

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**PROCESSAMENTO ALTERNATIVO PARA
PRODUÇÃO DE SUCO DE LARANJA
CONCENTRADO COM CONCENTRAÇÃO
SUPERIOR AO PADRÃO**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Patrícia Maria Onofre Colombo Silva, aprovada pela Comissão Julgadora em 17 de abril de 2001.

Campinas, 17 de abril de 2001

Hilary C. de Menezes
Profa. Dra. Hilary Castle de Menezes
Presidente da Banca

PATRÍCIA MARIA ONOFRE COLOMBO SILVA
Engenheira de Alimentos
Mestre em Tecnologia de Alimentos

Profª Dra. HILARY CASTLE DE MENEZES
Orientadora

Profº Dr. JAVIER TELIS ROMERO
Co-orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, para obtenção do título de doutor em Tecnologia de Alimentos.

CAMPINAS – 2000

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

000114243

UNIDADE B2
N.º CHAMADA:
T/ UNICAMP
Si38p
V. _____ Ex. _____
TOMBO BC/ 45209
PROC. 06-392101
C D
PREÇO R\$ 11,00
DATA 07/07/01
N.º CPD _____

CM00157804-7

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

Si38p

Silva, Patrícia Maria Onofre Colombo
Processamento alternativo para produção de suco de laranja
concentrado com concentração superior ao padrão / Patrícia
Maria Onofre Colombo Silva. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Hilary Castle de Menezes
Co-Orientador: Javier Telis Romero
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1.Suco de laranja. 2.Enzimas – Tratamento. 3.Reologia.
I.Menezes, Hilary Castle de. II.Telis Romero, Javier.
III.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia
de Alimentos. IV.Titulo.

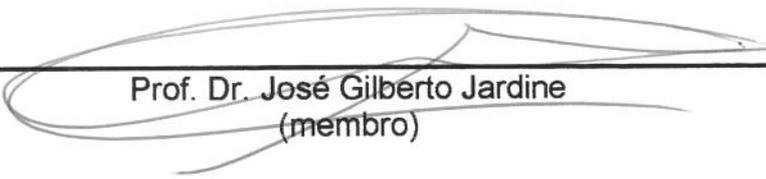
BANCA EXAMINADORA


Prof. Dra. Hilary Castle de Menezes
(orientadora)


Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(membro)

Prof. Dr. Fábio Yamashita
(membro)


Prof. Dra. Iracema de Oliveira Moraes
(membro)


Prof. Dr. José Gilberto Jardine
(membro)

Prof. Dra. Maria Filomena C. F. A. Valim
(membro)


Prof. Dr. Nelson Horácio Pezoa Garcia
(membro)

À Deus acima de tudo;
Ao meu marido Sérgio pela compreensão, dedicação e amor;
À minha filha Bruna pelo enorme amor;
Aos meus pais Walter e Leila pelo estímulo e exemplo;
Aos meus sogros Paulo e Elza pelo incentivo.

ÍNDICE

NOMENCLATURA.....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XXVII
RESUMO.....	XXXVII
ABSTRACT.....	XXXIX
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1- Situação Atual.....	4
2.2- Cinética.....	6
2.2.1- Efeito da temperatura e suas formas de apresentação.....	15
2.3- Efeito das substâncias pécticas.....	17
2.4- Enzimas Pécticas.....	19
2.5- Processamento de frutas e sucos.....	22
2.6 - Ácido ascórbico.....	24

2.7-Tratamento Enzimático.....	27
2.8- Homogeneização.....	30
2.9- Tratamentos alternativos (tratamento enzimático e homogeneização) frente ao processo tradicional.....	35
2.10- Reologia.....	35
2.10.1- Comportamento reológico dos fluidos.....	37
a) Fluidos pseudoplásticos.....	37
b) Fluidos dilatantes.....	38
c) Fluidos de Bingham.....	38
d) Fluidos pseudoplásticos com tensão residual.....	39
e) Fluidos dilatantes com tensão residual	39
f) Fluidos tixotrópicos	39
g) Fluidos reopéticos.....	40
h) Fluidos viscoelásticos.....	40
2.10.2- Equações que governam o sistema.....	41

2.11. Processamento do suco com a utilização dos tratamentos	
alternativos. Etapas diretamente beneficiadas.....	45
2.11.1- Para o tratamento enzimático.....	47
2.11.2- Para a homogeneização.....	48
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1- Equipamentos.....	49
3.2- Matéria-Prima.....	49
3.3- Procedimento do Tratamento Enzimático.....	50
3.4- Procedimento da Homogeneização.....	50
3.5- Obtenção do Suco Concentrado e Armazenado.....	52
3.6- Métodos de Determinação da Vitamina C.....	52
3.7- Avaliação Sensorial do Suco.....	55
3.8- Teor de Sólidos Solúveis.....	55
3.9- pH.....	56
3.10- Acidez Titulável.....	56
3.11- Porcentagem de polpa.....	57

3.12- Absorbância.....	57
3.13- Pectina.....	57
3.14- Reologia.....	57
3.15- Viscosidade.....	60
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1- Viscosidade.....	62
4.1.1- Efeito da temperatura e da concentração sobre a tensão inicial de escoamento no suco homogeneizado.....	81
4.1.2- Efeito da temperatura e da concentração sobre a tensão inicial de escoamento no suco tratado enzimaticamente por 10 minutos....	84
4.1.3- Efeito da temperatura e da concentração sobre a tensão inicial de escoamento no suco tratado enzimaticamente por 20 minutos.....	87
4.1.4- Efeito da temperatura e da concentração sobre a tensão inicial de escoamento no suco tratado enzimaticamente por 35 minutos.....	90
4.1.5- Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de consistência no suco homogeneizado.....	93

4.1.6- Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de consistência no suco tratado enzimaticamente por 10 minutos.....	96
4.1.7- Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de consistência no suco tratado enzimaticamente por 20 minutos.....	99
4.1.8- Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de consistência no suco tratado enzimaticamente por 35 minutos.....	102
4.1.9- Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de comportamento no suco homogeneizado.....	105
4.1.10- Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de comportamento no suco tratado enzimaticamente por 10 minutos...	108
4.1.11- Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de comportamento no suco tratado enzimaticamente por 20 minutos....	111
4.1.12- Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de comportamento no suco homogeneizado.....	114
4.1.13- Efeito da temperatura e da concentração sobre a viscosidade do suco homogeneizado.....	117

4.1.14- Efeito da temperatura e da concentração sobre a viscosidade	
do suco tratado enzimaticamente por 10 minutos.....	120
4.1.15- Efeito da temperatura e da concentração sobre a viscosidade	
do suco tratado enzimaticamente por 20 minutos.....	123
4.1.16- Efeito da temperatura e da concentração sobre a viscosidade	
do suco tratado enzimaticamente por 35 minutos.....	126
4.1.17- Comportamento Cinético.....	129
4.2- Ácido Ascórbico (Vitamina C).....	133
4.3- Absorbância.....	138
4.4- Energia de Ativação.....	139
4.5- Análise Sensorial.....	144
4.6- pH.....	145
4.7- Acidez.....	147
4.8- Porcentagem de Polpa.....	147
4.9- Teor de Pectina.....	147
5- CONCLUSÕES	148
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150

NOMENCLATURA

x = concentração do reagente A, [Mol . L⁻¹]

t = tempo, [θ]

a = concentração inicial de A, [Mol . L⁻¹]

k = constante de velocidade de reação, adimensional

$T_{\frac{1}{2}}$ = tempo de meia vida, [θ]

K = índice de consistência, [F . θ^n]

n = índice de comportamento do fluido, adimensional

r = raio interno do cilindro, [L]

h = altura cilindro, [L]

T = torque, [F . L]

R_b = raio do cilindro interno, [L]

h = altura do cilindro interno, [L]

v = velocidade linear, [L . θ^{-1}]

r = raio interno do cilindro, [L]

R_c = raio do copo, [L]

M = inclinação da curva, adimensional

DCFI amostra = volume de solução na titulação da amostra, [L³]

DCFI padrão = volume de solução na titulação do padrão, [L³]

m amostra = massa de amostra, [M]

m solvente = massa de solvente, [M]

m alíquota = massa da alíquota, [M]

V = volume do extrato, [L³]

V = volume da alíquota, [L³]

E_a = energia de ativação, [H . Mol⁻¹]

R = constante universal dos gases, [H . Mol⁻¹]

T = temperatura absoluta [T]

Conc = concentração do suco concentrado em °Brix

R^2 = coeficiente de correlação

TTE = tempo de tratamento enzimático – minutos

Hom = homogeneização

Letras Gregas

μ_{ap} = viscosidade aparente do fluido, [F . L⁻² . θ]

μ_B = viscosidade plástica de Bingham, [F . L⁻² . θ]

μ_∞ = constante da equação 26, [F . L⁻² . θ]

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação, [θ^{-1}]

τ_0 = tensão inicial de escoamento, [F . L⁻²]

τ = tensão de cisalhamento, [F . L⁻²]

τ_b = tensão de cisalhamento na parede do cilindro, [F . L⁻²]

τ_c = tensão de cisalhamento na parede do copo, [F . L⁻²]

Ω = velocidade angular de rotação do cilindro, rpm

ε = constante da equação 18, adimensional

Sub-índices

ap = aparente

B = Bingham

0 = inicial

∞ = infinito

b = parede cilindro

c = parede do copo

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Exportações de suco de laranja concentrado.....	2
Tabela 2- Leis de velocidade típicas.....	11
Tabela 3- Enzimas produzidas por <i>Aspergillus niger</i> que hidrolisam polímeros....	21
Tabela 4- Parâmetros Reológicos para o suco padrão de laranja concentrado congelado (65°Brix) . Condições: um ano de armazenamento.....	66
Tabela 5- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja homogeneizado concentrado congelado. Condições: temperatura -10°C, um ano de armazenamento.....	67
Tabela 6- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja homogeneizado concentrado congelado. Condições: temperatura -5°C, um ano de armazenamento.....	68
Tabela 7- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja homogeneizado concentrado. Condições: temperatura +5°C, um ano de armazenamento.....	69
Tabela 8- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 10 minutos, temperatura -10°C, um ano de armazenamento.....	70

Tabela 9- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 20 minutos, temperatura -10°C, um ano de armazenamento.....	71
Tabela 10- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 35 minutos, temperatura -10°C, um ano de armazenamento.....	72
Tabela 11- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 10 minutos, temperatura -5°C, um ano de armazenamento.....	73
Tabela 12- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 20 minutos, temperatura -5°C, um ano de armazenamento.....	74
Tabela 13- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 35 minutos, temperatura -5°C, um ano de armazenamento.....	75

Tabela 14- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado. Condições: tempo de tratamento de 10 minutos. Condições: temperatura +5°C, um ano de armazenamento.....	76
Tabela 15- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado. Condições: tempo de tratamento de 20 minutos. Condições: temperatura +5°C, um ano de armazenamento.....	77
Tabela 16- Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado. Condições: tempo de tratamento de 35 minutos. Condições: temperatura +5°C, um ano de armazenamento.....	78
Tabela 17- Comportamento da viscosidade com a alteração da concentração de 68°Brix para 69°Brix dos sucos de laranja tratados enzimaticamente e do suco homogeneizado, todos a temperatura de – 10°C em um ano de armazenamento.....	80
Tabela 18- Efeitos ocorridos no suco padrão (65°Brix) e armazenado durante um ano nas diferentes temperaturas.....	129

Tabela 19- Efeitos ocorridos nos sucos tratados enzimaticamente e no suco homogeneizado, todos concentrados a 65°Brix e armazenados durante um ano a -10°C.....	130
Tabela 20- Efeitos ocorridos nos sucos tratados enzimaticamente e no suco homogeneizado, todos concentrados a 68°Brix e armazenados durante um ano a -10°C.....	131
Tabela 21- Efeitos ocorridos nos sucos tratados enzimaticamente e no suco homogeneizado, todos concentrados a 70°Brix e armazenados durante um ano a -10°C.....	132
Tabela 22- Acompanhamento da degradação da vitamina C nas diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado e armazenado a -10°C.....	136
Tabela 23- Acompanhamento da degradação da vitamina C nas diferentes concentrações do suco de laranja homogeneizado concentrado e armazenado a -10°C.....	137
Tabela 24- Acompanhamento do pH para o suco concentrado congelado a 68°Brix produzido pelos dois tratamentos na temperatura de armazenamento de -10°C.....	144

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Apresentação das curvas características de fluidos.....	36
Figura 2- Fluxograma de produção de suco de laranja concentrado congelado....	46
Figura 3- Comportamento da viscosidade aparente do suco de laranja quanto ao número de repetições na homogeneização.....	51
Figura 4- Ficha de Avaliação Sensorial de Aceitação em Relação ao Sabor, Aroma e cor.....	55
Figura 5- Reômetro rotacional de cilindros concêntricos a) Vista lateral; b) Vista por cima.....	59
Figura 6- Reograma do suco de laranja concentrado congelado com dois tratamentos diferentes, tratado enzimaticamente por 35 minutos e homogeneizado, armazenados a -10°C	63
Figura 7- Variação da viscosidade aparente para o mês zero a uma velocidade de deformação de 100 s^{-1} em função da temperatura de armazenamento do suco de laranja concentrado homogeneizado congelado com diferentes conteúdos de sólidos solúveis.....	65
Figura 8- Efeito da homogeneização sobre a tensão inicial de escoamento.....	82
Figura 9- Relação dos valores obtidos com os valores pré- supostos.....	83

Figura 10- Efeito do tratamento enzimático de 10 minutos sobre a tensão inicial de escoamento.....	85
Figura 11: Relação entre os valores obtidos e os pré-supostos.....	86
Figura 12- Efeito do tratamento enzimático de 20 minutos sobre a tensão inicial de escoamento.....	88
Figura 13- Relação entre os valores obtidos e os valores pré-supostos.....	89
Figura 14- Efeito do tratamento enzimático de 35 minutos sobre a tensão inicial de escoamento.....	91
Figura 15- Relação entre os valores obtidos e os valores pré-supostos.....	92
Figura 16- Efeito da homogeneização sobre o índice de consistência do suco...94	
Figura 17- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	95
Figura 18- Efeito do tratamento enzimático de 10 minutos sobre o índice de consistência.....	97
Figura 19- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	98
Figura 20- Efeito do tratamento enzimático de 20 minutos sobre o índice de consistência.....	100

Figura 21- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	101
Figura 22- Efeito do tratamento enzimático de 35 minutos sobre o índice de consistência.....	103
Figura 23- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	104
Figura 24- Efeito da homogeneização sobre o índice de comportamento.....	106
Figura 25- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	107
Figura 26- Efeito do tratamento enzimático de 10 minutos sobre o índice de comportamento.....	109
Figura 27- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	110
Figura 28- Efeito do tratamento enzimático de 20 minutos sobre o índice de comportamento.....	112
Figura 29- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	113
Figura 30- Efeito do tratamento enzimático de 35 minutos sobre o índice de comportamento.....	115
Figura 31- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	116
Figura 32- Efeito da homogeneização sobre a viscosidade aparente.....	118

Figura 33- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	119
Figura 34- Efeito do tratamento enzimático de 10 minutos sobre a viscosidade aparente.....	121
Figura 35- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	122
Figura 36- Efeito do tratamento enzimático de 20 minutos sobre a viscosidade aparente.....	124
Figura 37- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	125
Figura 38- Efeito do tratamento enzimático de 35 minutos sobre a viscosidade aparente.....	127
Figura 39- Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.....	128
Figura 40- Degradação da vitamina C do suco de laranja concentrado congelado com 68°Brix durante um ano de armazenamento a -10°.....	134
Figura 41- Comparação entre o escurecimento ocorrido nos sucos tratados enzimaticamente, o homogeneizado e o suco padrão durante um ano de armazenamento a -10°C.....	139

Figura 42-	Comportamento da energia de ativação para a viscosidade em relação ao aumento da concentração (°Brix) para os sucos tratados enzimaticamente e para o homogeneizado após um ano de armazenamento.....	140
Figura 43-	Comportamento da energia de ativação para a vitamina C em relação ao aumento da concentração (°Brix) para o suco tratado enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos e o homogeneizado.....	141
Figura 44-	Comparação entre o comportamento da energia de ativação da viscosidade e da vitamina C para o suco tratado enzimaticamente por 35 minutos e para o homogeneizado.....	143
Figura 45-	Relação entre a nota sensorial de sabor e o tempo de armazenamento para o suco padrão, os sucos tratados enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos e o homogeneizado na temperatura de -10°C.....	145

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi analisar a cinética dos parâmetros de qualidade do suco de laranja concentrado congelado padrão e dos diferentes tratamentos: tratado enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos com enzima pectinolítica, e homogeneizado. Com a utilização dos tratamentos alternativos, produziu-se suco em diferentes concentrações (65, 66, 67, 68, 69, 70, 71 e 72°Brix) e armazenou-se em cinco temperaturas (-15, -10, -5, 0 e 5°C) durante o período de um ano.

Verificou-se redução significativa da viscosidade do suco de laranja tratado concentrado congelado, sendo que a porcentagem variou com o tratamento aplicado e com o tempo no caso do enzimático. Foi constatado estatisticamente através do coeficiente de correlação que o modelo reológico que melhor se adaptou aos dados do suco padrão e do tratado e foi o de Herschel – Bulkley. A energia de ativação da viscosidade aumentou com a elevação da concentração.

A degradação do ácido ascórbico para os diferentes tempos de tratamento enzimático e para o tratado por homogeneização foi similar quando comparados entre si. Constatou-se que os dados obtidos seguiram uma reação de primeira ordem. A energia de ativação da vitamina C sofreu um decréscimo com a elevação da concentração.

Os tratamentos alternativos possibilitaram alcançar concentrações maiores, sem provocarem problemas de bombeamento na linha de processo e o suco manteve suas qualidades sensoriais.

ABSTRACT

The objective of this work was to compare the behavior of standard concentrated frozen orange juice with that of two different treatments: that treated enzymatically for 10, 20 and 35 minutes with a pectinolytic enzyme, and a homogenized sample. With the use of the alternative treatments, juice was produced at different concentrations (65, 66, 67, 68, 69, 70, 71 and 72°Brix) and stored at five temperatures (-15, -10, -5, 0 and 5°C) for one year.

A significant reduction in the viscosity of the frozen concentrated orange juice non standard was verified, and the percentage varied according to the process applied and the time, in the case of the enzyme treatment. Using the correlation coefficient that the model that better it adapted to the data it was Herschel - Bulkley. The activation energy of the viscosity increased with the elevation of the concentration.

The degradation of the ascorbic acid for the different times of enzymatic treatment and for the homogeneization it was similar when compared to each other. It was verified that the obtained data followed a reaction of first order. The activation energy of the vitamin C suffered a decrease with the elevation of the concentration.

The alternative treatments facilitated to reach high concentrations, without pumping problems in the process line and the juice maintained its sensorial qualities.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil a cada ano, milhares de toneladas de suco cítrico concentrado são estocados e transportados para várias partes do mundo a 65,5 °Brix. O aumento da concentração deste suco para valores maiores em °Brix, pode trazer resultados de substancial economia. Esta é uma das razões pelas quais o Brasil e a Flórida, que são os maiores produtores de suco concentrado, têm demonstrado um grande interesse em aumentar esta concentração para valores maiores que 65,5 °Brix.

O concentrado de laranja com elevado brix oferece uma economia significativa de energia durante a estocagem, transporte e distribuição devido à sua redução de volume, além de um aumento na estabilidade microbiológica. A alta concentração, fornece também uma economia adicional com a utilização de temperaturas maiores de armazenamento.

O suco de laranja concentrado brasileiro é responsável por aproximadamente 80% das exportações mundiais de suco de laranja concentrado congelado. O volume de exportações para os diversos países pode ser observado na tabela 1:

Tabela 1: Exportações de suco de laranja concentrado

MÊS	UNIÃO EUROPÉIA	NAFTA	ÁSIA	MERCOSUL	OUTROS	TOTAL
JUL	78.254	11.364	4.100	249	1.678	95.645
AGO	86.263	28.117	7.658	234	3.192	125.464
SET	25.665	16.479	16.298	320	5.212	63.974
OUT	77.800	10.515	7.483	342	2.116	98.256
NOV	59.507	25.813	4.458	498	1.723	91.999
DEZ	89.797	26.968	5.024	438	1.373	123.600
JAN	45.514	36.309	4.702	600	4.260	91.385
FEV	59.915	18.830	11.939	593	2.097	93.374
MAR	42.283	15.684	19.639	379	4.427	82.412
ABR	62.978	16.355	7.373	374	3.372	90.452
MAI	49.813	28.417	3.714	375	1.323	83.642
JUN	47.649	18.087	20.915	515	3.629	90.795
TOTAL ACUMULADO	725.438	252.938	113.303	4.917	34.402	1.130.998

- SAFRA, SÃO PAULO – 1999/2000 (ANO CIVIL)
- PORTO DE SANTOS (EM TONELADAS)
- FONTE: ABECITRUS, 01/11/2000

A inovação do sistema de transporte e de estocagem dos grandes volumes, tanto nos terminais para a exportação quanto para a importação, viabilizou o transporte em navios transcontinentais agilizando a exportação de suco de laranja.

Atualmente há um grande interesse em se aumentar a eficácia do transporte de suco de laranja concentrado, principalmente para a redução de seu custo, pois há uma tendência na redução do preço do suco no mercado mundial e, para que continue rentável, há a necessidade da redução destes custos, tanto fixos como operacionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Situação Atual

Uma forma de redução dos custos com o transporte, armazenamento, custos de refrigeração (transferência de calor), bombeamento e demais operações que impliquem na movimentação do suco é a redução de seu volume e peso pela retirada de água. A elevação da concentração à níveis superiores à 65 °Brix é viável se ocorrer a redução da viscosidade do suco, o que é possível pela diminuição do tamanho das macromoléculas de substâncias pécicas responsáveis pela elevada viscosidade do produto quando concentrado (CRANDALL et. al., 1985).

Segundo SARAVACOS (1970) a viscosidade é um fator importante durante a concentração de sucos cítricos, especialmente na produção de concentrados com alta densidade, devido à diminuição de eficiência das operações de evaporação, resfriamento e bombeamento quando o produto torna-se altamente viscoso. Quando um suco de laranja está sendo concentrado no evaporador, as altas viscosidades no fim do processamento aumentam consideravelmente o ponto de ebulição do suco, havendo um maior consumo de vapor para a eliminação do resto da água.

Quando um suco de laranja é concentrado e posteriormente congelado, a alta viscosidade reduz a taxa de resfriamento, porque o coeficiente de

transferência de calor convectivo (h) é menor e, conseqüentemente o coeficiente global de transferência de calor (U). Desta forma, mais energia é gasta para se obter a mesma taxa de congelamento, e também deve-se considerar que concentrados de suco de laranja com alta viscosidade não são facilmente reconstituíveis. Também é possível que a viscosidade seja um indicador de estabilidade do concentrado, a qual é um importante fator de qualidade (HERNANDEZ, et. al., 1995).

A alta viscosidade é um problema encontrado na concentração, estocagem e transporte de suco de laranja concentrado a 72 °Brix, quando o nível de polpa é menor que 9% por volume (CRANDALL et al., 1987).

Existem métodos comerciais para reduzir a viscosidade do suco: separar mecanicamente parte da polpa do suco no finisher, reduzir a extração e a pressão do finisher ou tamanho da peneira, centrifugar para remover a polpa fina ou usar enzimas pécticas. Os métodos de separação mecânica tem sido usados em indústrias cítricas para produzir um suco com menos sabor amargo, mas não está adaptado para reduzir a viscosidade. A separação mecânica possui várias vantagens sobre o uso de centrífugas: o custo é menor que 1% do utilizado para centrífugas, o fluxo livre de suco originário do finisher tem menor pressão de extração e o restante do suco do finisher poderá ser misturado com o suco filtrado normalmente, então há um máximo de rendimento. Há uma perda de sólidos do suco quando a polpa é removida por centrifugação. As separações mecânicas do

fluxo do suco para redução da viscosidade não violam os padrões de identidade para suco de laranja (CRANDALL e DAVIS, 1991).

Pesquisas têm mostrado que enzimas pécnicas são efetivas na redução da viscosidade do suco de laranja concentrado (ONOFRE, 1996).

Entretanto, até o presente, a regulamentação federal da identidade padrão não permite o uso de enzimas pécnicas como auxiliar no processo de obtenção do suco cítrico (CRANDALL e DAVIS, 1991). O uso dessas enzimas é estendido para outros sucos de frutas e na polpa lavada de citrus. As vantagens no uso de enzimas pécnicas sobre os outros três métodos, é que o processo poderia usar técnicas padrões de extração e filtração e então tratar todos os sucos com enzimas. Também não implica em perdas de sólidos, apenas mudança de estado.

2.2. Cinética

Segundo CANEDA (1978) a cinética de reação trata do estudo detalhado das velocidades das reações químicas. Sua parte experimental aborda a medida das velocidades de reação em várias temperaturas. A interpretação dos resultados permite a compreensão do mecanismo das reações. As teorias gerais da reatividade química originam-se da combinação dos resultados de grande número de experiências. Do ponto de vista científico, há dois fatores importantes em relação a uma transformação. O primeiro fator é o resultado final da transformação, o segundo é o tempo necessário para esse resultado ser atingido.

De acordo com LAIDLER (1971) o problema da previsão dos produtos de uma reação formados no equilíbrio é tratado na termodinâmica química, que mostra poder a constante de equilíbrio ser determinada a partir de energias livres medidas calorimetricamente. Quando o equilíbrio é atingido rapidamente, os produtos da reação, nos casos simples, podem ser previstos com precisão. No entanto, a termodinâmica nada diz sobre a velocidade com a qual a reação química ocorrerá. Pode-se fazer uma analogia com o caso de uma pedra caindo pela ação da gravidade. O conhecimento de que sua posição final será no solo (um resultado "termodinâmico") não permite fazer deduções em relação à velocidade de queda. O termo cinética foi originalmente usado em relação a "movimento". Assim, a teoria cinética dos gases trata das propriedades dos gases que dependem do movimento das moléculas. Nas reações químicas, não há movimento, mas sim mudanças de concentração. O termo "cinética química", frequentemente abreviado para "cinética", é utilizado para descrever o estudo quantitativo das variações de concentração com o tempo devido às reações químicas. As reações químicas podem ser classificadas em duas amplas categorias, homogêneas e heterogêneas. As primeiras constam de uma única fase e a composição do sistema é uniforme. É o caso das reações que ocorrem em um único solvente, sem a presença de catalisador sólido. É o caso, também, das reações gasosas que não envolvem catalisadores ou radicais livres. Nas reações heterogêneas, a mistura não é uniforme, ocorrendo reação na separação entre as fases, tal acontece quando são utilizados catalisadores sólidos. O significado

preciso do termo velocidade da reação não é evidente por si mesmo. Poderia ser definido simplesmente como a massa de produto formado em um determinado tempo, em condições determinadas. Essa interpretação é sujeita, porém, a duas objeções:

- a) a concentração dos reagentes varia com o andamento da reação, o que impede que as condições permaneçam invariáveis;
- b) a quantidade de produto formada depende da quantidade inicial dos reagentes, bem como das suas concentrações e reatividades químicas.

