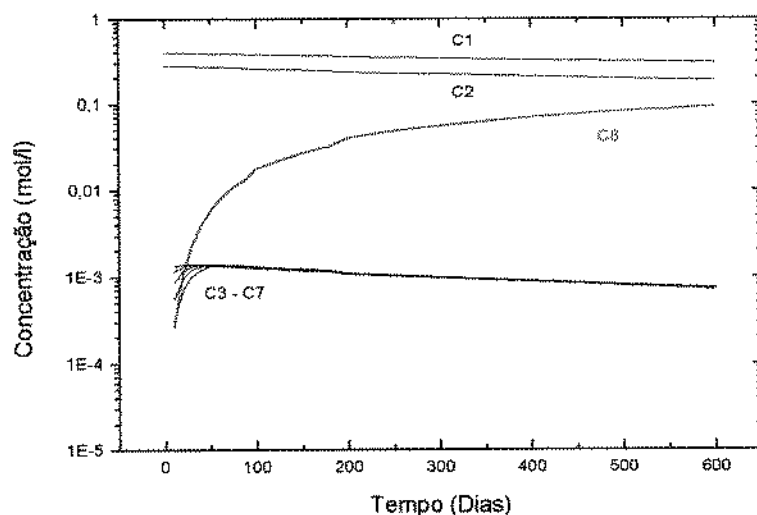
Resultados cinéticos obtidos pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1393-10 estocada à -10°C para os compartimentos C1 (citrato); C2 (potássio); C3 (citrato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citrato de potássio monobásico precipitado).



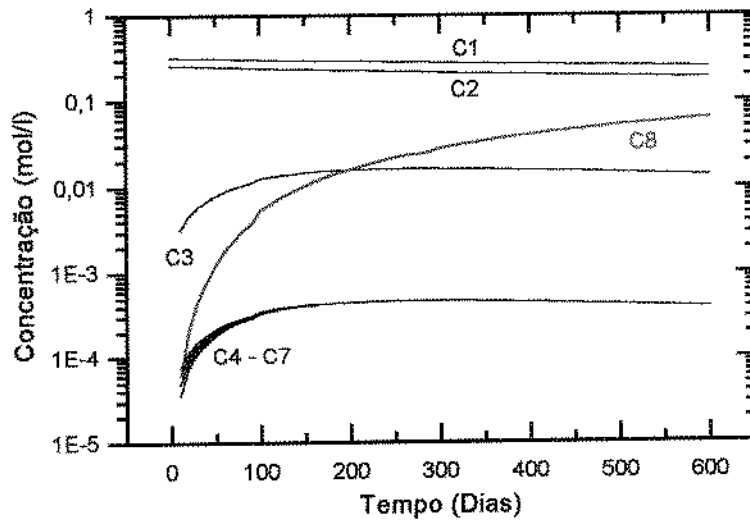
Resultados cinéticos obtidos pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1393-15 estocada à -15°C para os compartimentos C1 (citrato); C2 (potássio); C3 (citrato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citrato de potássio monobásico precipitado).



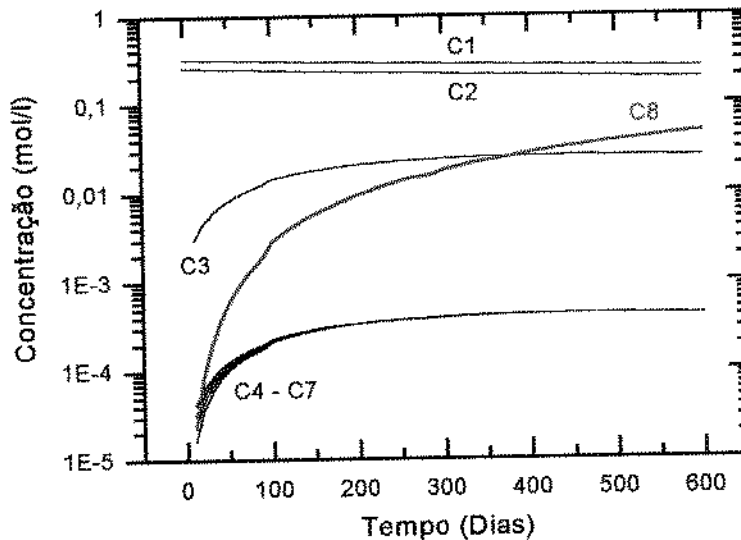
Resultados cinéticos obtidos pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1094-10 estocada à -10°C para os compartimentos C1 (citato); C2 (potássio); C3 (citato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citato de potássio monobásico precipitado).



Resultados cinéticos obtidos pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1094-15 estocada à -15°C para os compartimentos C1 (citato); C2 (potássio); C3 (citato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citato de potássio monobásico precipitado).



Resultados cinéticos obtidos pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1195-10 estocada à -10°C para os compartimentos C1 (citrato); C2 (potássio); C3 (citrato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citrato de potássio monobásico precipitado).



Resultados cinéticos obtidos pelo programa AnaComp (MESQUITA, 1997) para a amostra R1195-15 estocada à -15°C para os compartimentos C1 (citrato); C2 (potássio); C3 (citrato de potássio monobásico solúvel); C4 a C7 (processo de formação da fase sólida) e C8 (citrato de potássio monobásico precipitado).