Devido a isso, define-se a velocidade de reação como a diminuição da concentração de um dos reagentes na unidade de tempo. As concentrações são normalmente expressas em mol por litro (mol.l^{-1}), e o tempo em minutos (min) ou segundos (s) (LAIDLER, 1971).

Representando-se por "x" a concentração do reagente A medida no tempo t, define-se a velocidade como:

$$\text{Velocidade} = - dx / dt \quad (1)$$

O sinal menos é devido ao fato da concentração do reagente diminuir em função do tempo. A velocidade de reação pode também ser definida em função do

produto da reação. Representando por “a” a concentração inicial de A e por “x” a concentração do produto no tempo t, obtemos:

$$\text{Velocidade} = dx / dt \quad (2)$$

$$\text{Velocidade} = -d(a-x) / dt \quad (3)$$

Na eq. 2 o sinal é positivo porque a concentração dos produtos aumenta com o tempo.

Segundo BENSON (1960) a constante de velocidade (k) mede a velocidade de uma reação em condições bem especificadas. Pode ser definida como a variação da concentração de um reagente ou produto na unidade de tempo, em uma reação na qual todos os reagentes encontram-se em concentração unitária. Essa definição é útil, pois confere à constante de velocidade um certo sentido físico.

Com esta definição a constante de velocidade não pode ser sempre usada quantitativamente porque:

- a) geralmente as reações químicas não são executadas com todos os reagentes que possuem concentração de um mol por litro; de fato, muitos reagentes não são solúveis até esse ponto;

- b) mesmo que as concentrações iniciais fossem unitárias, elas se alterariam com o andamento da reação. A definição, portanto, só será válida quando a extensão da reação na unidade de tempo for pequena.

Em temperatura constante, a velocidade da reação depende das concentrações dos reagentes, apesar de nem sempre ser diretamente proporcional às mesmas, como exigida pela lei da ação das massas.

Para uma dada reação e em uma dada temperatura, o valor de k é constante, representando uma medida conveniente da reatividade química. Convém notar que k cresce rapidamente com a temperatura, de modo que equações como a (4) só são válidas quando a temperatura é mantida constante.

$$Dx / dt = k \cdot f(a,b,c,\dots) \quad (4)$$

O termo "ordem" é utilizado em matemática na classificação das equações diferenciais. As leis de velocidade apresentadas na tabela 2 são equações diferenciais. Em cinética química, tais equações são classificadas de acordo com a ordem da reação (LAIDLER, 1971).

Tabela 2 : Leis de velocidade típicas

Lei de velocidade	Ordem
$dx / dt = k(a-x)^0 = k$	0 (5)
$dx / dt = k(a-x)$	1 (6)
$dx / dt = k(a-x)^2$	2 (7)
$dx / dt = k(a-x).(b-x)$	2 (8)
$dx / dt = k(a-x).(b-x)^2$	3 (9)

Fonte: LAIDLER, 1971

A ordem da reação é habitualmente um número inteiro pequeno, podendo, em casos especiais, ser ou não um número fracionário. Define-se a ordem da reação como a soma dos expoentes de concentração que comparecem na forma diferencial da lei de velocidade (LAIDLER, 1971). Assim, uma reação cuja lei de velocidade seja (6) é de 1ª ordem, pois o termo de concentração é elevado à potência um. As equações (7) e (8) são de segunda ordem e a (9) é de terceira ordem. A equação (5) pode ser escrita como $dx / dt = k(a-x)^0$, sendo, portanto de

ordem zero, pois uma potência de expoente zero é igual à unidade. A tabela 2 mostra as leis de velocidade e suas ordens correspondentes. É conveniente salientar que a ordem de reação é uma grandeza experimental, que pode ser medida experimentalmente sem conhecimento prévio do mecanismo da reação. De fato, a ordem é determinada procurando a lei de velocidade que melhor se assenta aos dados experimentais. A ordem não pode ser determinada pela observação da equação química correspondente à reação.

Reações de primeira ordem

Segundo JOHNSON, et. al. (1954) tais reações são comuns, sendo observadas frequentemente em soluções nas quais o solvente é um dos reagentes. Várias reações gasosas, bem como processos radioativos, obedecem à lei de velocidade de primeira ordem.

$$dx / dt = k(a-x) \quad (10)$$

ou

$$dx / (a-x) = k \cdot dt \quad (11)$$

As reações de primeira ordem apresentam uma propriedade importante: a meia – vida não depende da concentração inicial. Em outras palavras, se uma reação obedecer à equação de primeira ordem, o tempo necessário para ocorrer

50% da reação não mudará se as concentrações iniciais forem alteradas. Isso significa que, para processos descontínuos, o tempo não pode ser diminuído, aumentando-se a concentração dos reagentes (VITALI, et al., 1991).

ALVORADO e VITERI (1989) comprovaram que em suco de frutas cítricas a degradação aeróbica do ácido ascórbico segue uma reação de primeira ordem.

Para reações de primeira ordem, a meia-vida é relacionada à constante de velocidade através da equação (12), independente da concentração inicial. O conceito de meia-vida é mais fácil de visualizar que a constante de velocidade.

$$T_{1/2} = \ln 2 / k = 0,6932 / k \quad (12)$$

Segundo VITALI et al. (1991), em alimentos “in natura” é muito comum se verificar com o tempo, uma série de reações de deterioração que geralmente limitam muito a sua vida útil. Por isso, desde épocas muito remotas, o homem, instintivamente, descobriu certas técnicas de preservação de alimentos que possibilitavam uma vida mais longa, destes. Entretanto, foi praticamente no século XIX, após o trabalho de Nicholas Appert, que o processamento de alimentos visando a sua preservação tornou-se uma realidade. Até certo ponto do desenvolvimento da tecnologia de enlatamento de alimentos, havia uma

preocupação quase que exclusiva com o fato de se evitar o desenvolvimento de microorganismos e, para isso, utilizava-se indiscriminadamente o tratamento térmico. Mais tarde atentou-se para o fato de que todo o alimento processado termicamente, além da redução da carga microbiana, também poderia sofrer inúmeras outras reações químicas ou bioquímicas que, não raro, eram de fundamental importância para sua qualidade. Além disso, também os alimentos “in natura” estavam expostos a certos tipos de reações químicas e bioquímicas importantes para sua qualidade final. Essas reações dependiam de uma série de fatores, tais como: temperatura, concentração de reagentes, umidade relativa, presença de catalisadores ou inibidores, etc. Assim, um levantamento de como estes fatores influíam nas velocidades dessas reações, bem como na qualidade final dos alimentos fez-se necessário e, desde então, os pesquisadores têm trabalhado na determinação destes dados.

Segundo RASSIS e SAGUY (1995), o suco de laranja concentrado processado comercialmente em três temperaturas (84, 87 e 90°C, por 72 segundos) e armazenado por sete semanas a 32°C e quinze semanas a 22°C, não apresentaram escurecimento não enzimático, as concentrações de ácido ascórbico, sacarose, frutose e furfural também não se alteraram devido ao tratamento térmico, e que os fatores que afetaram a concentração de vitamina C e o escurecimento não enzimático foram tempo e temperatura de armazenamento.

Contudo, todos os dados até hoje levantados teriam utilidade limitada se com eles, não houvesse o desenvolvimento de uma ciência que permitisse comparações quantitativas entre as diferentes reações observadas nos alimentos. Esta ciência é a cinética, a qual identifica os principais parâmetros que afetam a velocidade de uma reação e estabelece relações quantitativas entre causa e efeito, permitindo, assim, a realização de comparações VITALI et al. (1991).

2.2.1 Efeito da temperatura e suas formas de representação

Segundo VITALI et al. (1991) o efeito da temperatura sobre as transformações em alimentos é, sem dúvida, dos mais importantes quando se deseja manter a qualidade do produto, pois a temperatura influi diretamente na velocidade das reações das propriedades organolépticas dos produtos. O conhecimento quantitativo do efeito da temperatura sobre a velocidade de deterioração dos alimentos é muito importante na sua comercialização, pois permite:

- Lançar produtos com base em ensaios acelerados de vida-de-prateleira, quando se tem experiência com o produto;
- Lançar produtos em áreas geográficas onde as temperaturas sejam significativamente diferentes em que se tem experiência;
- Estabelecer política de "rotação" do produto no verão e inverno;

- Armazenar "estoques-pulmão" em temperaturas mais baixas do que a da comercialização, para lançamento em eventos especiais.

Geralmente, a velocidade das transformações em alimentos aumenta com o aumento da temperatura; contudo, conforme a faixa de temperatura estudada, os mecanismos ou mesmo o tipo de transformação podem mudar completamente (RASSIS e SAGUY, 1995).

ALVORADO e VITARI (1989) verificaram que a velocidade de degradação do ácido ascórbico no suco de laranja fresco aumenta com o aumento da temperatura, isto foi indicado pela constante da velocidade da reação, a qual apresentou elevações em temperaturas mais altas.

LEE e CHEN (1998) constataram que durante dezenove semanas de armazenamento o conteúdo de vitamina C diminuiu 45,8% na temperatura de 24°C, enquanto que a mesma amostra armazenada à 14°C perdeu 13,2% e à 4°C a perda limitou-se a 2,7%.

MARCY et al. (1984) relatou que a destruição da vitamina C depois da etapa de pasteurização do processo de concentração do suco é atribuída à temperatura e tempo de armazenamento.

2.3 Efeito das substâncias pécticas

Segundo ROUSE (1953) a pectina está presente em pequenas quantidades em relação a outras substâncias que ocorrem nas paredes celulares, as pectinas são comuns a todas estas paredes e também estão presentes nas camadas intercelulares. Constituem cerca de 1 a 4% dos polissacarídeos das paredes celulares, embora sejam mais abundantes em tecidos especializados de determinadas plantas; assim, a casca de frutas cítricas contém 30% de pectina, a polpa de maçã 15% e a casca da cebola de 11 a 12%. Os termos utilizados para esse grupo de substâncias são pectina, substâncias pécticas, ácido péctico e ácido pectínico.

PILNIK e ROMBOOTS (1981) relataram que como grupos de substâncias, as pectinas são bioquimicamente menos definidas que outros polissacarídeos, mas em geral, são menores, com pesos moleculares situados entre 60000 e 90000. A molécula matriz é um polímero do ácido 1-4 beta D-galacturônico. Muitas são heteropolissacarídeos, contendo principalmente ácido D-galacturônico, D-galactose, L-arabinose, D-xilose, L-ramnose e L-fucose. Mais comumente, o polímero básico de ácido galacturônico é modificado para incluir entre 10 e 25% de resíduos neutros de açúcares como unidades singulares ou cadeias laterais longas, enquanto entre 3 a 11% dos resíduos de ácidos urônicos têm substituições metílicas. A pectina da maçã possui substituições metílicas da ordem de 6 a 9%; a

de frutas cítricas de 7 a 10% em contraste com a pectina do morango, onde as substituições metílicas são da ordem de 0,2%.

De acordo com CRUESS (1973) duas propriedades das pectinas devem receber atenção: a capacidade de formação de gel e a atração iônica. A capacidade de formação de gel depende, em primeiro lugar, da estrutura que forma o ácido poligalacturônico. Os ésteres metílicos dos ácidos urônicos são um dos fatores mais importantes para a geleificação das pectinas. Os resíduos de ácidos urônicos não esterificados no polímero mantêm as suas moléculas afastadas, prejudicando a formação de gel, embora essa repulsão possa ser vencida com íons cálcio. As substâncias pécticas, de modo geral, atuam como trocadores catiônicos e esta propriedade está relacionada com a quantidade de resíduos de ácidos urônicos livres.

A presença de sólidos suspensos, tais como polpa e pectina, tendem a aumentar a viscosidade do suco e também tende a diminuir a energia de ativação (HERNADEZ, E., 1995).

ROUSE et al. (1974), MIZRAHI e FIRSTENBERG (1975) mostram que o índice de pectina em suco de laranja concentrado é relativamente baixo, geralmente menor que 1%. No entanto, apesar dessa quantidade reduzida, ele desempenha papel fundamental no comportamento reológico, aumentando a viscosidade e introduzindo comportamento não - Newtoniano.

Pectina em presença de ácidos e alta concentração de açúcares tende a formar géis. Como em suco de laranja, estes três componentes não se encontram em proporção ideal para geleificação, este fenômeno não ocorre. Essa combinação é no entanto, suficiente para colaborar com um significativo aumento da viscosidade do soro (EZELL, 1959).

O suco de laranja concentrado possui comportamento reológico não - Newtoniano, como resultado da interação complexa entre açúcares solúveis, substâncias pécticas coloidais e sólidos suspensos ou polpa (EZELL, 1959; SARAVACOS et al., 1967).

2.4 Enzimas Pécticas

Segundo WHITAKER (1984) enzimas pécticas, frequentemente chamadas de "pectinases," são uma mistura de enzimas que atuam nas substâncias pécticas, plantas de polissacarídeos que mantêm a integridade da parede celular ou lamela média. No mínimo 75% dos monômeros de ácido d-galacturônico são esterificados com metanol ou com ramnogalacturonas, galacturonas, galactanas, arabinogalactanas e arabianas. A presença de substâncias pécticas durante o processamento de frutas e sucos pode levar a sérios problemas técnicos. Misturas de enzimas pécticas fúngicas são usadas em aplicações comerciais para remover substâncias pécticas, tipicamente servem como ajuda no processamento de extração e clarificação de suco. Várias grupos de enzimas estão presentes em uma preparação industrial, principalmente pectinase, pectase, e pectinaliase,

agem em uma específica parede celular de polissacarídeos presentes no alimento. Pectinases, também chamadas de poligalacturonases, degradam ácido poligalacturônico em outros polímeros compostos de ácidos d-galacturônicos para oligossacarídeos solúveis. Pectinases são endoenzimas que são capazes de quebrar ligações interiores e preferem pectinas de baixa metoxilação ou pectinas completamente desesterificadas, nomeadas de pectato. Pectases, também chamadas de pectina metil-esterase ou pectinaesterase, remove metanol do grupo carboxil esterificado e converte pectinas para pectinas de baixa metoxilação e eventualmente para pectato completamente desesterificado. Pectinálise são endoenzimas que casualmente quebram ligações glicosídicas próximas de um grupo metil, e prefere pectinas de alta metoxilação. Preparações comerciais de enzimas pecticas podem conter pectinases, pectases, e pectinálise, bem como outros polissacarídeos que podem agir em substâncias pecticas. Por exemplo, uma fonte comercial comum de enzimas pecticas tal como *Aspergillus niger* pode apresentar atividades muitas das quais podem atuar na degradação das substâncias da parede celular como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3: Enzimas produzidas por *Aspergillus niger* que hidrolisam polímeros

Substrato	Enzimas
Arabiana	α -l- arabinofuranosidase
Celulose	C ₁ - , C _x - celulases
Dextrana	Dextranase
DNA, RNA	Deoxiribonuclease, ribonuclease
β - Glucana	β -glucanase
Hemicelulose	Hemicelulasess
Inulina	Inuliasse
Manannas	β -mannanase
Substâncias pécticas	Pectina metilesterase, pectato liase, poligalacturonase
Proteínas	Proteases
Amido	α -amilase, glucoamilase
Xilana	Xilanase

Fonte: WHITAKER, 1984.

2.5 Processamento de frutas e sucos

Processadores de frutas e sucos tem utilizado enzimas pécticas fúngicas para facilitar o processamento de material cru e para melhorar as propriedades do produto final. A produção de uma variedade de sucos clarificados e sucos com turbidez depende do tratamento enzimático (WHITAKER, 1984).

Segundo LINHARDT et. al. (1986) sucos extraídos de frutas podem conter sólidos compostos principalmente de substâncias pécticas. Este material pode constituir de 5 a 10% de peso fresco da fruta e pode afetar a aparência do suco. As substâncias pécticas podem dificultar mais adiante o processamento ou dar características desagradáveis no produto alimentício acabado. Nos Estados Unidos e outros países, misturas de enzimas pécticas originárias de *Aspergillus niger* ou outro fungo, comumente são usadas no processamento do suco de maçã e de uva para reduzir a turbidez formada pela suspensão coloidal da polpa, para aumentar o processo de filtração do suco, e para prevenir geleificação da pectina em sucos concentrados. Quando adicionadas aos sucos, as enzimas pécticas hidrolisam parcialmente a pectina solúvel em partículas menores, as quais podem então flocular e serem removidas facilmente.

O suco padrão possui sua identidade conforme a seguinte legislação: “O suco de laranja concentrado é o suco de laranja parcialmente desidratado, através de processo tecnológico adequado, apresentando concentração mínima equivalente a 21°Brix em sólidos naturais da fruta” (fonte: Ministério da Agricultura,

do Abastecimento e Reforma Agrária). No caso do suco de laranja concentrado congelado com ° Brix mais elevado que o padrão (acima de 65°Brix), é necessário hidrolisar a pectina sem que ocorra a perda total da turbidez do suco, pois no caso de suco de laranja existe uma turbidez desejável que deve ser mantida (ONOFRE1996).

Um processo não enzimático que envolve neutralização de cargas eletrostáticas na degradação parcial de partículas também representa uma parte a remoção da pectina. Despectinização de polpa não somente melhora a clarificação de sucos, tais como, maçã e uva, como também reduz a viscosidade de sucos como manga e laranja. O tratamento enzimático pode aumentar a eficiência da pressão e extração do suco, e também melhorar o flavor e a cor, especialmente durante operações contínuas de pressão (WHITAKER, 1984).

Muitas frutas não – cítricas são processadas com o auxílio de pectinases. Essas frutas incluem groselhas, cerejas, framboesa, morangos, e bananas. O tipo, variedade e maturidade da fruta pode determinar o conteúdo de substâncias pécnicas, a relação entre solúveis para material insolúvel, e, assim, as variáveis importantes no processo de extração para o suco. Esses fatores também influenciam a natureza do tratamento enzimático e a etapa do processo é importante. A concentração, temperatura, e tempo de reação devem ser ajustados de acordo com a resposta dessas variáveis (NAGODAWITHANA e REED, 1966).

Tratamento com pectinases pode beneficiar o processamento de frutas cítricas de várias maneiras. Como tratamento, pode melhorar a estabilidade da turbidez, uma característica desejável em muitos sucos cítricos (PILNIK, 1981; WHITAKER, 1984). Pectinase injetada em frutas cítricas dissolve o albedo e solta as peles, de acordo com estudos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. As peles podem ser mais facilmente removidas por máquinas. Além do que, óleos cítricos, tal como óleo de limão pode ser extraído com a ajuda de enzimas pécticas. Enzimas pécticas são úteis nessas aplicações, desde que destruam propriedades de emulsão da pectina, a qual dificulta a retirada do óleo da pele de frutas cítricas (NAGODAWITHANA e REED, 1966).

2.6 Ácido ascórbico

O ácido ascórbico, vitamina C, é uma das mais importantes vitaminas encontradas nos sucos cítricos, incluindo o suco de laranja. Testes para determinar níveis de vitamina C em diferentes formas de suco de laranja vem sendo estudado. Devido as referências disponíveis serem limitadas sobre níveis de vitamina C em sucos cítricos e sua degradação com o tempo de armazenamento há uma tendência a pesquisas para essa área (SHAW e MOSHONAS, 1991; ALVORADO e VITARI 1989; LEE e CHEN 1998; MARCY et al. 1984).

O teor de vitamina C de um produto é influenciado por uma variedade de fatores como maturidade, tratos culturais, condições de plantio e manuseio antes e

pós colheita, e estocagem, que podem ser controlados pelo emprego de tecnologia adequada. Atualmente, grande parte dos alimentos consumidos é, de algum modo, processada, trazendo, ao lado dos efeitos benéficos, como melhora de características organolépticas e destruição de componentes indesejáveis, diminuição do conteúdo vitamínico dos alimentos. Normalmente, condições de processamento cuidadosas, que conduzem à produção de alimentos com atributos organolépticos satisfatórios, também são razoavelmente eficientes na preservação da vitamina. A vitamina C é uns dos nutrientes mais sensíveis à destruição quando submetido a condições adversas, assim, alterações em seu teor podem ser tomadas como indicadores de mudanças gerais de qualidade (BENASSI, 1990).

A vitamina C pode ser facilmente oxidada, sendo a intensidade do processo dependente de fatores como luz, temperatura, presença de enzimas oxidantes ou catalizadores metálicos. Em soluções aquosas com pH menor que 7,6, o ácido ascórbico não se oxida na ausência de ar, a não ser que substâncias catalizadoras dessa reação estejam presentes. Na presença de ar ou de um catalizador eficiente, é facilmente oxidado a ácido dehidroascórbico. Abaixo de pH 4,0, o ácido dehidroascórbico é razoavelmente estável. No entanto, acima desse pH, torna-se inativo (JOHNSON, 1979). O ácido ascórbico, quando em condições desfavoráveis como as anteriormente descritas, oxida-se a ácido dehidroascórbico, que é convertido a ácido 2,3 dicetogulônico e, então, a produtos de degradação de pesos moleculares mais baixos. O suco de laranja concentrado congelado tem alto nível de vitamina C quando comparado com outros produtos comerciais de laranja

e o suco de “grapefruit”. Além do que, de acordo com a Sociedade Americana de Química, fornece o requerimento diário da vitamina. Frequentemente pesquisas encontram que sucos de laranja concentrado congelado tem níveis de vitamina C mais elevados no suco reconstituído que os sucos frescos ou não concentrado. Isto é provavelmente devido ao fato de que a vitamina C degrada com o tempo em sucos frescos e não concentrados, mas não degrada tanto em suco concentrado congelado devido estar congelado até a reconstituição. Se compararmos um suco não concentrado estocado por três semanas com um suco reconstituído na hora, certamente deveríamos ter no concentrado reconstituído um nível maior de vitamina C. Também outra coisa a se considerar é se o suco concentrado é reconstituído no mesmo °Brix do não concentrado, pois caso contrário os componentes do reconstituído não podem ser comparados. Outra consideração é que o conteúdo de vitamina C muda com a estação e com a variedade.

De acordo com NAGY e SMOOT (1977), a temperatura e tempo de armazenamento afetam a porcentagem de vitamina C de laranjas e suco de laranja. Eles também encontraram que em tambores de suco de laranja, a vitamina C diminui devido a oxidação pelo resíduo da camada de ar armazenada dentro do tambores durante o processamento. A perda é mais rápida durante as primeiras duas semanas e foi mais evidente em temperaturas de armazenamento mais elevadas. Portanto, o suco de laranja deve ser mantido frio para prevenir a degradação da vitamina C, a qual é acelerada em temperaturas de armazenamento elevadas. Em suas pesquisas eles observaram que o nível de

vitamina C depende de seis principais fatores: 1. Condições climáticas da produção; 2. Estado de maturidade da fruta e posição da árvore; 3. Espécie e variedade da fruta; 4. Parâmetros usados no processamento; 5. Tipo de tambor; 6. Manuzeio e armazenamento.

LABUZA (1982) verificou que a deterioração dos componentes ocorre na seguinte ordem: sabor, cor, textura e posteriormente as perdas nutritivas.

2.7 Tratamento enzimático

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

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

O tratamento enzimático baseia-se na utilização de um preparado adequado de enzimas pectinolíticas capazes de proporcionar uma hidrólise da pectina, formando produtos sem as propriedades coloidais quando associados com a pectina. Esta perda nas propriedades coloidais facilita a rápida sedimentação das

partículas que promovem a turbidez. No suco de laranja concentrado congelado é necessário manter a estabilidade da turbidez e também é importante controlar o tempo de ação da enzima, para evitar a clarificação do suco. O tratamento enzimático é potencialmente econômico, já que não necessita de equipamentos especiais, resistentes ao calor, e pressão ou corrosão (ONOFRE, 1996).

CRANDALL et al. (1990) compararam o suco natural (12°Brix) com baixo teor de polpa (2%) e suco natural (12°Brix) com baixo teor de polpa tratado enzimaticamente. Trataram o suco natural de laranja centrifugado a 2% de polpa com 150 ppm de pectinase por 2 horas à 19°C antes da concentração, depois concentraram até 65°Brix. Verificaram uma redução de 23% na viscosidade do suco tratado enzimaticamente quando comparada com um suco sem tratamento.

Em outro estudo, CRANDALL et al. (1986) trataram suco fresco de laranja Valência com 0, 70 e 350 ppm de enzimas pécticas e estocaram a -7, -1, 7 e 13°C, durante 6 meses. O tratamento com 70 ppm de enzima foi bem sucedido, reduzindo a viscosidade aparente por volta de 25%. A amostra tratada com 70 ppm de enzima, depois de 6 meses de armazenagem em todas as quatro temperaturas, apresentou turbidez desejável em suco de laranja, permaneceu com nível de furfural significante, e em -1°C, níveis de vitamina C acima de 32 mg/100ml. Não foram verificadas alterações no sabor depois de 6 meses de estocagem a -7°C entre a amostra controle e a amostra tratada com 70 ppm de enzima. A qualidade do suco de laranja concentrado e armazenado sob

temperaturas de refrigeração foram suficiente para constatar uma economia de 17% na estocagem e 30% na refrigeração.

BRADDOCK (1981) realizou comparações entre o suco natural tratado com pectinases e posteriormente concentrados à 60°Brix, com a amostra controle que não sofreu tratamento enzimático. Verificou pequena ou nenhuma mudança através dos testes que determinam a qualidade do suco: °Brix, acidez, ratio (Brix / acidez), pH, polpa, cor, atividade da pectinesterase, % óleo, vitamina C, turbidez desejável e hesperidina. Um significativo decréscimo na viscosidade do suco concentrado, resultou de um tratamento de 1 hora a 25°C no suco natural com 500 ppm de pectinases. O concentrado tratado com enzimas pectinolíticas continha 33% mais ácido galacturônico livre que a amostra padrão; entretanto este ácido estava somente em 1,2% dos ácidos totais do suco. Concentrações de frutose, glucose e sacarose foram similares no suco tratado e no não tratado. O suco tratado com enzima e subsequentemente pasteurizado, apresentou uma perda muito leve de turbidez com o acréscimo no tempo da reação enzimática.

2.8 Homogeneização

Conforme o manual do equipamento da marca TREU, basicamente o homogeneizador é uma bomba de pistões de alta pressão, provida de uma válvula de estrangulamento, denominada válvula de homogeneização, o produto entra por um furo na sede da válvula, encontrando reação de um êmbolo (limitador), apertado por uma mola (acionamento manual) ou pistão hidráulico (H. V. A.), contra uma sede. Pela pressão, este êmbolo recua uma fração de milímetro e o produto passa por esta folga com velocidade bastante alta, até 300m/s, chocando-se contra um anel de impacto (colar). Devido a este impacto, as partículas sólidas e líquidas suspensas no produto, se “quebram” em partículas muito pequenas, basicamente entre 0,0001 e 0,010 mm, conforme as condições de operação. Isto é a homogeneização. O processo se inicia com o bombeamento do produto a ser processado até a admissão do homogeneizador. Este bombeamento deverá prover o sistema de uma vazão no mínimo 15% acima da vazão nominal do homogeneizador, garantindo assim que o cabeçote se mantenha inundado e com uma pressão de no mínimo 1,0 bar, dependendo do produto processado. No caso de leite é recomendável uma pressão na alimentação entre 1,5 e 2,0 bar, garantindo com isto o fluxo de produto. O produto ao chegar a conexão de admissão é então sugado pelo movimento de retrocesso dos pistões (sucção) para a câmara intermediária onde com o avanço dos pistões (compressão) é forçado até a câmara de descarga, encontrando aí a válvula de homogeneização, sendo então pressurizado contra o êmbolo (limitador) desta válvula. Neste

momento o limitador recua, permitindo a passagem do produto que se choca contra o anel de impacto, ocorrendo então a homogeneização. Saindo desta 1ª válvula, passa então pela 2ª válvula, quando existe, onde são desfeitos os grumos que tenham se formado durante o percurso, complementando a operação de homogeneização. Saindo da 2ª válvula o produto pode ser embalado e armazenado ou conduzido a fase seguinte do processo. Em resumo, esta operação é realizada pelo movimento alternativo dos pistões, ou seja, pelo movimento vai-vem, que aciona as válvulas de admissão e descarga, fechando e abrindo estas válvulas em suas fases correspondentes. Por exemplo, quando o pistão recua, esta fase é a fase de sucção, onde ocorre então o fechamento da válvula de descarga e abertura da válvula de sucção, processando-se a sucção do produto até a câmara intermediária. No avanço do pistão, esta é a fase de descarga, ocorre o fechamento da válvula de sucção e abertura da válvula de descarga quando então o produto é forçado para a câmara de descarga, encontrando a reação do êmbolo da válvula de homogeneização sendo então pressurizado, procedendo-se a homogeneização.

Tradicionalmente, homogeneizadores de alta pressão têm sido utilizados no tratamento do leite e derivados (GRANDI e TEIXEIRA, 1986).

Segundo CRANDALL, et. al. (1991) são necessários 210 bar de pressão para que ocorra uma redução de em média 19% da viscosidade do suco de laranja concentrado.

Sucos e néctares são produtos importantes preparados de polpa de frutas. Várias características da qualidade destes produtos, consistência, viscosidade, homogeneidade, separação da polpa e aparência são afetadas pelo tamanho das partículas da polpa. O tamanho das partículas da polpa é controlado pelo tamanho da malha da peneira usada no finisher (JAGTIANI et al., 1988).

A homogeneização é conhecida por alterar as características do produto (PRENTICE, 1984).

A homogeneização não somente altera as características físicas como também as propriedades organolépticas dos néctares (ASKAR e TREPTOW, 1992).

No caso de purê de abricó, a homogeneização é apresentada para alterar a tixotropia do produto e aumentar o valor de K (DURAN e COSTALL, 1985), considerando que causa uma redução significativa na viscosidade do suco de laranja concentrado (CRANDALL e DAVIS, 1991; VITALI e RAO, 1984).

WHITTENBERGER e NUTTING (1957) em estudos do suco de tomate apresentaram que a quantidade e características dos sólidos insolúveis, no qual a parede celular é um componente predominante, foram importantes na determinação de consistência do suco. Entre os fatores que influenciam na quantidade de sólidos insolúveis no produto final estão o tamanho da peneira do extrator e do finisher. O procedimento de ruptura é muito importante. Muitos

pesquisadores mostraram que a melhor consistência se obteve quando usaram peneiras de tamanho grande (KIMBALL e KERTESZ, 1952; SMIT e NORTJE, 1958; TWIGG, 1959).

O tamanho e a forma da partícula podem ser afetados pela homogeneização. A homogeneização é apresentada para melhorar grandemente a consistência por converter partículas esféricas para partículas alongadas e pela redução no tamanho da partícula também por aumentar a área total da superfície de materiais suspensos (LUH et al., 1954; WHITTENBERGER e NUTTING, 1957). A homogeneização é utilizada como um fator que impede a separação (LEONARD, 1971).

KIMBALL e KERTESZ (1952), determinaram que a taxa de sedimentação foi afetada pelo tamanho da partícula nos produtos de tomate não homogeneizado, e verificaram que embora partículas grandes sedimentassem mais rapidamente que as pequenas, foram as frações de tamanho médio que sedimentaram mais vagarosamente que as partículas maiores ou menores. Assim, não só o tamanho da partícula é importante, mas também, a natureza da partícula.

Entre outros fatores que contribuem para a consistência, está a origem da polpa. HARPER e SAHRIGI (1965) estudaram o comportamento da viscosidade de concentrados de tomate. Eles relataram que a viscosidade aparente para concentrados feitos pela evaporação direta foi muito mais elevada que para

concentrados reconstituídos feitos de uma mistura de sólidos insolúveis e soro concentrado.

As qualidades particulares do fluxo do suco de laranja concentrado são úteis em aplicações sensoriais, tecnológicas e de engenharia (ONOFRE, 1996). Uma grande porção do suco de laranja concentrado no Mundo é produzido no Brasil e contém 1 a 8% de polpa (medido a 12°Brix) enquanto que os sucos de laranja concentrados de outras partes do mundo contém 10%. Uma vez que a maioria de suco de laranja concentrado com baixa polpa é exportado para os Estados Unidos, e outros países, estas qualidades particulares do fluxo são muito interessantes.

Estudos apontam um entendimento da contribuição dos diferentes constituintes no comportamento de alimentos fluidos, os quais, são importantes para controlar as propriedades reológicas assim como simulá-las. MIZRAHI e BERK, 1972; MIZRAHI e FIRSTENBERG, 1975; apontaram importantes regras para o comportamento de soro e polpa. O modelo de MIZRAHI E BERK foi desenvolvido para descrever o comportamento do suco de laranja concentrado com alto teor de polpa das amostras feitas de laranjas Shamuti.

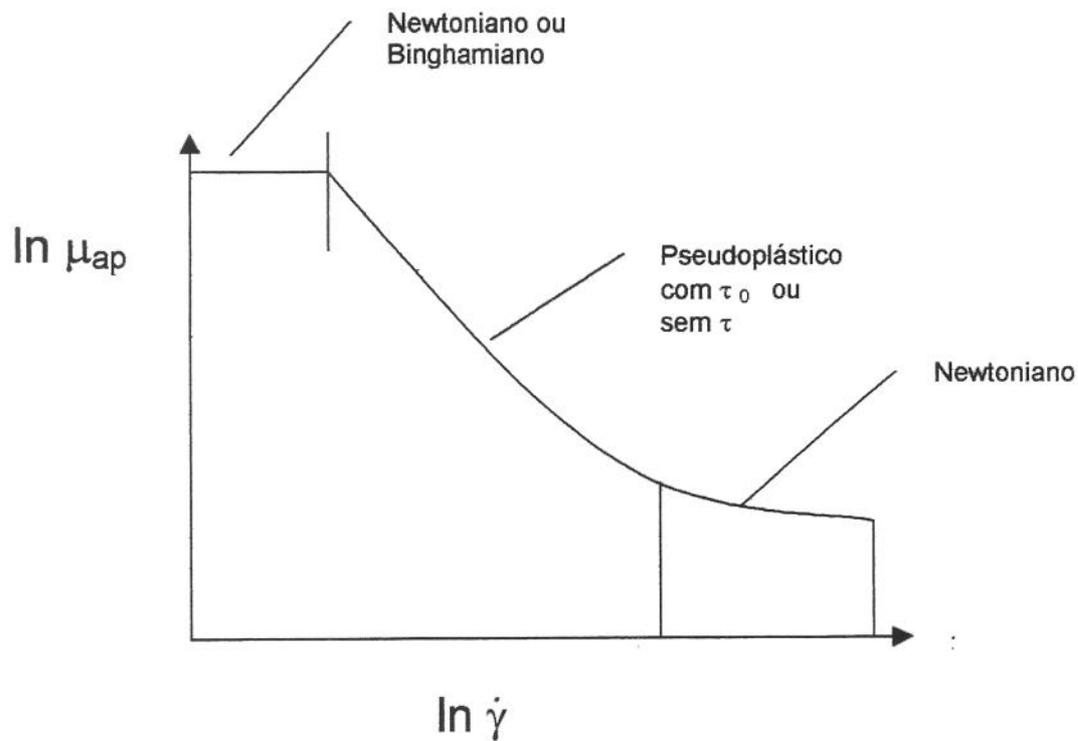
2.9 Tratamentos alternativos (tratamento enzimático e homogeneização) frente ao processo tradicional.

O processo tradicional de suco de laranja concentrado congelado, tem como principal objetivo concentrar o suco até 65°Brix para que este possa manter suas qualidades sensoriais e não ocorrer a geleificação (ONOFRE, 1996). Os tratamentos alternativos, tanto o enzimático quanto a homogeneização têm como enfoque principal a redução da viscosidade para que se possa atingir maiores concentrações sem geleificação e diminuindo os gastos energéticos (ONOFRE et al., 2000).

2.10. Reologia

O suco de laranja concentrado (acima de 50°Brix) seja ele tratado enzimaticamente com enzimas, mecanicamente com homogeneizadores ou processado convencionalmente apresenta um típico comportamento reológico misturado, como verifica-se na figura 1 à seguir:

Figura 1: Apresentação das curvas características do fluido (Fonte: TELIS – ROMERO et al., 1998):



onde: μ_{ap} = viscosidade aparente do fluido - Pa.s

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação do fluido - s^{-1}

τ = tensão de cisalhamento - Pa

τ_0 = tensão inicial de cisalhamento - Pa

2.10.1 Comportamento reológico dos fluidos

Do ponto de vista reológico, os fluidos são classificados em duas categorias. Existem aqueles que obedecem à bem definida lei de Newton para viscosidade, isto é tais que a relação entre a tensão de cisalhamento e gradiente de velocidade é constante, para dadas condições de temperatura e pressão, são denominados Newtonianos. São geralmente fluidos simples: água, óleos, solventes orgânicos e soluções de substâncias de baixa massa molecular, como glicose, sacarose, etc. Todos os gases se enquadram nessa categoria. Os fluidos que exibem desvio dessa lei, ou seja, quando a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade é não constante, são denominados não - Newtonianos. Para efeito de estudo, os fluidos não - Newtonianos são classificados em categorias, de acordo com o desvio que apresentam à lei de Newton as quais são apresentadas a seguir (ONOFRE, 1996):

a) Fluidos pseudoplásticos

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

Essa classe é representada por produtos como polpas e sucos altamente concentrados de frutas (CHARM, 1960; HOLDSWORTH, 1971; VITALI et al., 1974, VITALI, 1983), soluções de pectina (SARAVACOS e MOYER, 1967). Segundo HOLDSWORTH (1971), esse comportamento é explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade. Essas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo a resistência ao escoamento. Esses fluidos tendem a um comportamento Newtoniano a grandes gradientes de velocidade, devido ao total alinhamento molecular. Também em baixos gradientes de velocidade tendem ao comportamento Newtoniano devido a completa distribuição ao acaso na orientação das partículas.

b) Fluidos dilatantes

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

c) Fluidos de Bingham

Os fluidos de Bingham são fluidos independentes do tempo, que apresentam tensão residual, a partir da qual o fluido apresenta um comportamento

linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. São geralmente soluções concentradas de polímeros, conforme VAN WAZER et al. (1963) e dispersões concentradas de proteínas segundo MENJIVAR e RHA (1980).

d) Fluidos pseudoplásticos com tensão residual

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

e) Fluidos dilatantes com tensão residual

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

f) Fluidos tixotrópicos

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

Se a curva reológica de fluidos desse grupo for obtida através de um único experimento, no qual a taxa de deformação varia monotonicamente crescente desde zero até um valor máximo e, imediatamente após atingir o máximo, a taxa

de deformação varia monotonicamente e decrescente até zero, obter-se-á uma curva de histerese (SKELLAND, 1967).

g) Fluidos reopéticos

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

h) Fluidos viscoelásticos

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

No caso de taxas de deformação baixas, ou seja de 0 a 10, o reômetro rotacional de cilindros concêntricos não têm precisão na determinação dos parâmetros reológicos, devido à violação de hipótese simplificada para a resolução das equações de quantidade de movimento e massa. Essas hipóteses clássicas para resolução são:

1. Não há escorregamento na parede dos cilindros.
2. Existência de viscoelasticidade em baixas taxas de deformação

2.10.2- Equações que governam o sistema

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

$$T = 2\pi r h r \tau \quad (13)$$

onde: r = raio interno do cilindro - mm

h = altura cilindro - mm

τ = tensão de cisalhamento – Pa

T = torque - N.m

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

$$\tau_B = \frac{T}{2\pi R_B^2 h} \quad (14)$$

onde: T = torque – N.m

R_b = raio do cilindro interno - mm

h = altura do cilindro interno - mm

τ_B = tensão de cisalhamento – Pa

e a velocidade angular, por:

$$\Omega = \frac{V}{r} \quad (15)$$

onde: V = velocidade linear – m/s

r = raio interno do cilindro – mm

Ω = velocidade angular – rpm

que também pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Omega = \int_{\tau_B}^{\tau_C} \gamma \frac{d\tau}{2\tau} \quad (16)$$

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

τ_C = tensão de cisalhamento na parede do copo - Pa

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação - s^{-1}

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

$$\frac{d\Omega}{d\tau} = \frac{1}{2\tau_B} \left[\dot{\gamma}(\tau_B) - \dot{\gamma}(\tau_B) \right] \quad (17)$$

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

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\ln \varepsilon} \left(1 + \ln \varepsilon \frac{d \ln \Omega}{d \ln \tau_B} + \left[\frac{(\ln \varepsilon)^2}{3\Omega} \frac{d^2 \Omega}{d(\ln \tau_B)^2} \right] - \left[\frac{(\ln \varepsilon)^4}{45\Omega} \frac{d^4 \Omega}{d(\ln \tau_B)^4} \right] + \dots \right) \quad (18)$$

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

R_b = raio do cilindro interno - mm

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

$$M = \frac{d \ln \Omega}{d \ln \tau_B} \quad (19)$$

Segundo KRIEGER & ELROD (1953), quando o termo ($M \ln \varepsilon$) é menor do que 0,2, a taxa de deformação é obtida, com erros (inferiores à 1%), pelo truncamento da eq. 3.6 dos termos de 2ª ordem e superiores, ficando:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\ln \varepsilon} (1 + M \ln \varepsilon) \quad (20)$$

Ainda segundo estes autores, quando o termo ($M \ln \varepsilon$) situa-se entre 0,2 e 1,0, a taxa de deformação pode ser calculada através de:

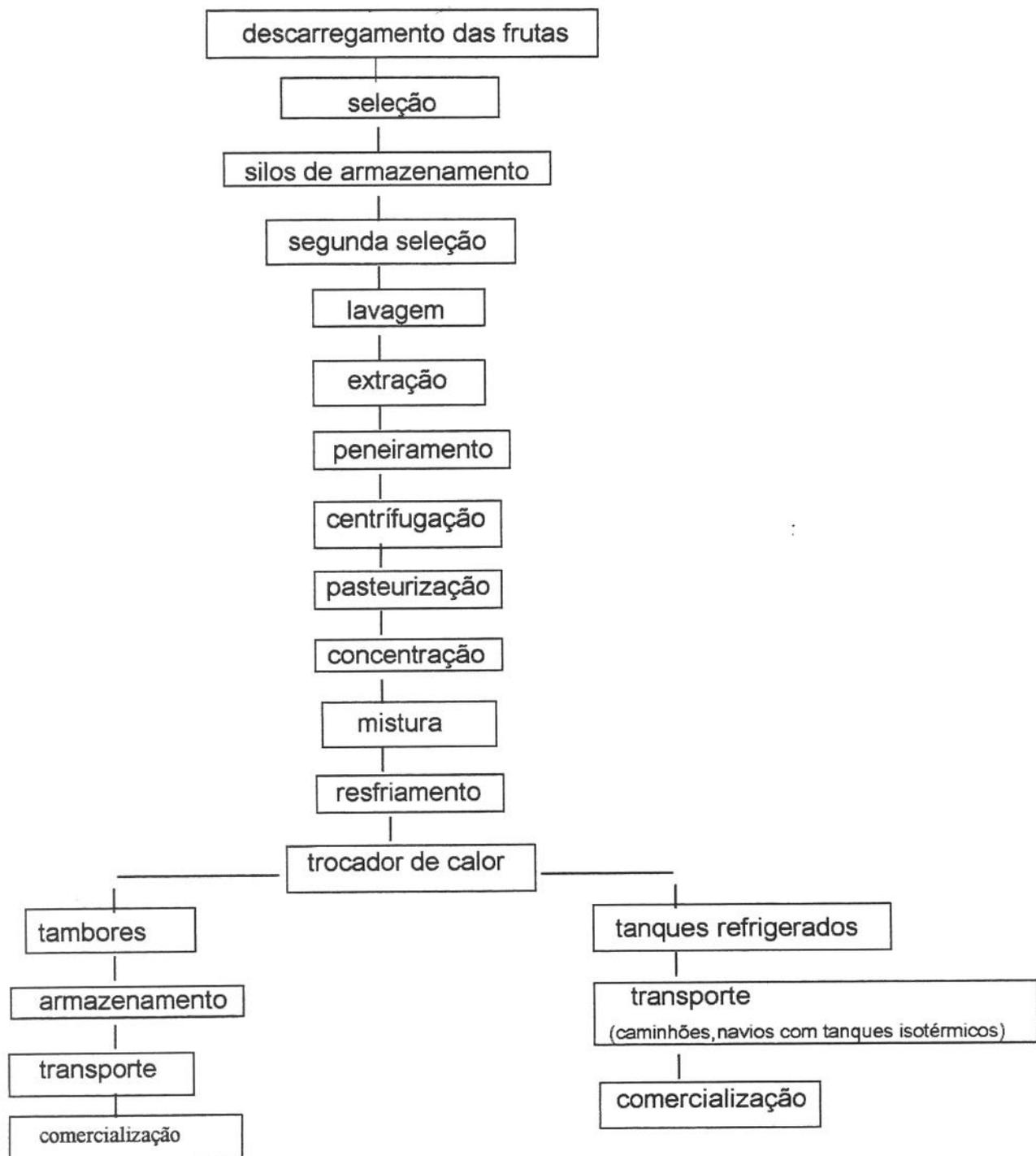
$$\dot{\gamma} = \left[\frac{\Omega}{\ln \varepsilon} \right] * \left[1 + M \ln \varepsilon \frac{(\ln^2 \varepsilon)}{3} + \frac{(\ln^2 \varepsilon)}{3} \frac{dM}{d \ln \tau_B} \right] \quad (21)$$

2.11. Processamento do suco com a utilização dos tratamentos alternativos.
Etapas diretamente beneficiadas.

A figura 2 apresenta o processamento do suco de laranja concentrado congelado, segundo ONOFRE (1996).

Figura 2 :Fluxograma de produção de suco de laranja concentrado congelado

Fonte: ONOFRE,1996



Pode-se verificar que com a utilização dos tratamentos alternativos, tratamento enzimático e homogeneização, ocorrem as seguintes alterações (ONOFRE-COLOMBO et al., 2000).

2.11.1- Para o tratamento enzimático (ONOFRE-COLOMBO et al., 2000)

- A atuação da enzima ocorre logo após o finisher, onde o suco permanece em um tanque sob agitação constante e um tempo pré - estipulado para que ocorresse a hidrólise desejada, logo seguindo para a centrifugação.
- A pasteurização é a etapa em que as enzimas pectinolíticas são desnaturadas, pois a temperatura é por volta de 90°C e o tempo de retenção varia entre 5 e 45 segundos. Esta etapa é favorecida pois, com a diminuição proporcionada pela hidrólise enzimática, ocorre uma melhora no coeficiente de transferência de calor melhorando a eficiência do tratamento térmico.
- A concentração é a etapa em que se atinge o °Brix final desejado o que eleva a viscosidade do suco. Com a utilização do tratamento ocorre um menor aumento da viscosidade do suco com o aumento da concentração e com isso, há um aumento na turbulência do suco durante a concentração, melhorando também o coeficiente de transferência de calor.

- O bombeamento é beneficiado com as viscosidades mais baixas do suco concentrado tratado.
- O resfriamento e o armazenamento são etapas beneficiadas pois, com a viscosidade aparente reduzida, há uma melhora do resfriamento através do trocador de calor à placas e do armazenamento, facilitando a manutenção do suco nas câmaras frigoríficas com as temperaturas desejadas.
- O transporte é facilitado pela melhora da eficiência do bombeamento.

2.11.2- Para a homogeneização (ONOFRE-COLOMBO et al., 2000).

A etapa de homogeneização vem logo após a centrifugação, onde o suco permanece circulando no homogeneizador durante o tempo estipulado a pressão adequada até acontecer a quebra mecânica da pectina em partículas menores. Em seguida o suco segue para a pasteurização.

- Nas etapas de concentração, bombeamento, resfriamento, armazenamento e transporte as alterações ocorridas são similares aos efeitos do tratamento enzimático

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram os seguintes:

- a) Extratora JM – 500, com produção de trinta frutas por minuto, ou seja, 2,16 litros por minuto. O tamanho da laranja deve estar entre 60mm e 90mm e o reservatório de frutas com alimentação automática tem capacidade para sessenta unidades.
- b) Filtro Despoldadeira (“finisher”) Universal, modelo UPF- 200
- c) Homogeneizador de alta pressão marca TREU, modelo H – O, com capacidade 300 litros / hora e uma pressão de 210 bar.
- d) O concentrador utilizado foi um evaporador rotativo marca Fisatom modelo 802 de 80 W; ligado à uma bomba de vácuo com motor de indução monofásico, marca Kohlbach, modelo 56, 60 Hz e 1735 rpm. A temperatura utilizada na concentração foi de 78°C e o vácuo produzido pela bomba foi de 660 mm Hg, até que fosse atingido o grau Brix desejado .

3.2. Matéria-Prima

As laranjas utilizadas foram da variedade Pera-Rio proveniente da região de General Salgado SP. O suco foi extraído em extratora da marca JM e

posteriormente filtrado em “finisher” com um diâmetro de abertura de 0,5 a 0,6 mm.

3.3. Procedimento do Tratamento Enzimático

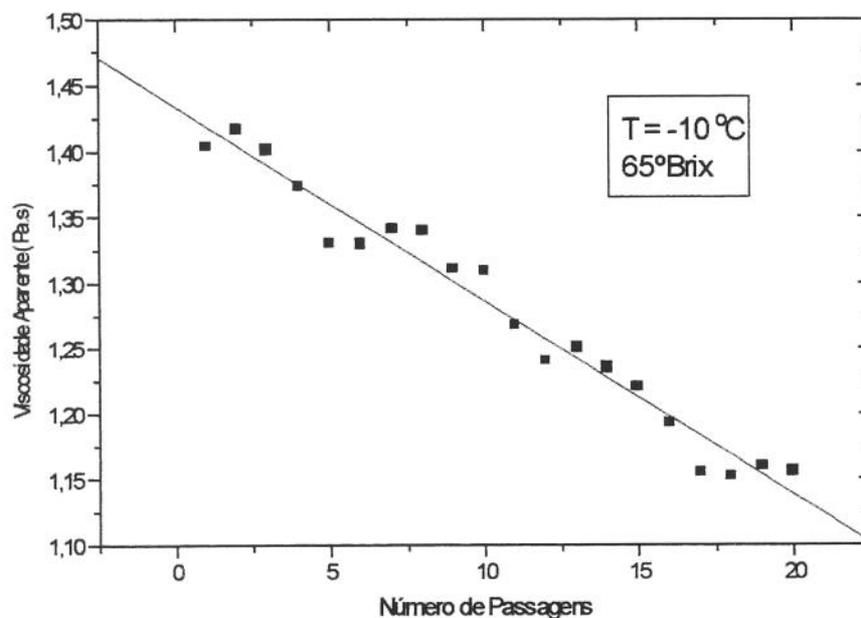
A amostra de 3 litros foi tratada por 10, 20 e 35 minutos com 35 ppm de enzima pectinolítica Citrozym 100L produzida e concedida pela indústria NOVO NORDISK, com agitação frequente. Citrozym 100 L é um preparado enzimático pectinolítico altamente concentrado, produzido por *Aspergillus niger*. É um líquido marrom com um ligeiro odor típico dos produtos fermentados e um pH próximo de 4,5. O tempo de atuação da enzima foi estipulado de acordo com resultados obtidos por ONOFRE (1996), onde foi constatado que utilizar tempos maiores não proporcionava uma hidrólise significativa que justificasse um gasto maior de tempo com a hidrólise.

3.4. Procedimento da homogeneização

A homogeneização foi realizada em um homogeneizador de alta pressão marca TREU, modelo H – O, com capacidade 300 litros / hora e uma pressão de 210 bar. Para que houvesse a quebra da pectina, conforme as condições de operação possíveis do equipamento utilizado, em partículas muito pequenas, houve necessidade de se passar o suco várias vezes pelo homogeneizador, pois com uma única passagem, não houve quebra da pectina suficiente para a redução da viscosidade (a análise mostrou que não houve redução da viscosidade

aparente perante ao padrão). O tempo de cada passagem de 5 litros de suco demorou em média 40 segundos, portanto para passar vinte vezes gastou-se 13 minutos e 34 segundos. Utilizou-se esse número de passagens devido as condições oferecidas pelo equipamento disponível, pois a pressão máxima estável atingida pelo equipamento foi de 193 bar (figura 3). Já para uma utilização industrial é necessário aperfeiçoar o homogeneizador (o qual é específico para leite), para que este possa proporcionar maiores pressões, sendo desta maneira possível gastar menos tempo no homogeneizador, isto é, diminuindo o número de passagens, e portanto viabilizando o processo.

Figura 3: Comportamento da viscosidade aparente do suco de laranja quanto ao número de repetições na homogeneização.



3.5. Obtenção do suco concentrado e armazenado

Após o tratamento enzimático, procedeu-se à inativação da enzima na própria etapa de concentração do suco em evaporador rotativo à 78°C, até atingir a concentração desejada para os testes reológicos. Em seguida, o suco concentrado era acondicionado em recipientes plásticos e rapidamente estocados em câmaras frigoríficas nas temperaturas de -15, -10, -5, 0 e 5.

Para o suco homogeneizado, a amostra sofreu o mesmo procedimento de concentração e de armazenamento.

3.6. Métodos de Determinação da Vitamina C

Foi realizada a determinação de vitamina C dos sucos ao longo de um ano de armazenamento, a -15, -10, -5, 0, e 5 para as amostras com 65, 66, 67,68, 69, 70, 71, e 72°Brix, todas reconstituídas a 11°Brix. Cada determinação foi feita em duplicata. Foi escolhido o método padrão da AOAC (1984), modificado por BENASSI e ANTUNES (1988).

Amostras de 25g foram homogeneizadas com 50g de solução de extração (ácido oxálico 2%) em liquidificador por 1 minuto. Uma alíquota de 20g foi tomada e diluída com a mesma solução extratora para 50ml em balão volumétrico. Uma alíquota de volume conveniente dessa solução foi titulada com 2,6-diclorofenolindofenol 0,01%, sendo o ponto de viragem detectado visualmente. A

solução de 2,6-diclorofenolindofenol foi padronizada através da titulação de 1 mg de ácido ascórbico P.A.

O cálculo do teor de vitamina (mg vitamina C/100 g produto) foi feito como descrito a seguir:

$$\text{mg}/100\text{g} = \frac{\text{DCFI amostra (ml)}}{\text{DCFI padrão (ml)}} \times \frac{100\text{g}}{m \text{ amostra}} \times \frac{m \text{ solvente} + m \text{ amostra (g)}}{m \text{ alíquota (g)}} \times \frac{V (50 \text{ ml})}{V \text{ alíquota (ml)}}$$

DCFI amostra = amostra = volume de solução de diclorofenolindofenol gasto na titulação da amostra

DCFI padrão = volume de solução de diclorofenolindofenol gasto na titulação do padrão

m amostra = massa de amostra - g

m solvente = massa de solvente utilizada para diluir a amostra - g

m alíquota = massa da alíquota - g

V = volume do extrato - ml

V = volume da alíquota - ml

3.7. Avaliação Sensorial do Suco

A avaliação sensorial (sabor, aroma e cor) de aceitação do suco de laranja reconstituído com água filtrada a 11°Brix em temperatura ambiente foi realizada ao longo do período de armazenagem. A avaliação das amostras foi a seguinte:

Os testes foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNESP, utilizando grupos de 30 provadores não treinados, por sessão. A equipe de provadores variou de sessão para sessão, e foi formada por alunos, professores e funcionários da Universidade. Embora um delineamento experimental que utilizasse sempre os mesmos provadores durante todo o experimento seja mais eficiente, na medida que diminuiria o erro experimental, esta opção não foi viável devido ao longo período necessário para o término dos experimentos. No entanto, o delineamento experimental utilizado foi válido na medida em que se considerou que os vários grupos de provadores que participam do teste mostram tanto uma distribuição normal de suas respostas com relação aos tratamentos testados, como apresentavam mesma variância. O método de avaliação empregado foi o de escala hedônica não-estruturada de 9 centímetros. Os sucos, para a avaliação de aceitação em função do sabor, aroma e cor, foram reconstituídos à 11°Brix e servidos aos provadores em temperatura ambiente nas cabines com luz branca. As amostras foram servidas em copos de 50 ml contendo 30ml de suco a temperatura ambiente. Cada provador avaliou uma amostra por vez, num máximo

de 5 amostras por sessão. Os provadores preencheram uma ficha individual (Figura 4) de avaliação para cada amostra.

NOME : _____ DATA: _____

Prove a amostra e coloque um traço vertical na escala para descrever o quanto você gostou ou desgostou.

número da
amostra

desgostei
muitíssimo

gostei
muitíssimo

Comentários: _____

FIGURA 4 - Ficha de Avaliação Sensorial de Aceitação em Relação ao Sabor, Aroma e cor.

3.8. Teor de Sólidos Solúveis

O teor de sólidos solúveis foi determinado utilizando-se refratômetro modelo Abbe. As leituras foram posteriormente corrigidas em função da temperatura e da acidez titulável da amostra, utilizando-se tabelas de correção (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976). As medidas foram expressas em graus Brix.

3.9. pH

A leitura de pH do suco foi feita utilizando-se pHmetro, de acordo com as Normas Analíticas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976).

3.10. Acidez Titulável

A acidez titulável foi determinada de acordo com as Normas Analíticas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976), através de titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1 N, previamente padronizada.

3.11. Porcentagem de polpa

Essa análise é uma determinação prática usada na indústria com a finalidade de especificação do produto para a sua comercialização. Baseia-se na medida de volume da polpa sedimentada, a partir de um suco a 12°Brix, quando submetida a um campo externo determinado. Usou-se uma modificação do método descrito em PRASCHAN (1981), segundo o qual o suco concentrado a 65°Brix é diluído com seis volumes de água. Essa diluição produz um suco com concentração aproximada de 12°Brix. A fim de melhorar a precisão do método, uma vez que é difícil a medida exata do volume de sucos de alta viscosidade, estes foram diluídos quantitativamente, para uma concentração de 12 °Brix, corrigida levando em conta a acidez.

A determinação consistiu em centrifugar 50ml do suco em tubos de vidro graduados, de fundo cônico, a 12°Brix, durante 10 min. Imediatamente após a centrifugação o volume de polpa sedimentada foi lido e a porcentagem em volume(V/V) da polpa suspensa, calculada.

3.12. Absorbância

A absorbância foi determinada em um espectrofotometro digital da marca Micronal, modelo B342II, de acordo com as Normas Analíticas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976).

3.13. Pectina

O teor de pectina foi medido no suco antes e após este ser submetido aos processos de tratamento enzimático e de homogeneização. A metodologia utilizada foi a de acordo com Manual Técnico -Análises Químicas de Alimentos. O método baseia-se na neutralização das cargas dos resíduos de ácidos urônicos livres pelos íons cálcio, provocando a geleificação da pectina e sua precipitação. O resultado é expresso em gramas de pectato de cálcio por 100 gramas.

3.14. Reologia

Nas determinações experimentais foi empregado um reômetro rotacional de cilindros concêntricos, marca Rheotest, equipado com banho termostático, situado ao redor do cilindro externo e em cujo interior circula uma solução de etanol-água,

para resfriamento ou aquecimento da amostra. Este reômetro apresenta o cilindro interno móvel e é esquematizado na figura 5. O equipamento possui um dispositivo que permite a variação contínua da velocidade angular do cilindro interno entre 0 e 243 rpm.

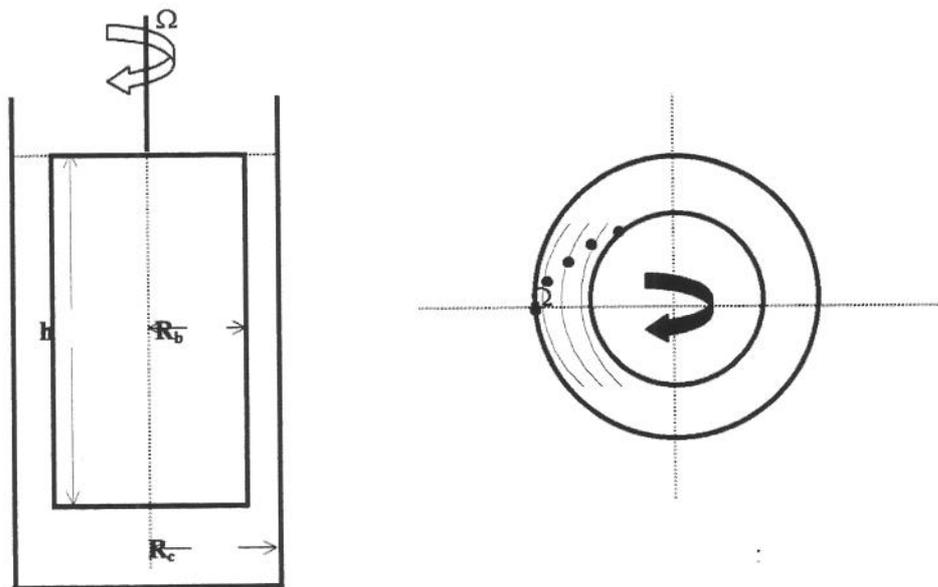
O torque necessário para girar o motor à uma rotação constante é medido por meio de um sensor. Este sensor consta basicamente de uma mola calibrada, cuja deflexão é medida pela mudança de resistência elétrica em um potenciômetro linear de precisão, com saída análoga. Os cilindros concêntricos deste equipamento são de aço inoxidável e têm as seguintes dimensões conforme apresentado na figura 5:

$$R_c = 39,8 \text{ mm} ; R_b = 37,6 \text{ mm} \text{ e } h = 72,00 \text{ mm} .$$

onde : R_c = raio do copo, R_b = raio do cilindro interno, h = altura do cilindro interno

Figura 5: Reômetro rotacional de cilindros concêntricos a) Vista lateral; b) Vista

por cima



A vantagem de utilizar um reômetro de esfera descendente para fluidos não-Newtonianos é a possibilidade de determinar parâmetros reológicos em baixas taxas de deformação. Mas como não se encontram dados em literatura para comparação, serão utilizados somente os dados para altas taxas de deformação de 10 a 100 . Portanto, todos os cálculos apresentados estão baseados em taxas de deformação de 100, isto é, os dados para o reômetro de cilindros concêntricos.

3.15. Viscosidade

Foram plotados gráficos de tensão de cisalhamento, τ , e taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, podendo constatar-se um comportamento não – newtoniano para o suco de laranja concentrado congelado. Foram testados três modelos reológicos: Bingham, Ostwald – De Waele, e Herschel – Bulkley, equações 22, 23 e 24:

$$\tau = \tau_0 + \mu_B \dot{\gamma} \quad (22)$$

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n \quad (23)$$

$$\tau = \tau_0 + \kappa \dot{\gamma}^n \quad (24)$$

Onde :

τ = tensão de cisalhamento - Pa

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação - s⁻¹

τ_0 = tensão inicial de escoamento - Pa

μ_B = viscosidade plástica de Bingham - Pa.s

K = índice de consistência - Pa.sⁿ

n = índice de comportamento do fluido – adimensional

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

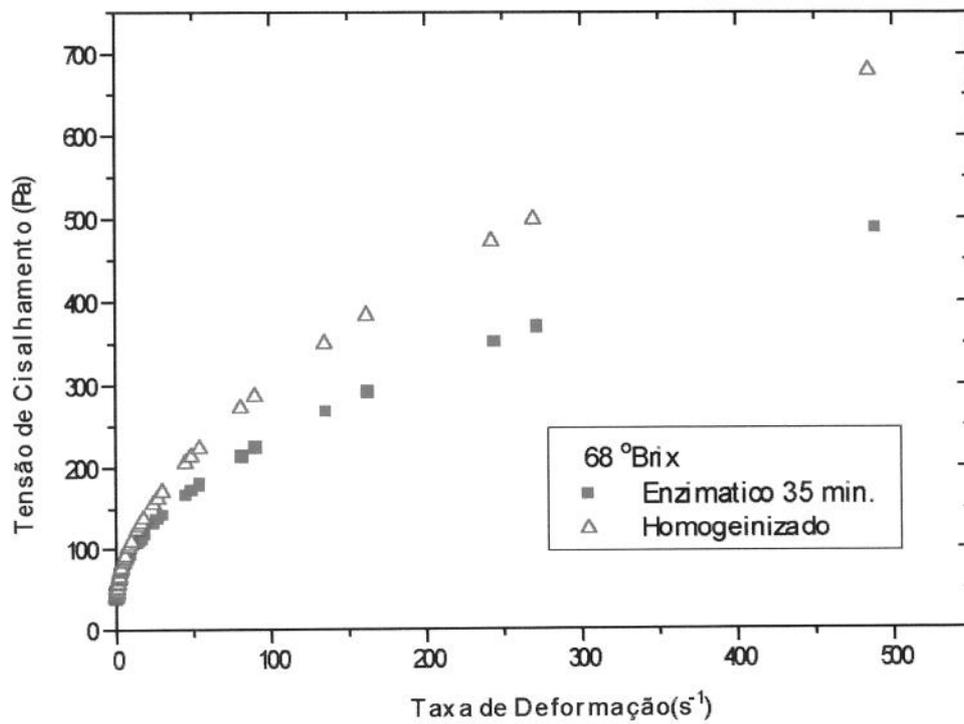
4.1. Viscosidade

De maneira geral o suco de laranja possui comportamento pseudoplástico (VITALI,1984). Mais recentemente com maiores recursos de instrumentação e informática o comportamento pseudoplástico com tensão inicial (TELIS-ROMERO et al., 1998), porém, em taxas de deformação acima de 50 s^{-1} . Nosso trabalho teve comportamento deste último (figura 6). Entretanto em baixas taxas de deformação onde o reômetro rotacional não é confiável, foi constatado um comportamento newtoniano. Já constatado este problema, atualmente existe uma pesquisa só de engenharia tratando deste problema (TELIS-ROMERO et al.,1999).

O estudo reológico onde as equações de movimento possuem uma solução mais próxima da realidade em baixas taxas de deformação é o de esfera descendente. Isto deve-se a uma aproximação mais real das condições de contorno utilizadas para esferas escoando através de um fluido estacionário, não podendo-se dizer o mesmo com as condições de contorno aplicadas a reômetros rotacionais e capilares.

Estatisticamente através do coeficiente de correlação verificou-se que o modelo que melhor se adapta aos dados foi o de Herschel – Bulkley, (Figura 6).

Figura 6: Reograma do suco de laranja concentrado congelado com dois tratamentos diferentes, tratado enzimaticamente por 35 minutos e homogeneizado, armazenados a -10°C .



Portanto, determinou-se a viscosidade aparente do modelo de Herschel – Bulkley (Equação 25), o modelo que melhor representa estes dados.

$$\mu_{ap} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (25)$$

Onde :

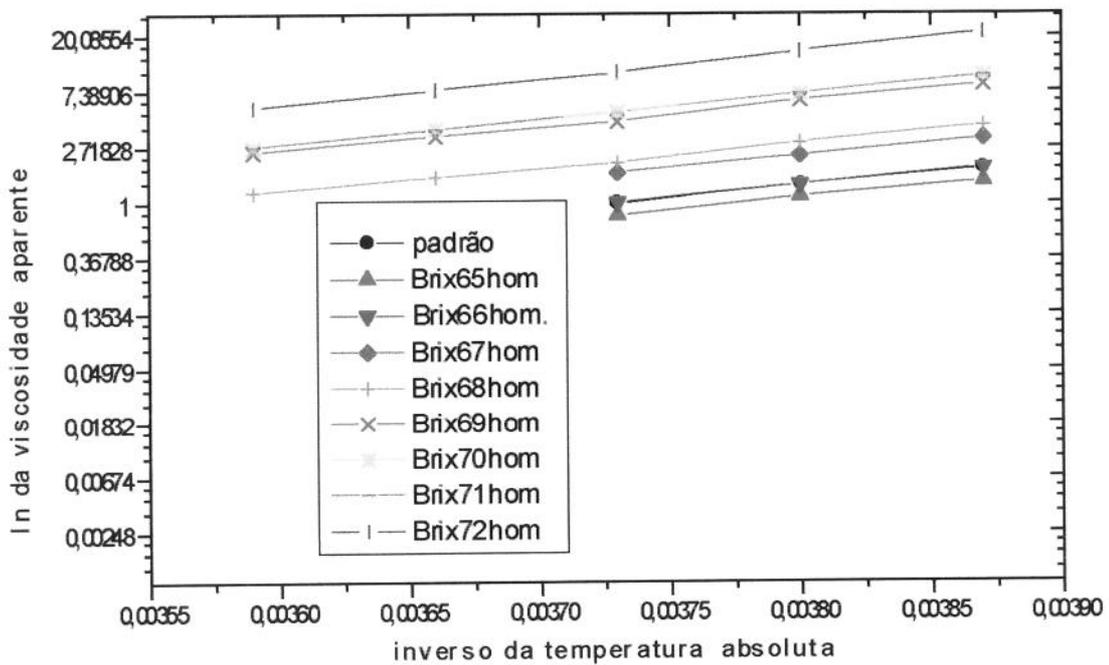
μ_{ap} = viscosidade aparente em Pa.s

A temperatura exerce uma influência instável sobre a viscosidade dos fluidos. Tal efeito sobre a viscosidade aparente é descrito mediante uma equação do tipo Arrhenius (IBARZ et al., 1992), equação 26:

$$\mu_{ap} = \mu_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (26)$$

Onde, μ_{ap} é a viscosidade aparente (Pa.s) a uma determinada taxa de deformação ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$), μ_{∞} é uma constante (Pa.s), E_a é a energia de ativação do escoamento, R é a constante dos gases, e T é a temperatura absoluta (kelvin).

Figura 7: Variação da viscosidade aparente para o mês zero a uma velocidade de deformação de 100 s^{-1} em função da temperatura de armazenamento do suco de laranja concentrado homogeneizado congelado com diferentes conteúdos de sólidos solúveis.



O acompanhamento reológico para o suco padrão, o qual não foi submetido a tratamentos, para o suco homogeneizado e os sucos tratados enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos, pode ser observado nas tabelas a seguir:

Tabela 4: Parâmetros Reológicos para o suco padrão de laranja concentrado congelado (65°Brix). Condições: um ano de armazenamento.

Temperatura (°C)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
-15	37,8	11,2	0,602	2,161
-10	34,4	7,6	0,592	1,504
-5	30,6	5,0	0,597	1,087

Onde :

τ_0 = tensão inicial de escoamento - Pa

K = índice de consistência do fluido - Pa.sⁿ

n = índice de comportamento do fluido - adimensional

μ_{ap} = viscosidade aparente - Pa.s

Não está sendo possível a comparação dos sucos concentrados tratados enzimaticamente e homogeneizado com o padrão no mesmo °Brix, pois as amostras padrões geleificam com valores de °Brix superiores a 65°Brix. Devido a

este fato, os dados cinéticos obtidos acima de 65°Brix são todos de amostras tratadas enzimaticamente e homogeneizada.

Tabela 5: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja homogeneizado concentrado congelado. Condições: temperatura -10°C , um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	30,2	6,8	0,568	1,232
66	35,5	7,7	0,595	1,547
67	36,9	15,1	0,584	2,592
68	36,5	19,7	0,551	2,856
69	42,4	36,8	0,630	7,120
70	39,4	56,1	0,564	7,926
71	41,6	57,1	0,560	7,943
72	44,3	125,8	0,559	16,950

Tabela 6: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja homogeneizado concentrado congelado. Condições: temperatura -5°C , um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	27,4	4,5	0,570	0,895
66	31,9	5,1	0,597	1,116
67	33,3	10,4	0,590	1,907
68	34,6	13,2	0,593	2,371
69	37,9	25,8	0,626	4,988
70	35,8	39,4	0,566	5,697
71	37,7	39,5	0,564	5,701
72	40,3	86,2	0,560	11,766

Tabela 7: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja homogeneizado concentrado. Condições: temperatura +5°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	-	-	-	-
66	-	-	-	-
67	-	-	-	-
68	28,9	6,2	0,604	1,289
69	31,7	12,9	0,635	2,719
70	29,9	19,6	0,575	3,067
71	31,6	19,4	0,574	3,043
72	33,6	41,8	0,571	6,132

- As amostras com 65, 66 e 67°Brix não preservaram as características organolépticas, por isso a não apresentação desses dados.

Tabela 8: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 10 minutos, temperatura -10°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	30,8	7,0	0,582	1,329
66	37,4	8,3	0,614	1,777
67	39,1	15,5	0,633	3,250
68	41,3	20,1	0,609	3,733
69	43,3	36,1	0,624	6,823
70	47,9	60,1	0,623	11,068
71	47,4	63,0	0,604	10,644
72	49,4	137,7	0,622	24,644

Tabela 9: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 20 minutos, temperatura -10°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	29,2	6,5	0,542	1,080
66	33,4	7,4	0,565	1,332
67	35,0	14,3	0,561	2,243
68	36,6	18,1	0,558	2,730
69	38,3	33,1	0,560	4,746
70	40,2	55,0	0,558	7,585
71	42,4	56,0	0,554	7,605
72	45,2	123,3	0,553	16,190

Tabela 10: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 35 minutos, temperatura -10°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	28,4	6,3	0,523	0,984
66	32,7	7,2	0,551	1,237
67	34,2	13,9	0,549	2,083
68	35,8	17,6	0,547	2,543
69	37,5	32,4	0,546	4,379
70	39,2	53,9	0,545	7,023
71	41,5	54,6	0,542	7,040
72	44,3	120,5	0,539	14,863

Tabela 11: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 10 minutos, temperatura -5°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	27,9	4,6	0,583	0,953
66	33,4	5,4	0,619	1,268
67	35,0	10,8	0,631	2,324
68	37,0	13,8	0,611	2,670
69	38,7	25,3	0,620	4,783
70	42,8	41,9	0,616	7,576
71	42,9	42,9	0,604	7,594
72	44,7	93,0	0,615	16,240

Tabela 12: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 20 minutos, temperatura -5°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	26,5	4,3	0,547	0,798
66	30,3	4,9	0,571	0,982
67	31,8	9,9	0,567	1,665
68	33,3	12,6	0,562	2,009
69	34,8	23,3	0,564	3,476
70	36,5	38,6	0,560	5,453
71	38,5	38,7	0,558	5,489
72	41,1	84,5	0,554	11,246

Tabela 13: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado congelado. Condições: tempo de tratamento de 35 minutos, temperatura -5°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	25,8	4,2	0,530	0,740
66	29,7	4,8	0,558	0,923
67	31,1	9,7	0,556	1,566
68	32,6	12,3	0,551	1,881
69	34,1	22,8	0,551	3,224
70	35,7	37,8	0,547	5,050
71	37,7	37,8	0,545	5,087
72	40,3	82,6	0,542	10,425

Tabela 14: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado. Condições: tempo de tratamento de 10 minutos, temperatura de +5°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	-	-	-	-
66	-	-	-	-
67	-	-	-	-
68	30,9	6,5	0,626	1,470
69	32,3	12,6	0,629	2,605
70	35,8	20,9	0,626	4,091
71	35,5	21,1	0,618	4,122
72	37,4	45,1	0,627	8,468

- As amostras com 65, 66 e 67°Brix não preservaram as características organolépticas, por isso a não apresentação desses dados.

Tabela 15: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado. Condições: tempo de tratamento de 20 minutos, temperatura +5°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	-	-	-	-
66	-	-	-	-
67	-	-	-	-
68	27,8	5,9	0,574	1,107
69	39,1	11,6	0,572	1,907
70	39,5	19,2	0,569	2,943
71	39,6	19,2	0,568	2,950
72	34,5	41,0	0,565	5,873

- As amostras com 65, 66 e 67°Brix não preservaram as características organolépticas, por isso a não apresentação desses dados.

Tabela 16: Parâmetros Reológicos para as diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente concentrado. Condições: tempo de tratamento de 35 minutos, temperatura +5°C, um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Herschel – Bulkley			
	τ_0	K	n	μ_{ap}
65	-	-	-	-
66	-	-	-	-
67	-	-	-	-
68	27,2	5,8	0,562	1,043
69	28,5	11,3	0,559	1,767
70	29,8	18,8	0,556	2,731
71	31,5	18,9	0,555	2,751
72	33,6	40,1	0,552	5,431

- As amostras com 65, 66 e 67°Brix não preservaram as características organolépticas, por isso a não apresentação desses dados.

As tabelas 4 a 16 mostram que o suco de laranja, nos dois tipos de tratamentos efetuados, com o aumento da concentração e também com o abaixamento da temperatura sofreu um aumento da viscosidade. Observa-se que da concentração de 68°Brix para 69°Brix após um ano de armazenamento a -10°C ocorre um aumento da viscosidade de 45,3, 42,5 e 42% para o suco tratado enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos respectivamente (tabela 17). Para o suco homogeneizado o aumento da viscosidade foi da ordem de aproximadamente 60%. Isso é um fator relevante sendo que antes de atingir 68 °Brix os aumentos foram de aproximadamente 20%, além do que a elevação da viscosidade em relação ao padrão (65°Brix) foi de 47, 60, 45, 41% para o suco homogeneizado e os tratados enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos respectivamente, a uma temperatura de armazenamento de -10°C . Para o suco concentrado a 69°Brix elevação da viscosidade em relação ao padrão (65°Brix) foi de 79, 78, 68 e 66% para o suco homogeneizado e os tratados enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos respectivamente. Isto indica que concentrações acima de 68°Brix provocam mudanças significativas na linha de processo do suco de laranja, como bombas e trocadores de calor. Sendo assim, como a obtenção de um suco concentrado a 68°Brix é satisfatório, tanto do ponto de vista tecnológico como de engenharia, pois além de reduzir o teor de água do suco em três graus Brix em relação ao padrão, ele mantém uma viscosidade aceitável para os equipamentos. Portanto pode-se dizer que um suco de 68°Brix atinge os objetivos do trabalho.

Tabela 17: Comportamento da viscosidade com a alteração da concentração de 68°Brix para 69°Brix dos sucos de laranja tratados enzimaticamente e do suco homogeneizado, todos a temperatura de -10°C em um ano de armazenamento.

Concentração (°Brix)	Viscosidade Aparente (Pa.s)			
	TTE* de 10 minutos	TTE* de 20 minutos	TTE* de 35 minutos	Homogeneizado
68	3,73344	2,73017	2,54331	2,85653
69	6,82309	4,74643	4,37947	7,1205

Onde : * TTE = tempo de tratamento enzimático

4.1.1 Efeito da temperatura e da concentração sobre a tensão inicial de escoamento no suco homogeneizado.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor se adapta pode ser representado pela equação 27:

$$\tau_0 = 933,052 + 26,66\text{conc} + 0,931T - 0,183\text{conc}^2 - 0,022\text{conc} \cdot T + 0,008T^2$$

Equação 27

Com $R^2 = 0,9095$ (coeficiente de correlação)

onde:

τ_0 = tensão inicial de escoamento em Pa

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 8: Efeito da homogeneização sobre a tensão inicial de escoamento.

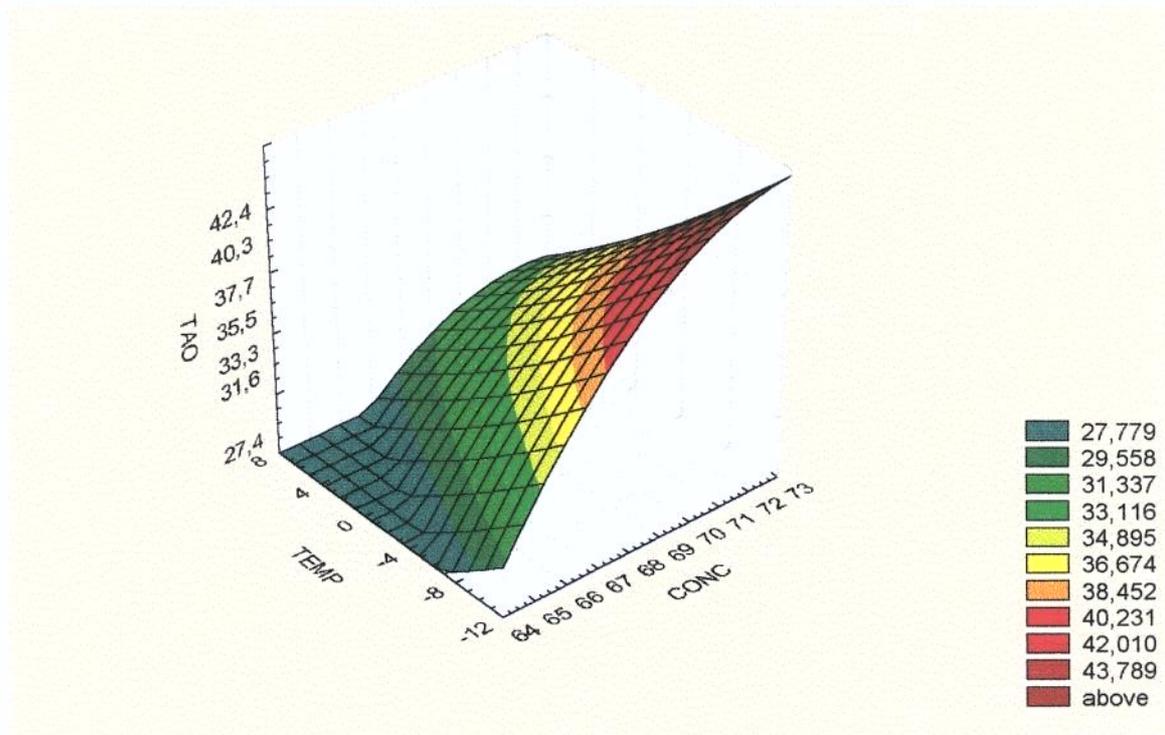
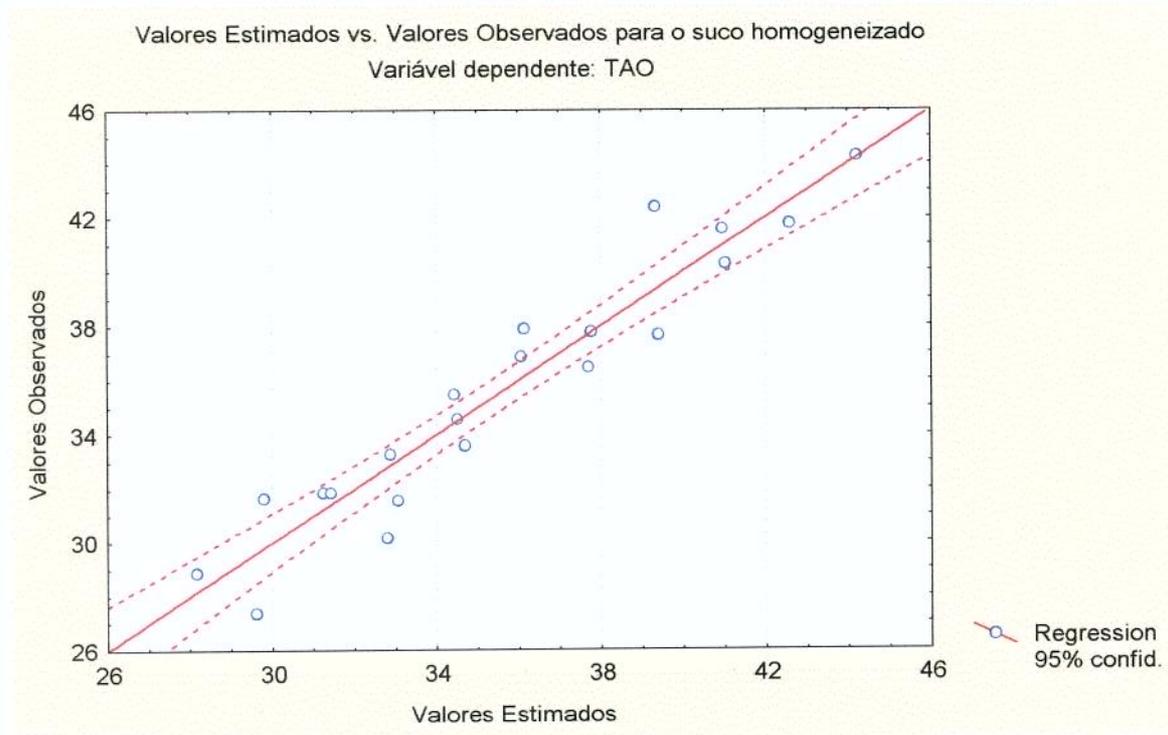


Figura 9: Relação dos valores obtidos com os valores pré- supostos.



4.1.2 Efeito da temperatura e da concentração sobre a tensão inicial de escoamento no suco tratado enzimaticamente por 10 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 28:

$$\tau_0 = -993,114 + 27,811\text{conc} + 0,915T - 0,187\text{conc}^2 -$$

$$0,023\text{conc} \cdot T + 0,012T^2$$

Equação 28

Com $R^2 = 0,9486$ (coeficiente de correlação)

onde:

τ_0 = tensão inicial de escoamento em Pa

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 10: Efeito do tratamento enzimático de 10 minutos sobre a tensão inicial de escoamento.

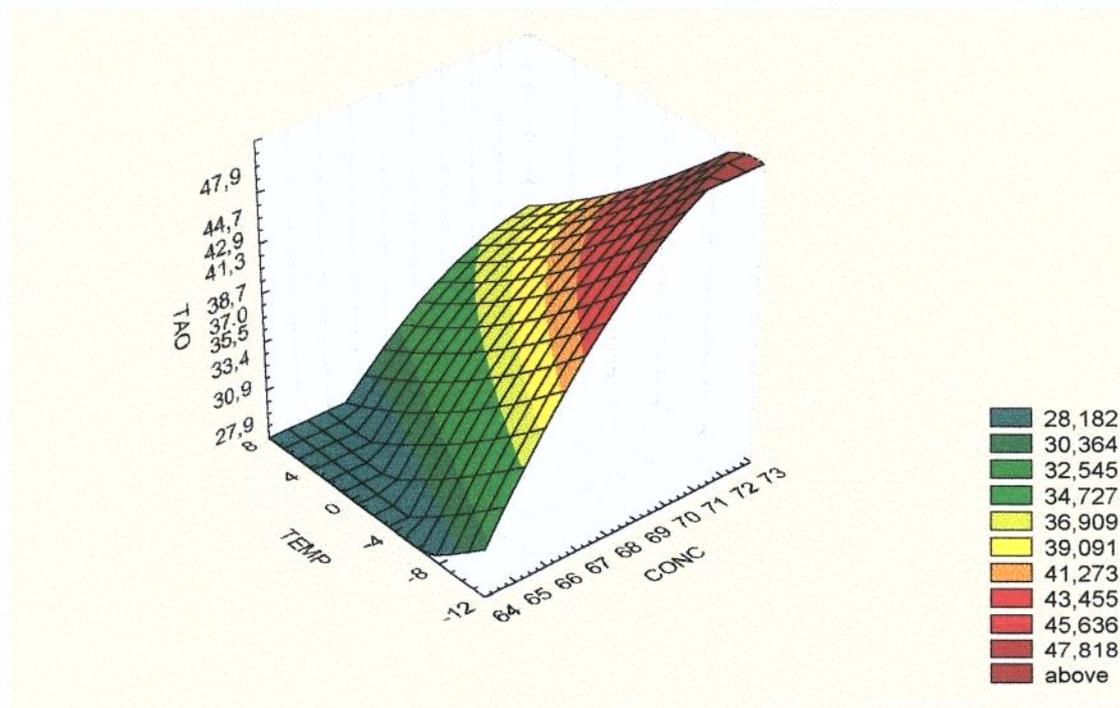
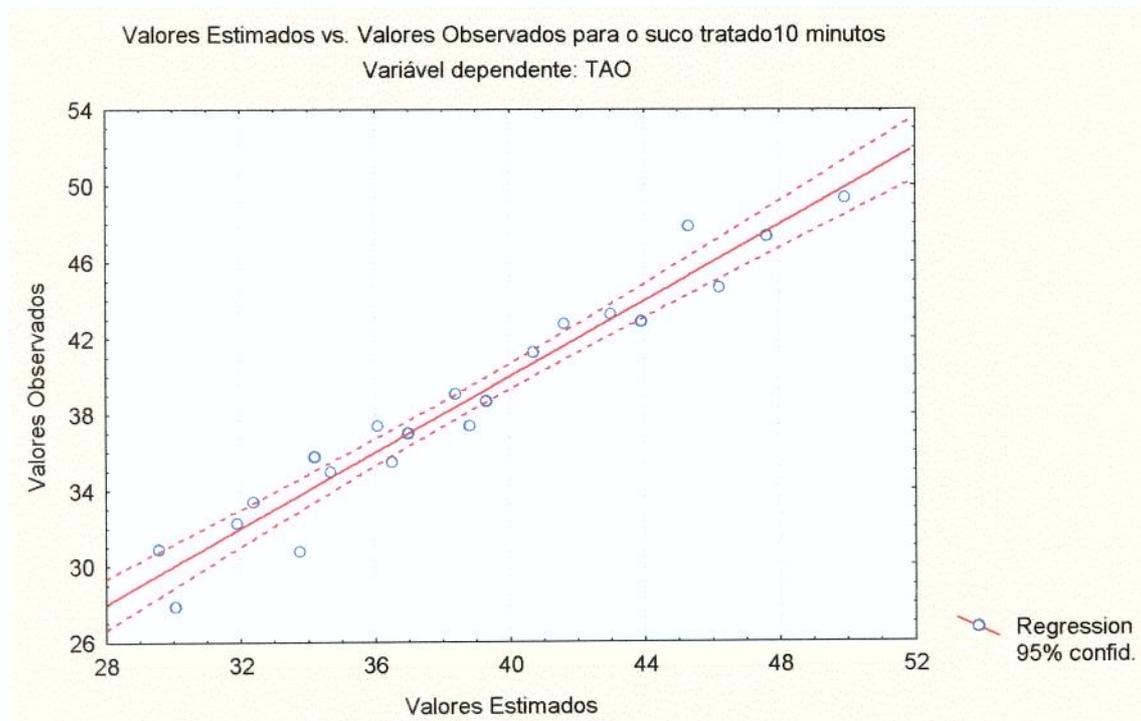


Figura 11: Relação entre os valores obtidos e os pré-supostos.



4.1.3 Efeito da temperatura e da concentração sobre a tensão inicial de escoamento no suco tratado enzimaticamente por 20 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 29:

$$\tau_0 = -606,589 + 16,885\text{conc} + 1,674T - 0,11\text{conc}^2 - 0,025\text{conc}*T + 0,042T^2 \quad \text{Equação 29}$$

Com $R^2 = 0,7666$ (coeficiente de correlação)

onde:

τ_0 = tensão inicial de escoamento em Pa

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 12: Efeito do tratamento enzimático de 20 minutos sobre a tensão inicial de escoamento.

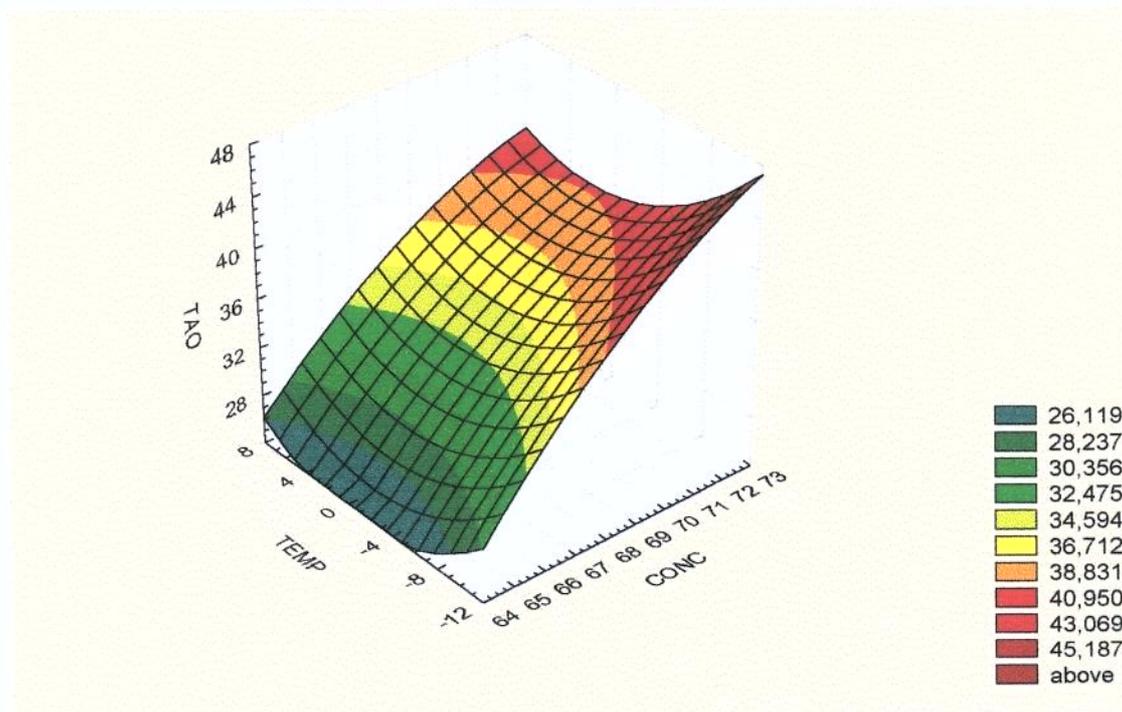
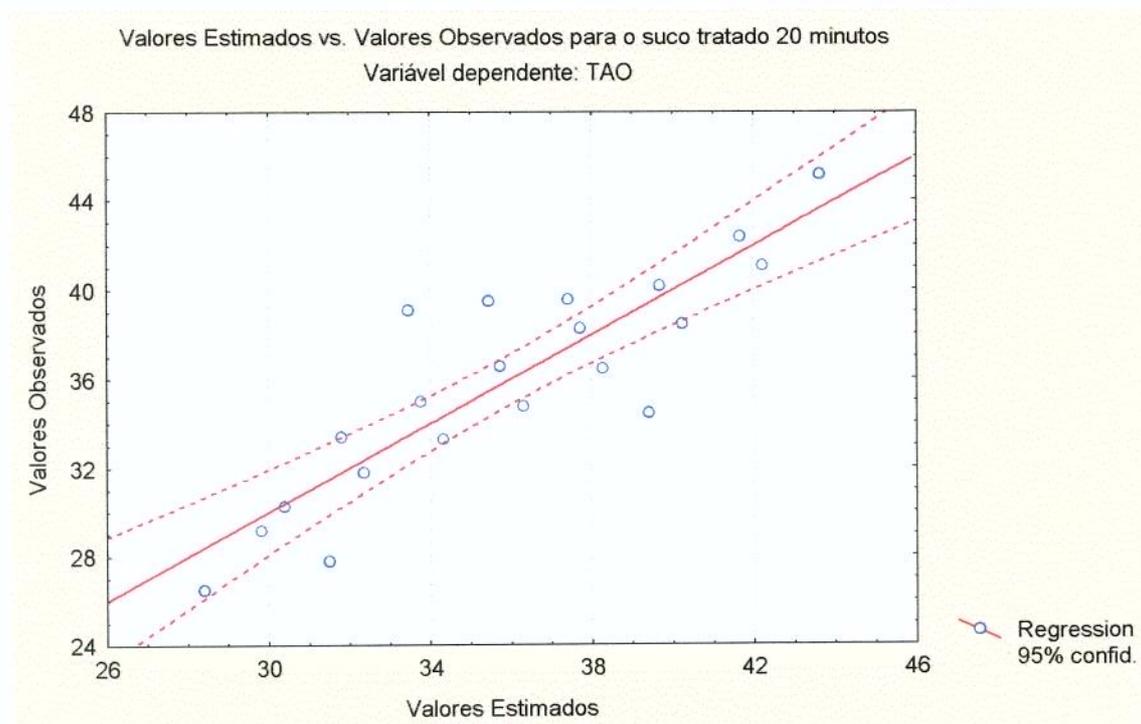


Figura 13: Relação entre os valores obtidos e os valores pré-supostos.



4.1.4 Efeito da temperatura e da concentração sobre a tensão inicial de escoamento no suco tratado enzimaticamente por 35 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 30:

$$\tau_0 = -149,829 + 3,525\text{conc} + 1,458T - 0,013\text{conc}^2 - 0,03\text{conc}*T + 0,007T^2 \quad \text{Equação 30}$$

Com $R^2 = 0,9819$ (coeficiente de correlação)

onde:

τ_0 = tensão inicial de escoamento em Pa

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 14: Efeito do tratamento enzimático de 35 minutos sobre a tensão inicial de escoamento

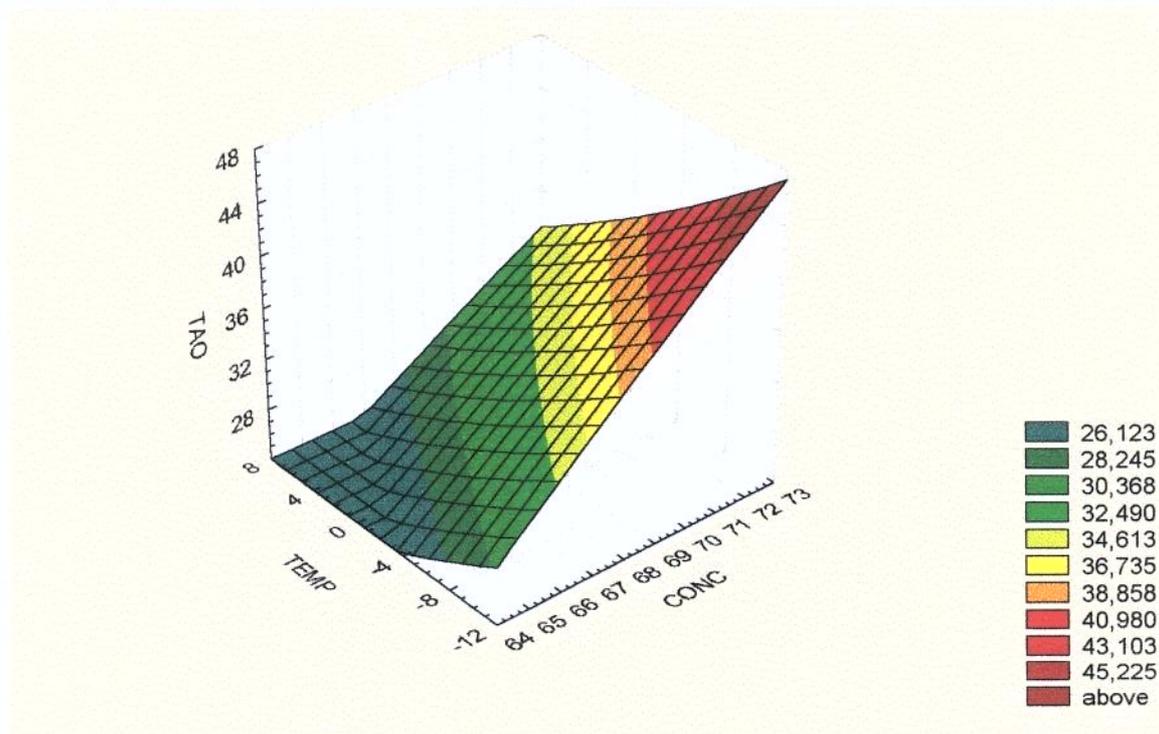
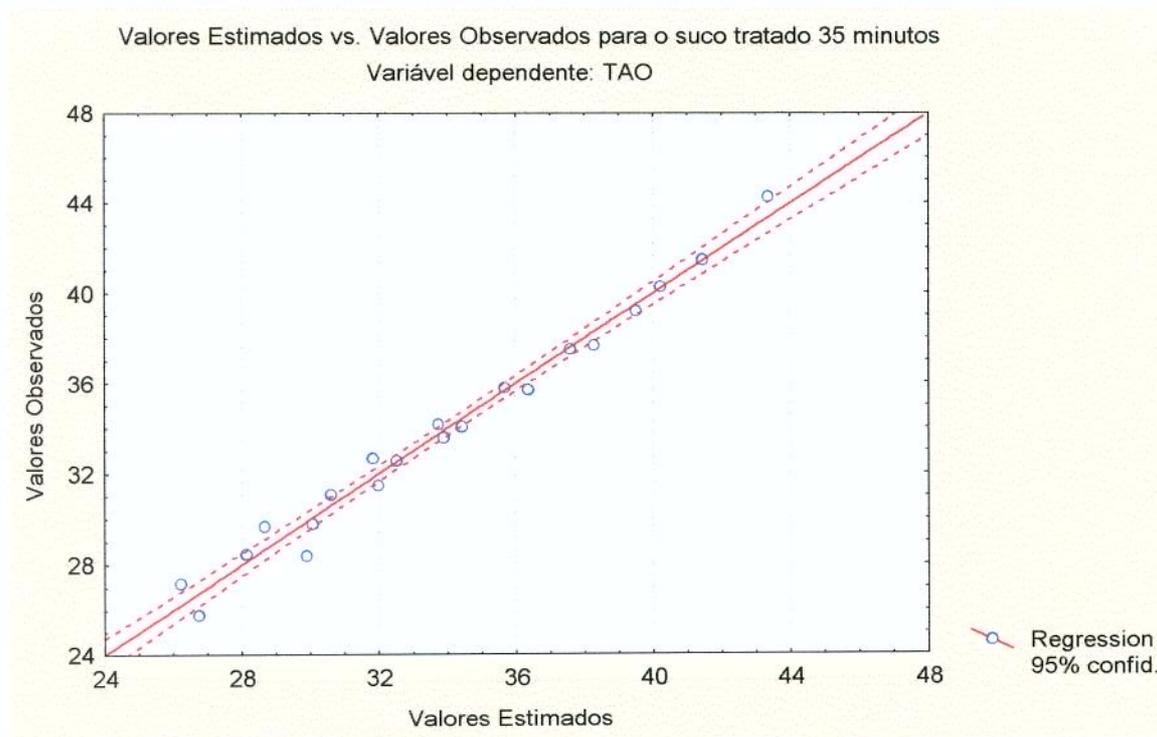


Figura 15: Relação entre os valores obtidos e os valores pré-supostos



4.1.5 Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de consistência no suco homogeneizado.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 31:

$$K = 10439,18 - 309,513\text{conc} + 63,147T + 2,295\text{conc}^2 - 0,929\text{conc}*T + 0,152T^2$$

Equação 31

Com $R^2 = 0,7870$ (coeficiente de correlação)

onde:

K = índice de consistência Pa.sⁿ

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 16: Efeito da homogeneização sobre o índice de consistência do suco.

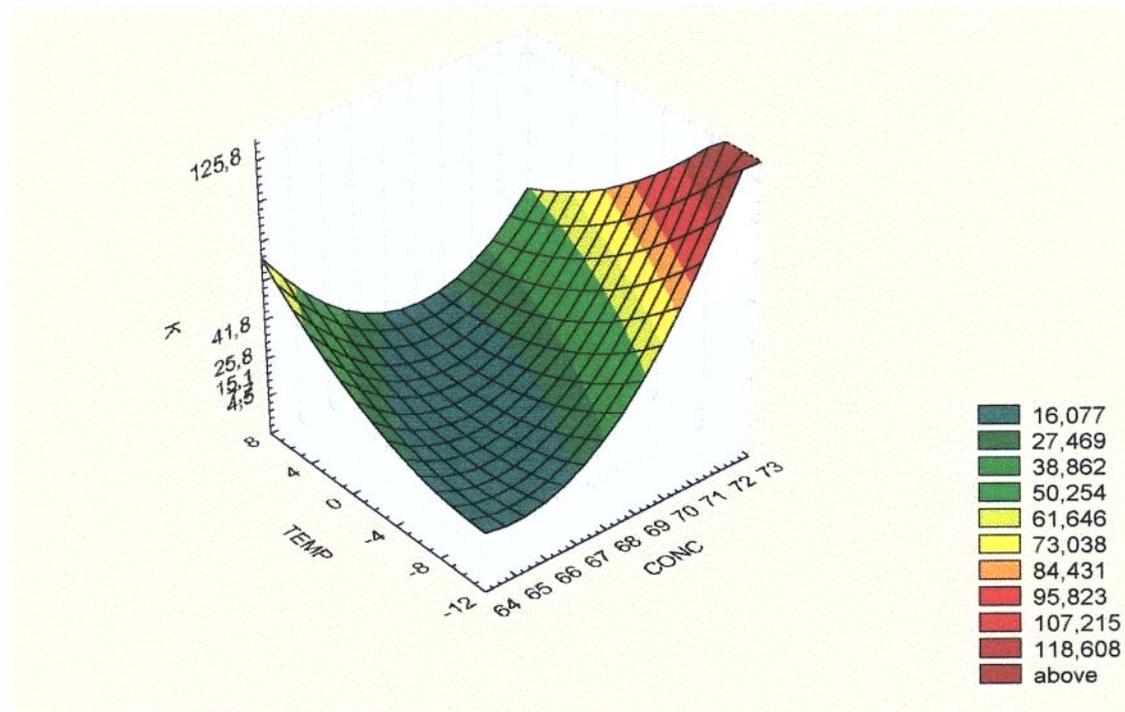
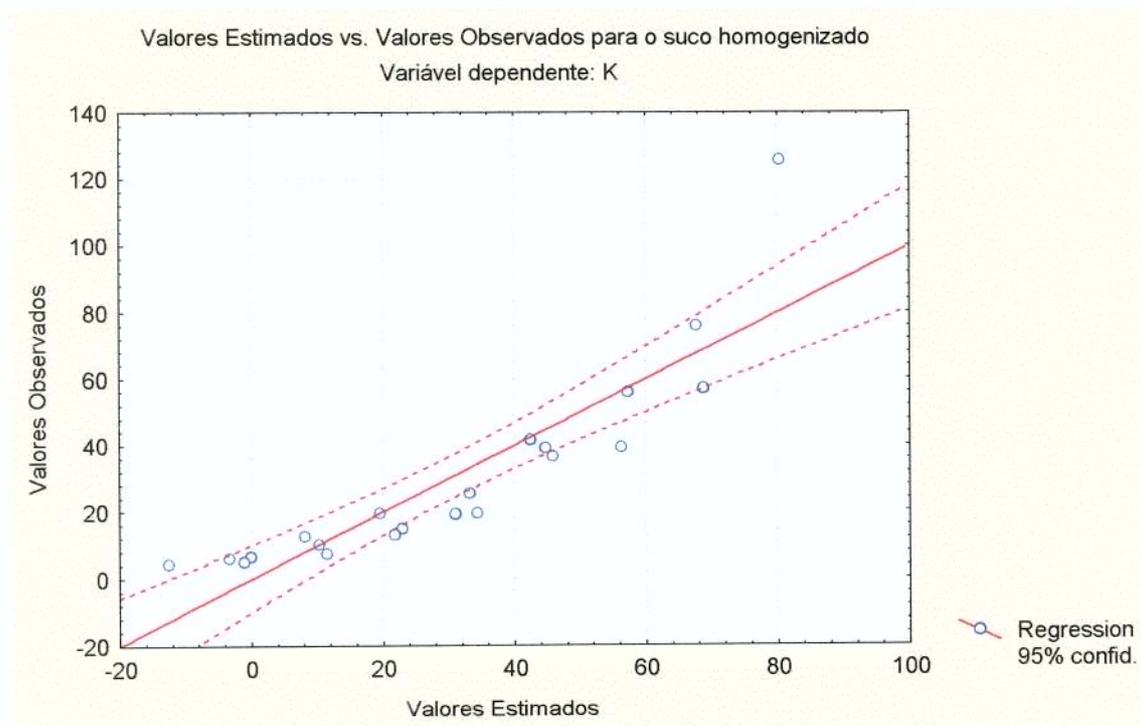


Figura 17: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.



4.1.6 Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de consistência no suco tratado enzimaticamente por 10 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 32:

$$K = 12746,08 - 377,435\text{conc} + 71,01T + 2,795\text{conc}^2 - 1,046\text{conc} \cdot T + 0,143T^2 \quad \text{Equação 32}$$

Com $R^2 = 0,7668$ (coeficiente de correlação)

onde:

K = índice de consistência Pa.sⁿ

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 18: Efeito do tratamento enzimático de 10 minutos sobre o índice de consistência.

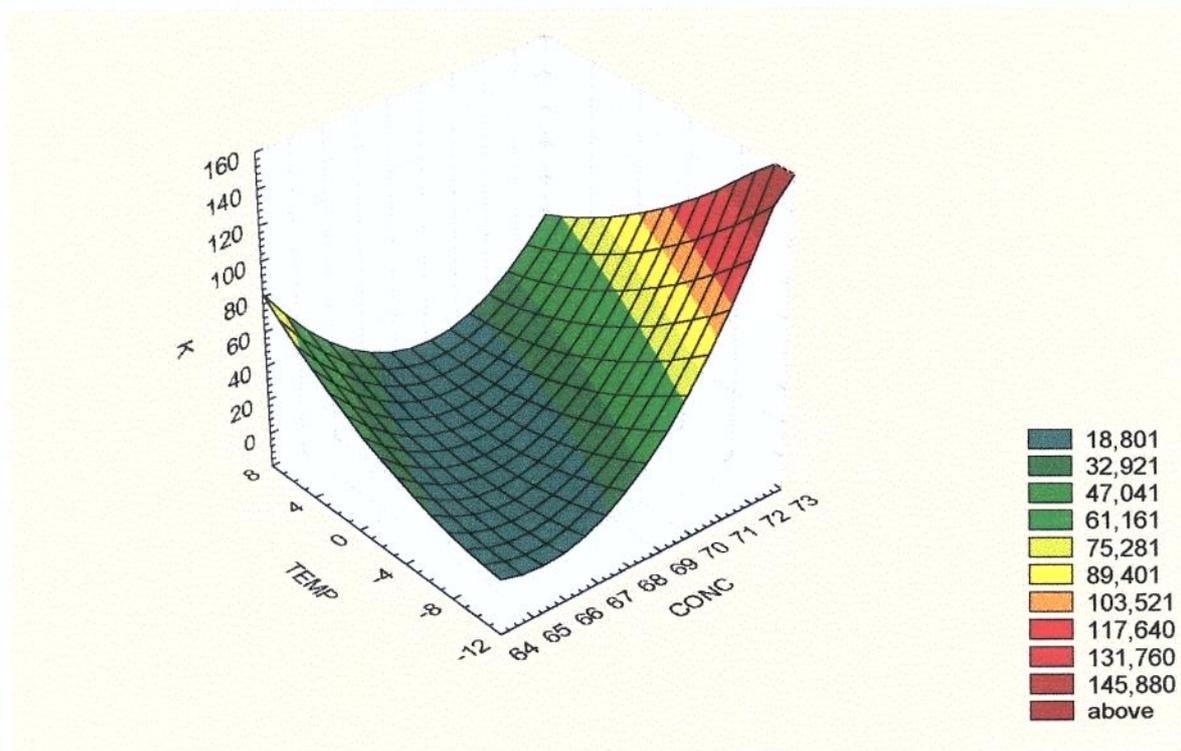
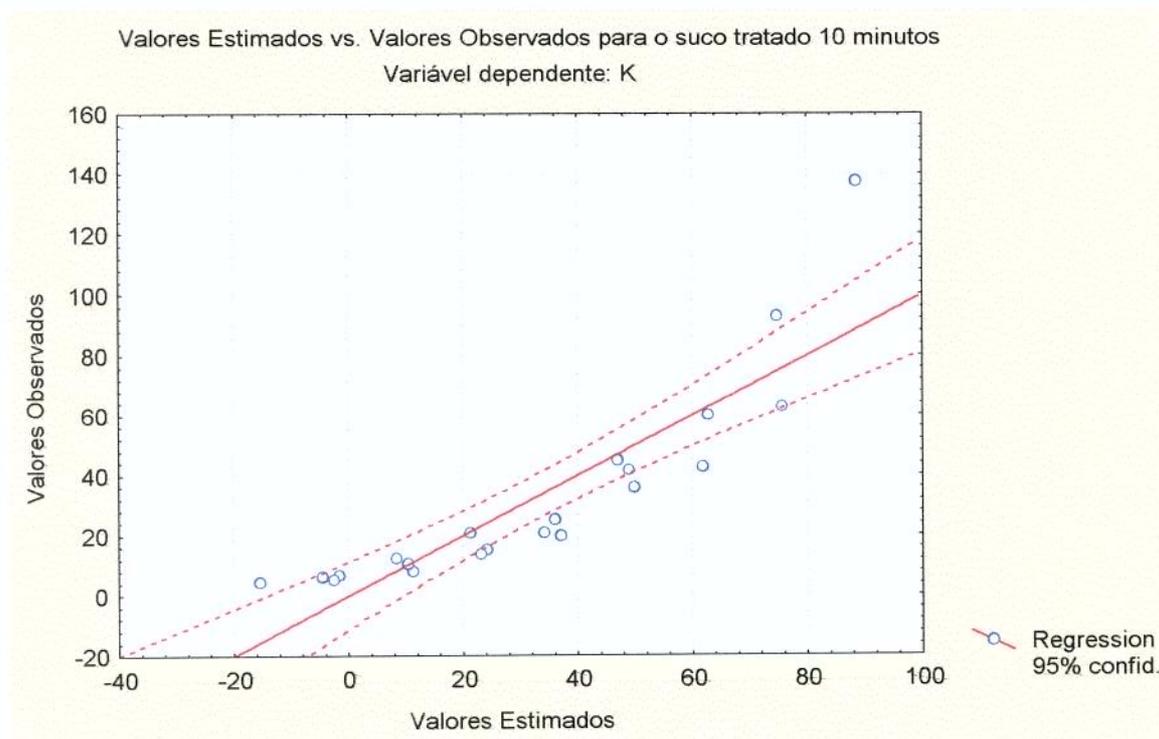


Figura 19: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos



4.1.7 Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de consistência no suco tratado enzimaticamente por 20 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 33:

$$K = 11292,626 - 334,595\text{conc} + 62,555T + 2,48\text{conc}^2 - 0,922\text{conc} * T + 0,121T^2 \quad \text{Equação 33}$$

Com $R^2 = 0,7795$ (coeficiente de correlação)

onde:

K = índice de consistência Pa.s^n

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 20: Efeito do tratamento enzimático de 20 minutos sobre o índice de consistência.

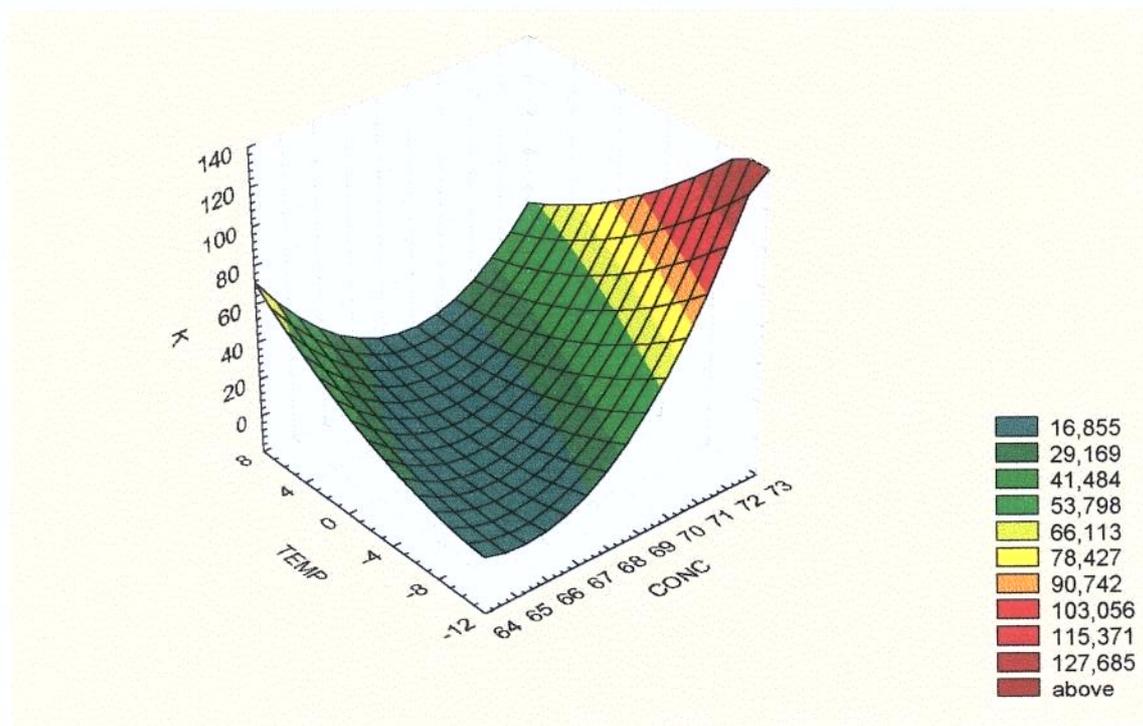
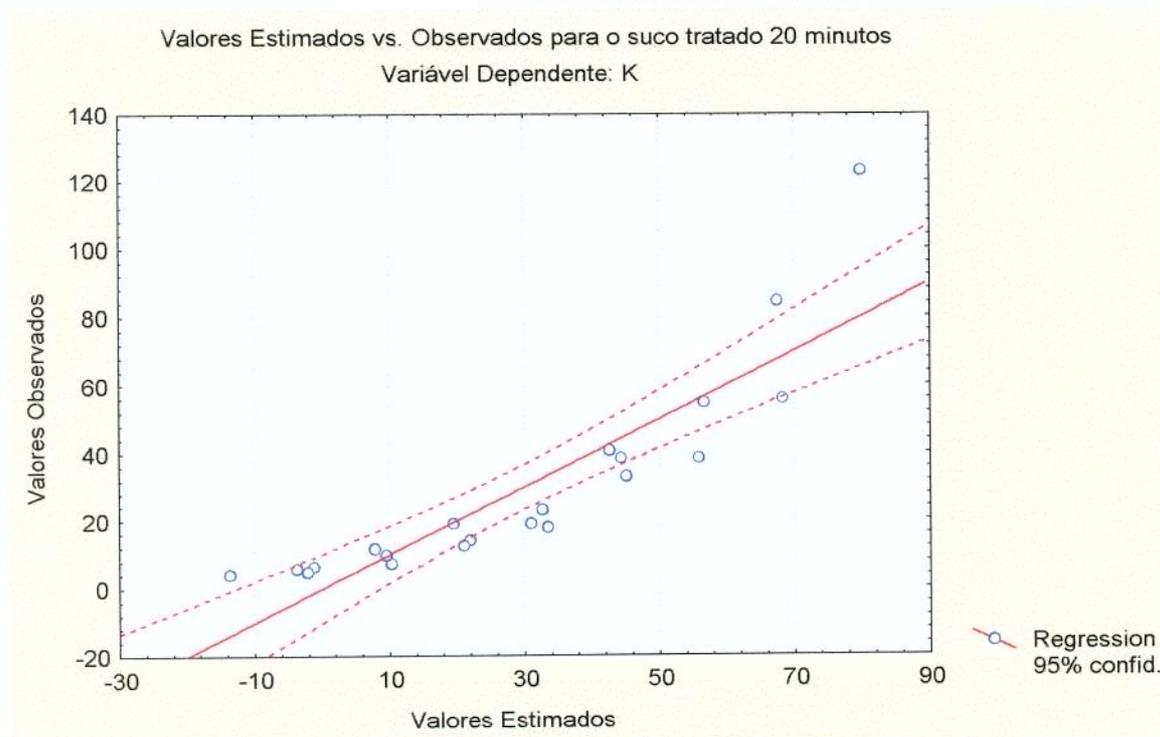


Figura 21: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos



4.1.8 Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de consistência no suco tratado enzimaticamente por 35 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 34:

$$K = 11026,863 - 326,735\text{conc} + 61,09T + 2,422\text{conc}^2 - 0,9\text{conc} \cdot T + 0,118T^2 \quad \text{Equação 34}$$

Com $R^2 = 0,7795$ (coeficiente de correlação)

onde:

K = índice de consistência Pa.sⁿ

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 22: Efeito do tratamento enzimático de 35 minutos sobre o índice de consistência.

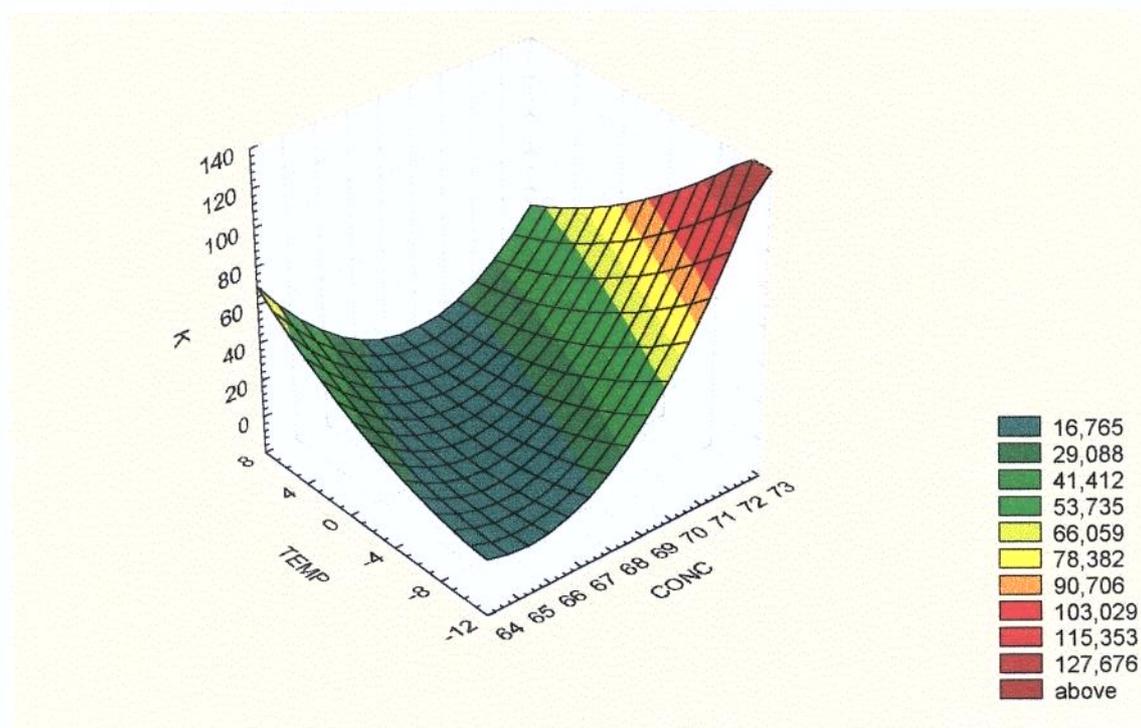
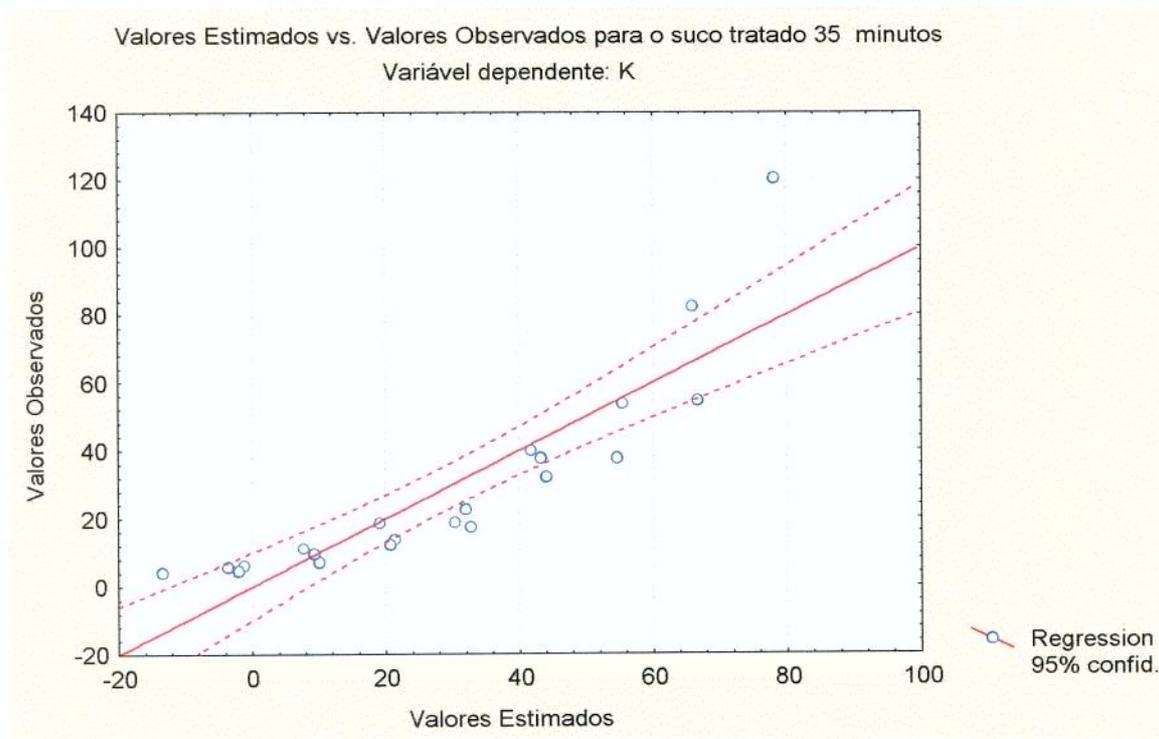


Figura 23: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos



4.1.9 Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de comportamento no suco homogeneizado.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 35:

$$n = 10,011 + 0,314\text{conc} + 0,015T - 0,002\text{conc}^2 + 4,211e^{-6}T^2 \quad \text{Equação 35}$$

Com $R^2 = 0,1844$ (coeficiente de correlação)

onde:

K = índice de consistência Pa.s^n

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 24: Efeito da homogeneização sobre o índice de comportamento.

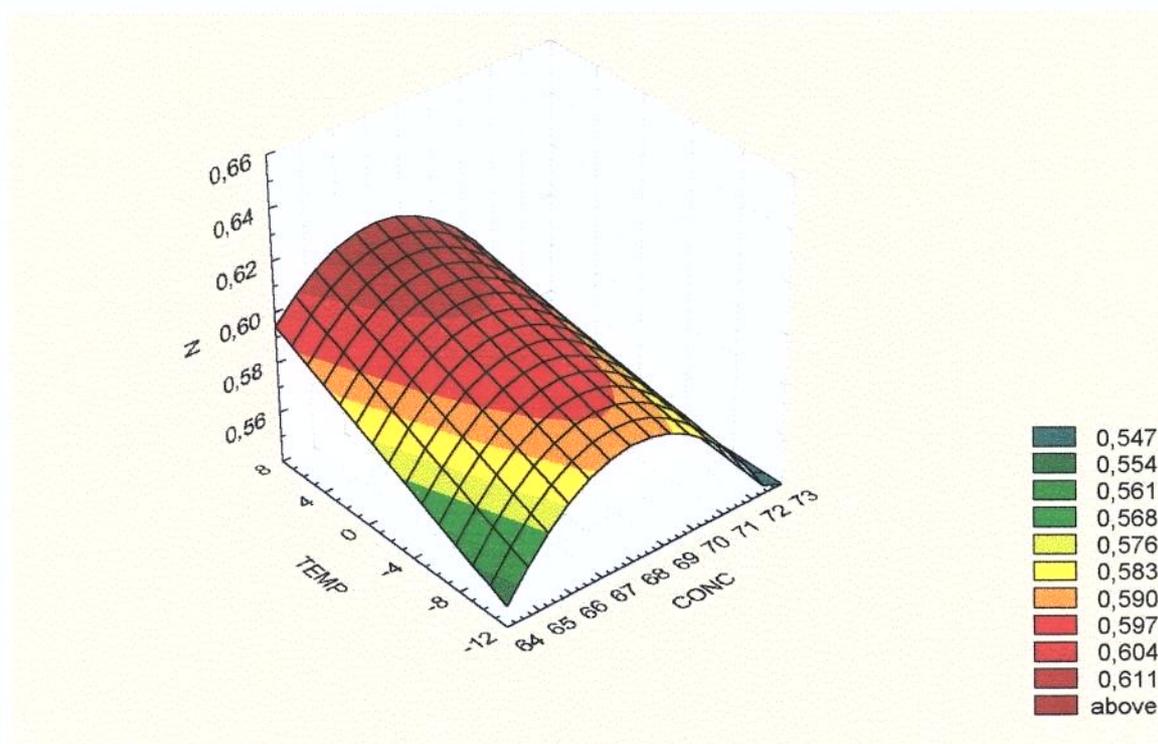
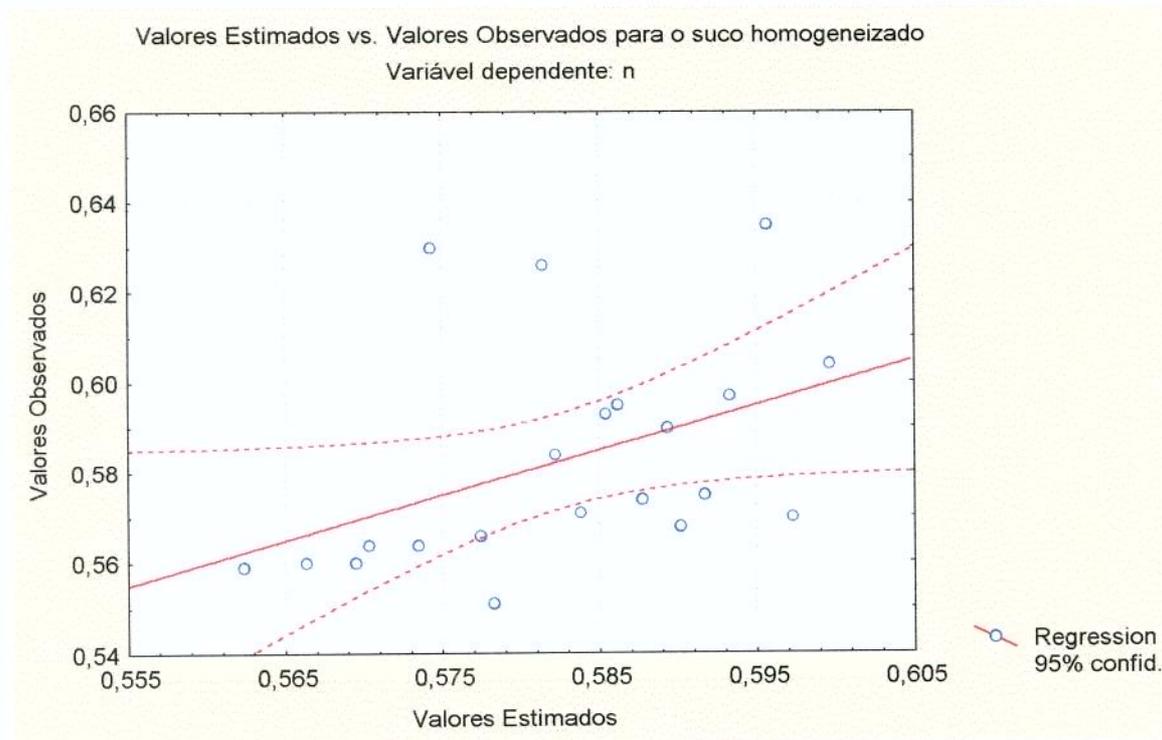


Figura 25: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos



4.1.10 Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de comportamento no suco tratado enzimaticamente por 10 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 36:

$$n = -6,673 + 0,211\text{conc} - 0,002T - 0,002\text{conc}^2 + 3,304e^{-5}\text{conc} \cdot T + 7,033e^{-5}T^2 \quad \text{Equação 36}$$

Com $R^2 = 0,1907$ (coeficiente de correlação)

onde:

K = índice de consistência $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 26: Efeito do tratamento enzimático de 10 minutos sobre o índice de comportamento.

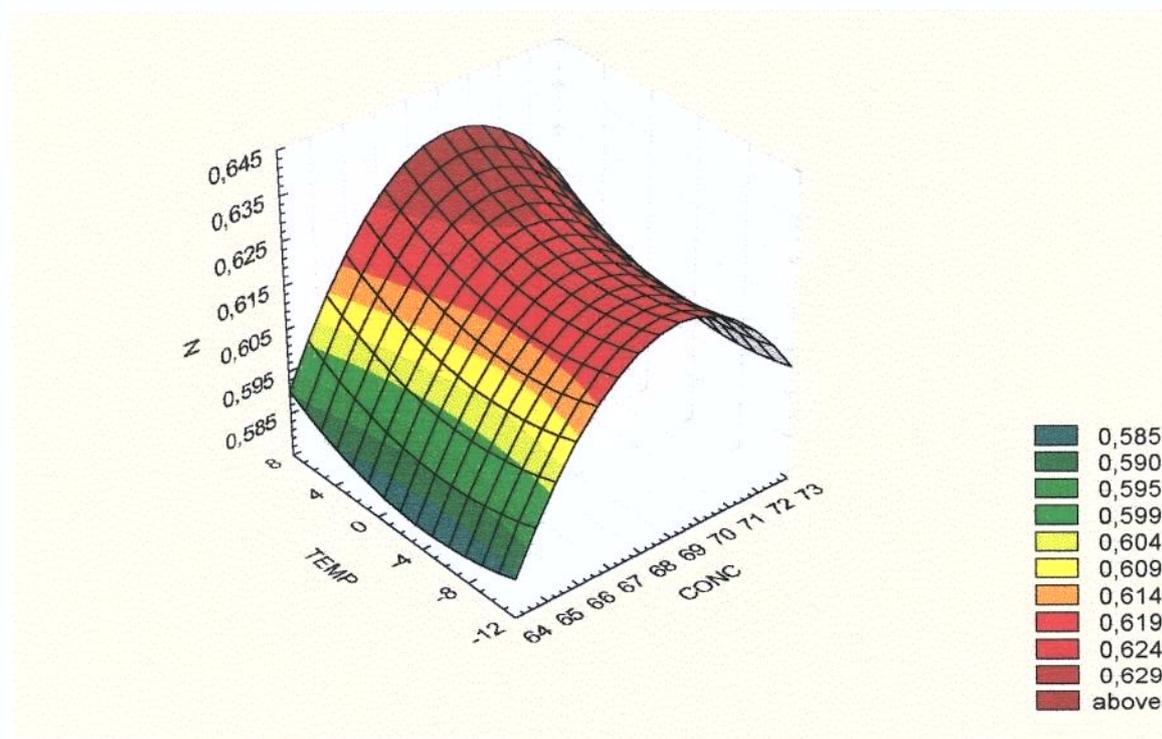
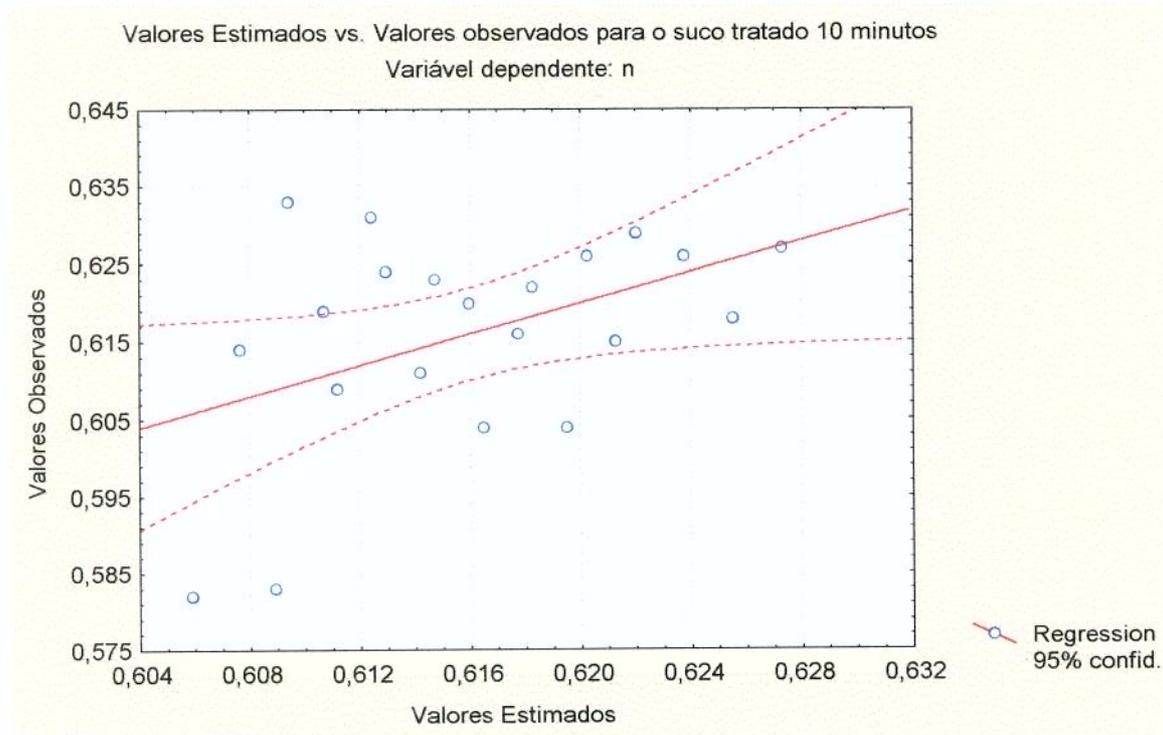


Figura 27: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos



4.1.11 Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de comportamento no suco tratado enzimaticamente por 20 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 37:

$$n = -3,749 + 0,126\text{conc} - 0,001\text{conc}^2 + 7,0008e^{-6}\text{conc} \cdot T + 1,715e^{-6}T^2 \quad \text{Equação 37}$$

Com $R^2 = 0,4163$ (coeficiente de correlação)

onde:

K = índice de consistência Pa.sⁿ

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 28: Efeito do tratamento enzimático de 20 minutos sobre o índice de comportamento.

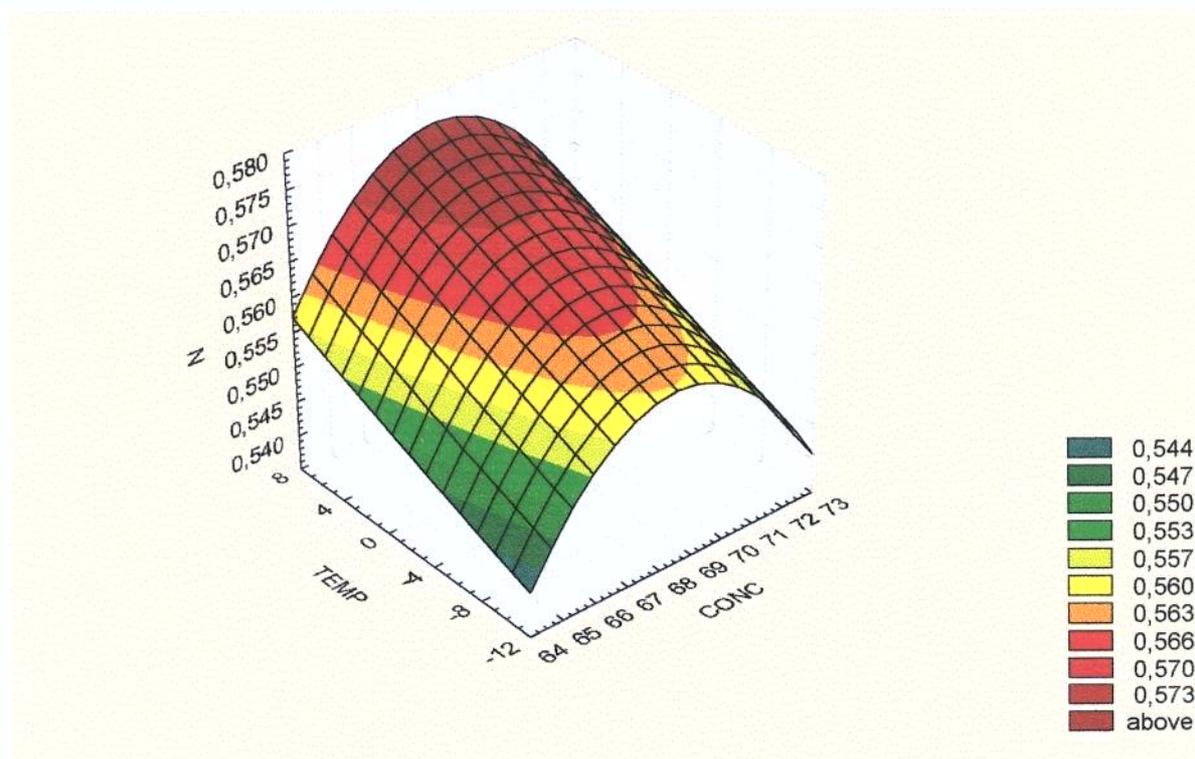
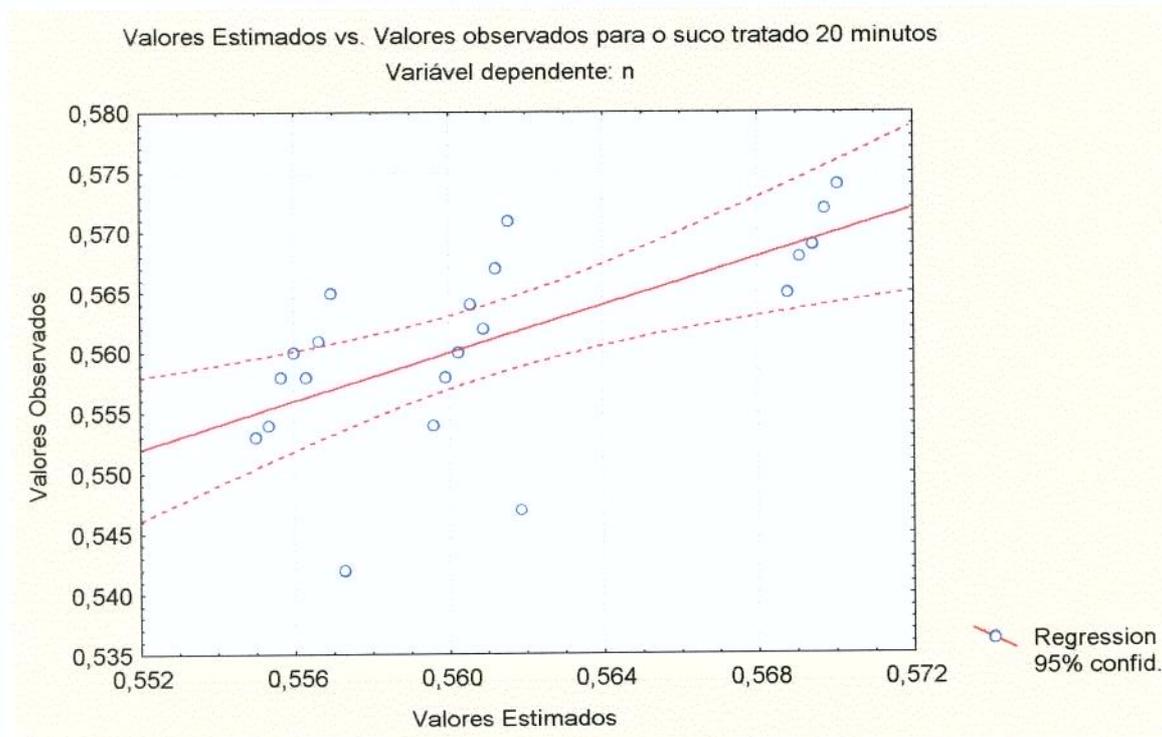


Figura 29: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.



4.1.12 Efeito da temperatura e da concentração sobre o índice de comportamento no suco tratado enzimaticamente por 35 minutos

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 38:

$$\eta = -20,782 + 0,618\text{conc} - 0,113T - 0,004\text{conc}^2 + 0,002\text{conc}*T$$

Equação 38

Com $R^2 = 0,2468$ (coeficiente de correlação)

onde:

K = índice de consistência Pa.sⁿ

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 30: Efeito do tratamento enzimático de 35 minutos sobre o índice de comportamento.

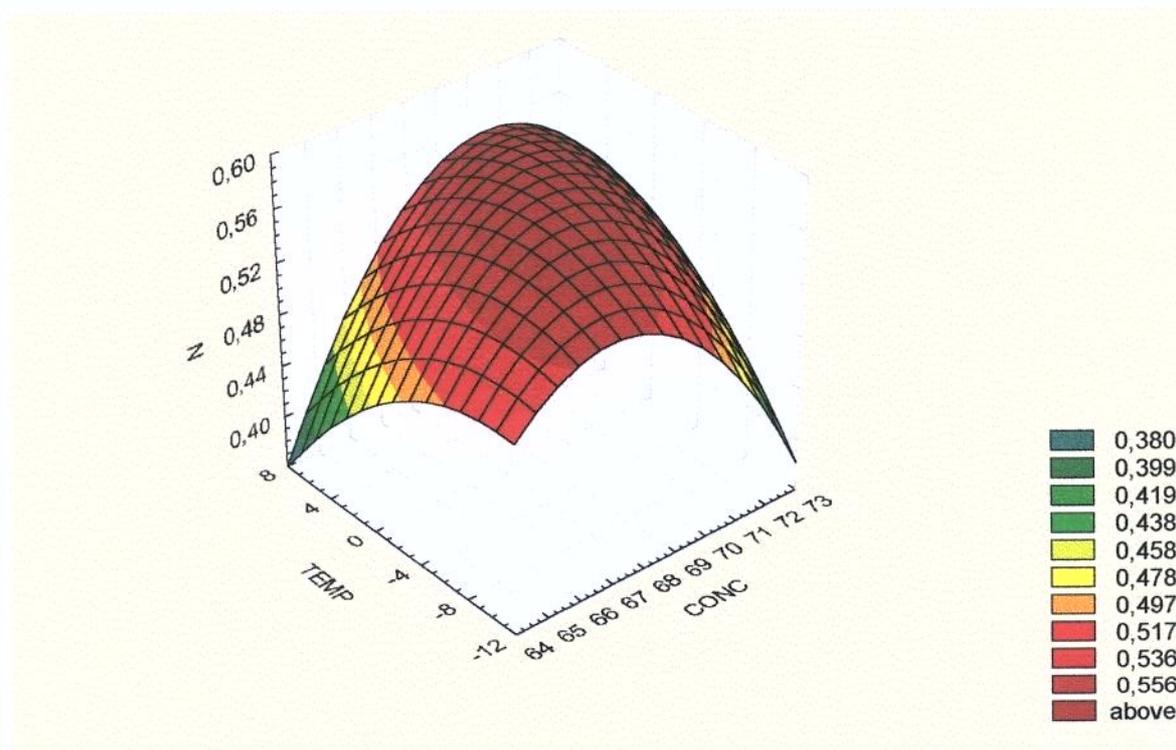
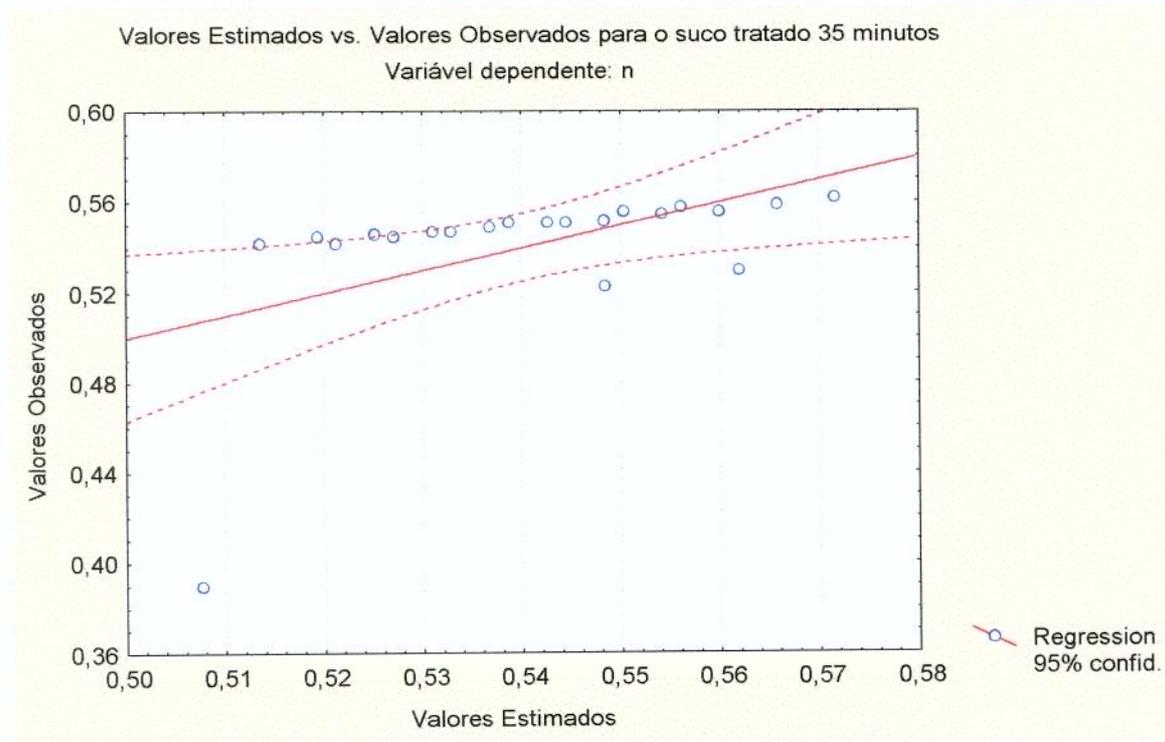


Figura 31: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.



4.1.13 Efeito da temperatura e da concentração sobre a viscosidade do suco homogeneizado.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 39:

$$\begin{aligned} \mu_{ap} = & 1168,591 - 34,916\text{conc} + 7,437T + 0,261\text{conc}^2 \\ & + 0,111\text{conc}*T + 0,01T^2 \end{aligned} \quad \text{Equação 39}$$

Com $R^2 = 0,8312$ (coeficiente de correlação)

onde:

μ_{ap} = viscosidade aparente Pa.s

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 32: Efeito da homogeneização sobre a viscosidade aparente.

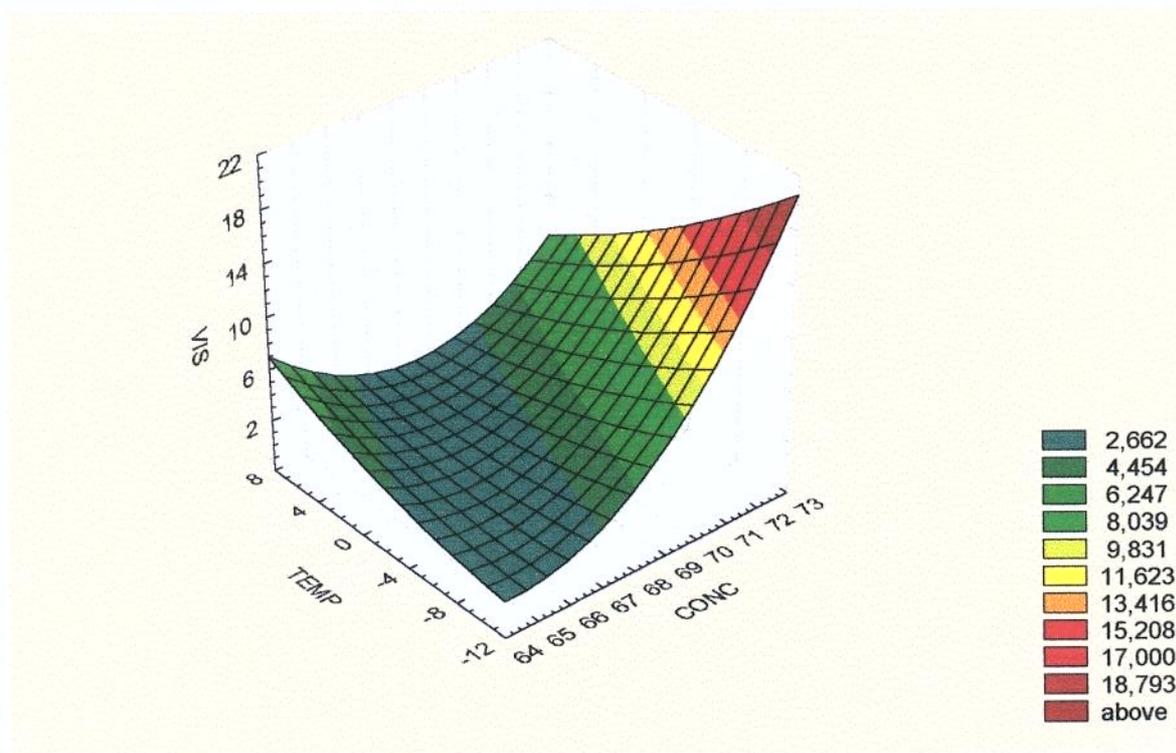
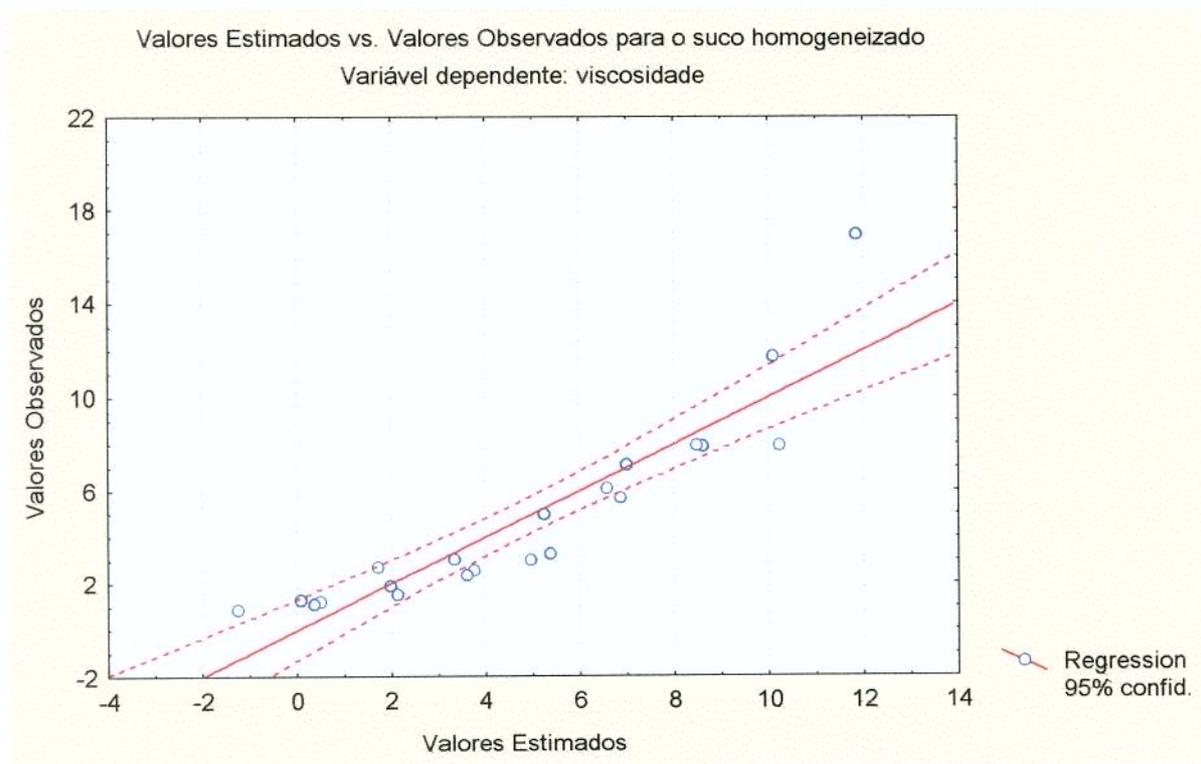


Figura 33: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.



4.1.14 Efeito da temperatura e da concentração sobre a viscosidade do suco tratado enzimaticamente por 10 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 40:

$$\begin{aligned} \mu_{ap} = & 2168,594 - 64,24\text{conc} + 12,214T + 0,476\text{conc}^2 \\ & - 0,18\text{conc}*T + 0,027T^2 \end{aligned} \quad \text{Equação 40}$$

Com $R^2 = 0,7668$ (coeficiente de correlação)

onde:

μ_{ap} = viscosidade aparente Pa.s

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 34: Efeito do tratamento enzimático de 10 minutos sobre a viscosidade aparente.

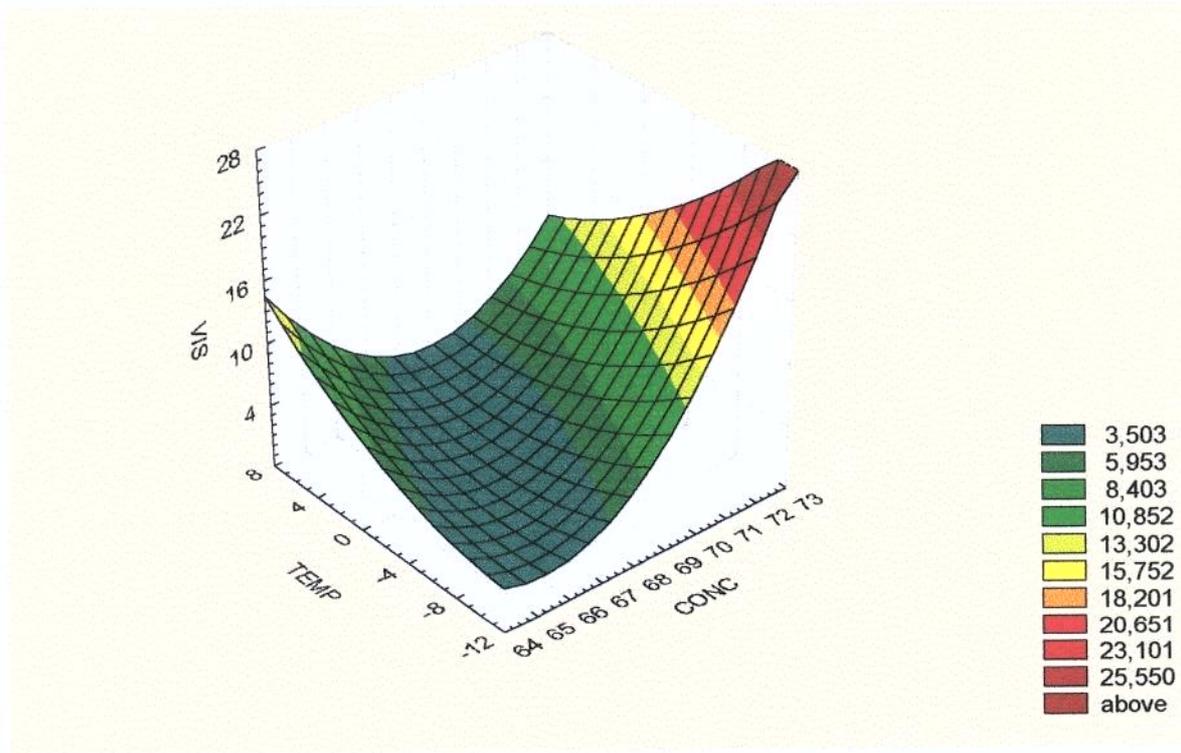
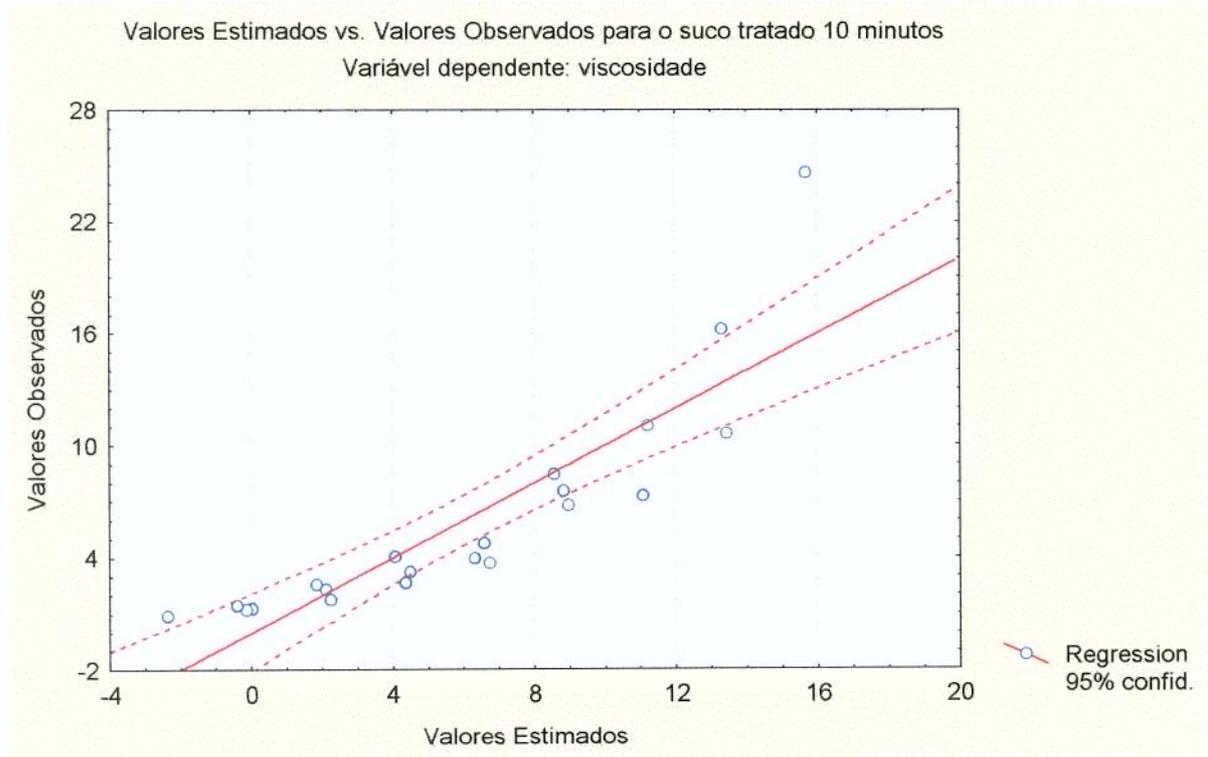


Figura 35: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.



4.1.15 Efeito da temperatura e da concentração sobre a viscosidade do suco tratado enzimaticamente por 20 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 41:

$$\begin{aligned} \mu_{ap} = & 1398,825 - 41,51\text{conc} + 7,734T + 0,308\text{conc}^2 \\ & - 0,114\text{conc}*T + 0,015T^2 \end{aligned} \quad \text{Equação 41}$$

Com $R^2 = 0,7916$ (coeficiente de correlação)

onde:

μ_{ap} = viscosidade aparente Pa.s

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 36: Efeito do tratamento enzimático de 20 minutos sobre a viscosidade aparente.

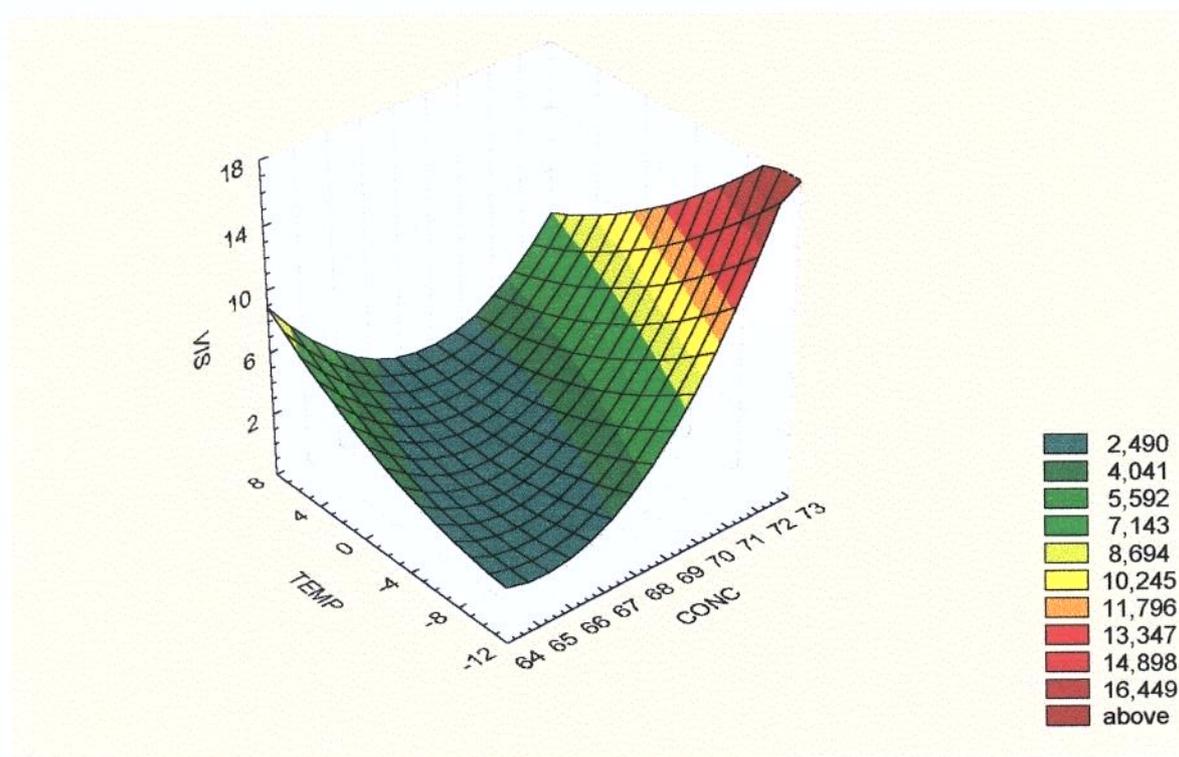
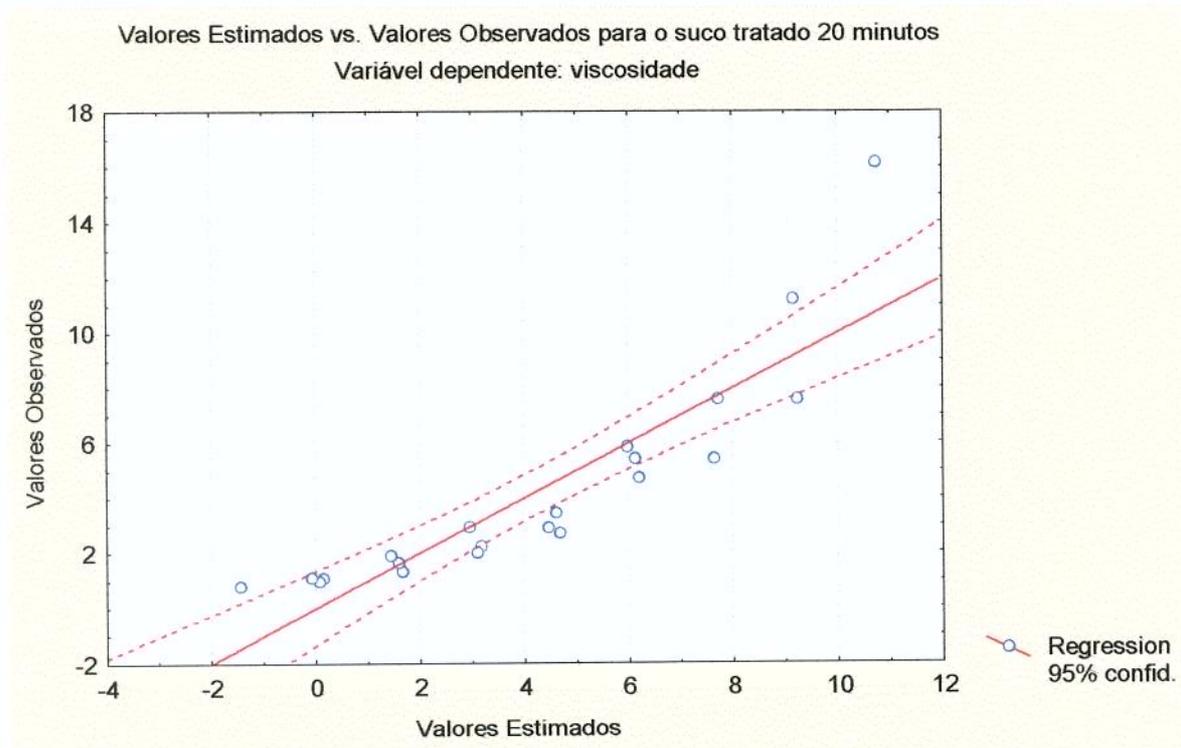


Figura 37: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.



4.1.16 Efeito da temperatura e da concentração sobre a viscosidade do suco tratado enzimaticamente por 35 minutos.

A partir dos resultados experimentais, procedeu-se à análise da superfície do modelo através da regressão múltipla. O modelo que melhor representa pode ser visto na equação 42:

$$\begin{aligned} \mu_{ap} = & 1278,83 - 37,958\text{conc} + 7,081T + 0,282\text{conc}^2 \\ & - 0,105\text{conc}*T + 0,014T^2 \end{aligned} \quad \text{Equação 42}$$

Com $R^2 = 0,7939$ (coeficiente de correlação)

onde:

μ_{ap} = viscosidade aparente Pa.s

conc = concentração final do suco concentrado em °Brix

T = temperatura de armazenamento do suco em Kelvin

Figura 38: Efeito do tratamento enzimático de 35 minutos sobre a viscosidade aparente.

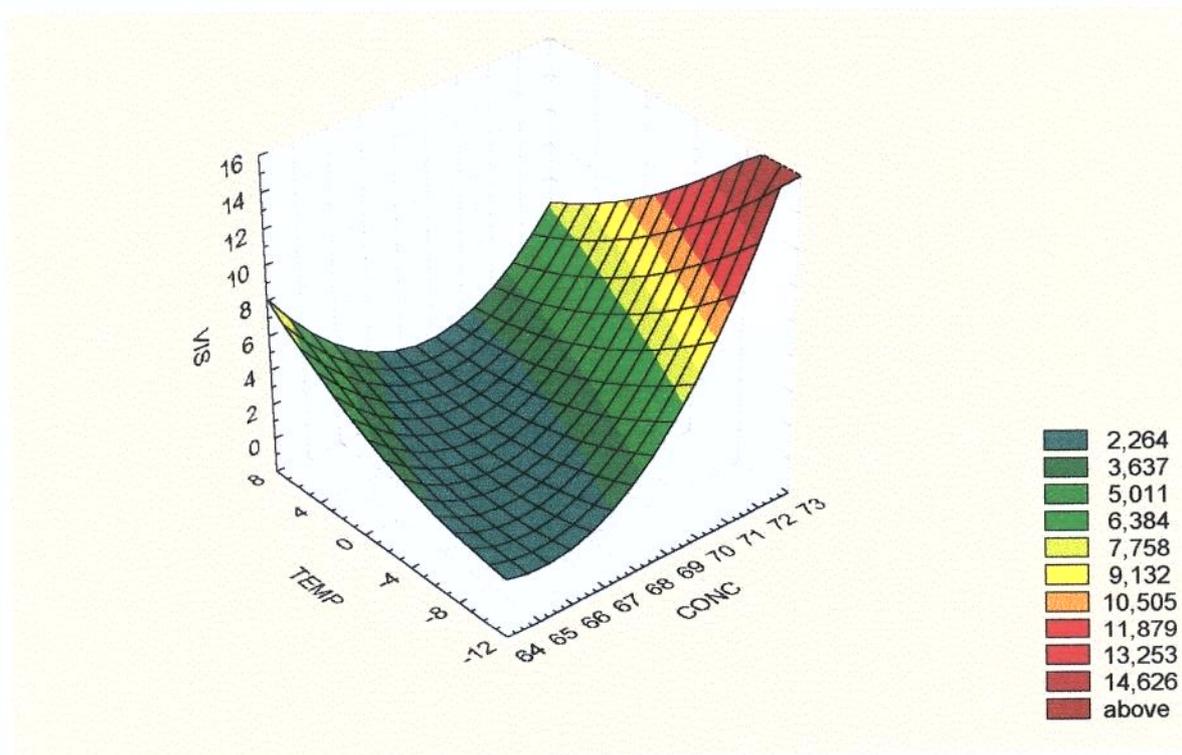
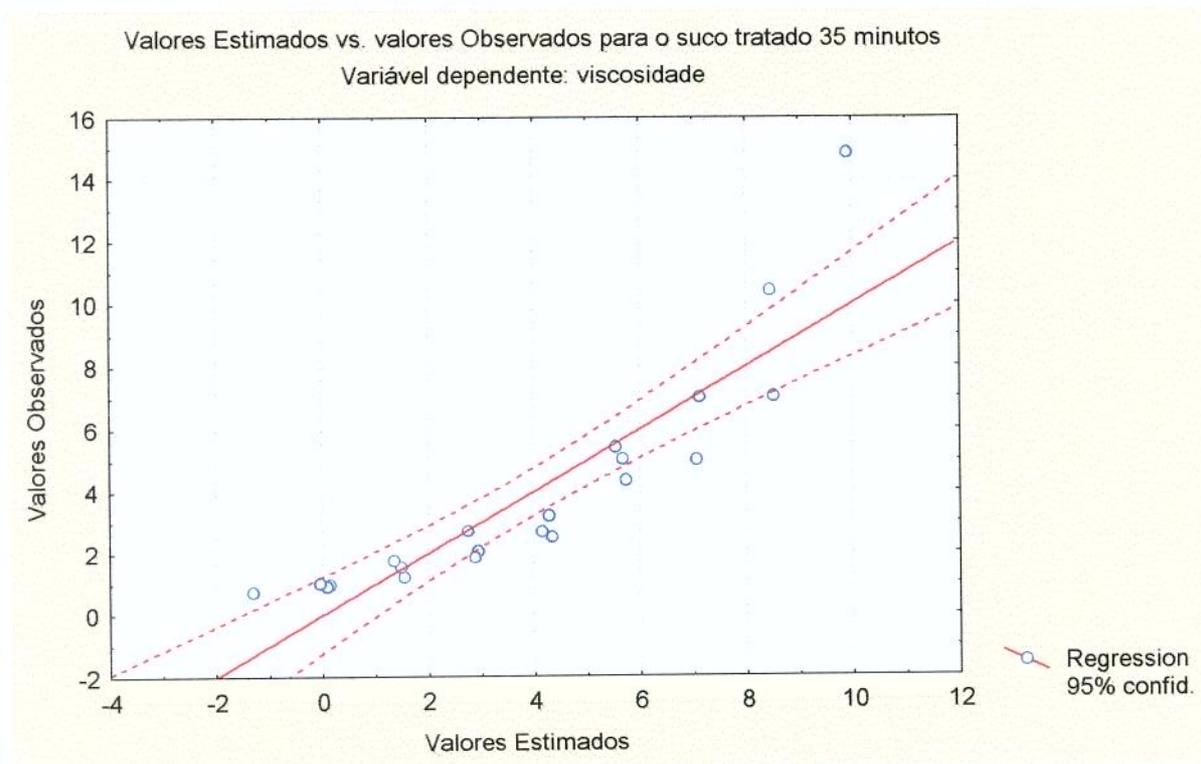


Figura 39: Relação dos valores obtidos com os valores pré-supostos.



4.1.17 Comportamento Cinético

As alterações ocorridas para o suco padrão, o qual não foi submetido a tratamentos, para o suco homogeneizado e os sucos tratados enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos, podem ser observados nas tabelas a seguir:

Tabela 18: Efeitos ocorridos no suco padrão (65°Brix) e armazenado durante um ano nas diferentes temperaturas.

	Padrão (65°Brix)					
	Temperatura(°C)					
	-15		-10		-5	
	Período de Armazenamento (mês)					
	0	12	0	12	0	12
Viscosidade Aparente (Pa.s)	1,872	2,169	1,417	1,504	0,993	1,087
Escurecimento (absorbância a 420 nm)	0,137	0,142	0,139	0,144	0,139	0,144
Vitamina C (mg / 100 g)	45,34	41,45	45,12	39,90	45,10	38,16

Tabela 19: Efeitos ocorridos nos sucos tratados enzimaticamente e no suco homogeneizado, todos concentrados a 65°Brix e armazenados durante um ano a -10°C.

	Tratamento Enzimático (Tempo em minutos)						Homogeneizado	
	10		20		35		Período de Armazenamento (mês)	
	0	12	0	12	0	12	0	12
Viscosidade Aparente (Pa.s)	1,220	1,329	1,001	1,080	0,916	0,984	1,132	1,232
Escurecimento (absorbância a 420 nm)	0,144	0,149	0,140	0,145	0,136	0,141	0,142	0,147
Vitamina C (mg / 100 g)	45,12	37,42	45,12	37,42	45,12	38,04	45,12	38,32

Tabela 20: Efeitos ocorridos nos sucos tratados enzimaticamente e no suco homogeneizado, todos concentrados a 68°Brix e armazenados durante um ano a -10°C.

	Tratamento Enzimático (Tempo em minutos)						Homogeneizado	
	10		20		35			
	Período de Armazenamento (mês)						Período de Armazenamento (mês)	
	0	12	0	12	0	12	0	12
Viscosidade Aparente (Pa.s)	3,482	3,733	2,519	2,730	2,340	2,543	3,011	3,310
Escurecimento (absorbância a 420 nm)	0,136	0,142	0,133	0,138	0,129	0,134	0,135	0,140
Vitamina C (mg / 100 g)	45,15	39,46	45,15	40,11	45,15	40,78	45,15	41,09

Tabela 21: Efeitos ocorridos nos sucos tratados enzimaticamente e no suco homogeneizado, todos concentrados a 70°Brix e armazenados durante um ano a -10°C.

	Tratamento Enzimático (Tempo em minutos)						Homogeneizado	
	10		20		35		Período de Armazenamento (mês)	
	0	12	0	12	0	12	0	12
Viscosidade Aparente (Pa.s)	9,383	11,068	6,920	7,585	6,420	7,023	7,202	7,926
Escurecimento (absorbância a 420 nm)	0,131	0,136	0,128	0,133	0,124	0,129	0,139	0,143
Vitamina C (mg / 100 g)	45,23	40,26	45,23	41,27	45,23	41,61	44,99	42,01

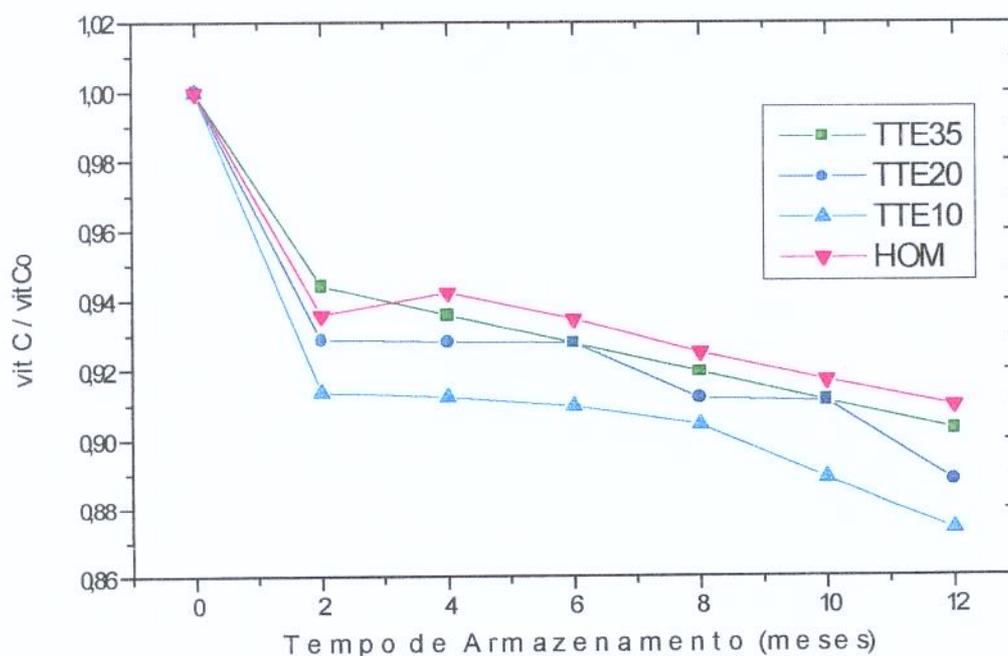
Através dos resultados obtidos nas tabelas 18 a 21 verificou-se que os dois tipos alternativos de tratamento (homogeneização e tratamento enzimático) reduzem a viscosidade do suco de laranja concentrado congelado. Para o tratamento de homogeneização a redução atingiu 20% em relação ao padrão que apresentou um viscosidade de 1,41766 Pa.s no mês zero para a temperatura de -10°C . Já para o tratamento enzimático a redução variou de acordo com o tempo de tratamento: 10 minutos aproximadamente 14%, 20 minutos 29%, 35 minutos 35%, todos em relação ao padrão (65°Brix) e referente a temperatura escolhida de -10°C .

Comparando os tratamentos alternativos entre si, obtemos uma maior redução da viscosidade no suco que foi submetido ao tratamento enzimático por 20 e 35 minutos. Já o tratado por 10 minutos obteve uma menor redução que o suco homogeneizado, o que significa que o tempo de tratamento enzimático de 10 minutos é insuficiente perante a homogeneização.

4.2 Ácido ascórbico (Vitamina C)

Na figura 40 pode-se observar que o comportamento da degradação de vitamina C segue uma reação de primeira ordem (equação 6):

Figura 40: Degradação da vitamina C do suco de laranja concentrado congelado nos diferentes tratamentos com 68°Brix durante um ano de armazenamento a -10°.



Para o ácido ascórbico os resultados obtidos nas tabelas 18 a 21 mostraram que nos dois tipos alternativos de tratamento e no padrão (65°Brix) houve degradação do ácido ascórbico após um ano de armazenamento. Comparado com o padrão no processo de homogeneização a degradação atingiu aproximadamente 15,1% em relação a quantidade inicial de 45,12 mg/100g para

concentração de 65°Brix e temperatura de -10°C . Já para o processo de tratamento enzimático a redução variou de acordo com o tempo de tratamento: 10 minutos aproximadamente 17,1%, 20 minutos aproximadamente 17,1%, 35 minutos aproximadamente 15,7%, e para o padrão, que é o suco que foi concentrado e armazenado sem sofrer nenhum tipo de tratamento especial aproximadamente 13,8%, todos em relação a quantidade inicial (mês zero) e referente a concentração de 65°Brix e temperatura abordada para o trabalho de -10°C .

Com essas porcentagens de degradação da vitamina C verificou-se que para os diferentes tempos de tratamento enzimático e para a homogeneização a perda durante o armazenamento de um ano foi similar quando comparados entre si. Com o padrão houve uma variação de 1,3 e 3,3% a mais de perda, valores que são considerados aceitáveis, pois o menor valor de vitamina C foi de 37,42 mg/100g o qual está dentro do valor exigido de retenção de vitamina C para o suco de laranja concentrado congelado. Portanto, este parâmetro de qualidade do suco mostrou um comportamento desejável perante a legislação.

A influência do aumento da concentração final do suco, na perda de vitamina C pode ser observada na tabela 22 e 23 para os dois tipos de tratamentos.

Tabela 22: Acompanhamento da degradação da vitamina C nas diferentes concentrações do suco de laranja tratado enzimaticamente, concentrado e armazenado a -10°C .

Concentração (°Brix)	Concentração inicial de vitamina C para o suco tratado enzimaticamente por 35 minutos (mg/100g)	Concentração final de vitamina C para o suco tratado enzimaticamente por 35 minutos (mg/100g)	Perda (%)
65	45,12	38,04	15,7
66	45,12	39,97	11,4
67	45,10	40,37	10,5
68	45,15	40,78	9,7
69	45,12	41,19	8,7
70	45,23	41,61	8,0
71	45,18	42,03	7,0

Tabela 23: Acompanhamento da degradação da vitamina C nas diferentes concentrações do suco de laranja homogeneizado concentrado e armazenado a -10°C .

Concentração (°Brix)	Concentração inicial de vitamina C para o suco homogeneizado (mg/100g)	Concentração final de vitamina C para o suco homogeneizado (mg/100g)	Perda (%)
65	45,12	38,32	15,10
66	45,12	39,97	11,41
67	45,10	40,82	9,5
68	45,15	41,09	9,0
69	45,00	42,44	5,7
70	45,00	42,01	6,6
71	45,12	41,60	7,8

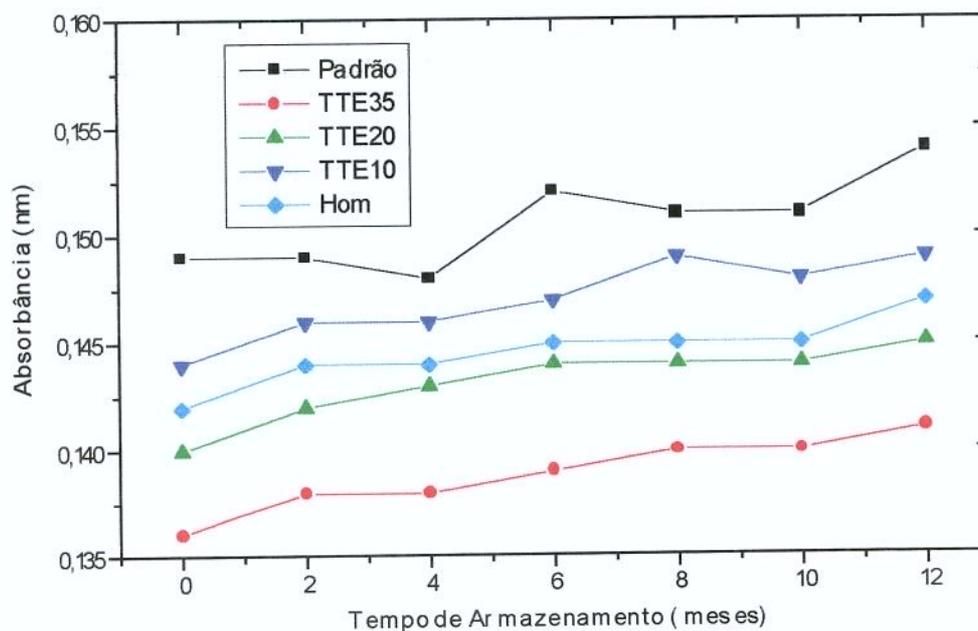
De acordo com as tabelas 22 e 23, as porcentagens de perda da vitamina C foram maiores para as concentrações mais baixas, mostrando que quanto maior o teor de água no suco maior a instabilidade do ácido ascórbico. Portanto, em concentrações mais elevadas a retenção de vitamina C foi maior, sem que ocorra variação de temperatura.

Observou-se também que quanto menor a temperatura de armazenamento menor a degradação da vitamina C, pois em temperaturas mais baixas menor é a velocidade das reações.

4.3 Absorbância

Os valores de absorbância a 420nm fornecem uma estimativa da extensão da formação de pigmentos escuros no suco de laranja devido a concentração e dos efeitos de temperatura e tempo de armazenamento. Através da figura 41 observa-se que tanto os sucos tratados enzimaticamente como o homogeneizado apresentaram menor escurecimento durante o período de armazenamento em relação ao suco padrão. Porém, como a porcentagem de escurecimento e a tendência das curvas foram similares entre os sucos, pode-se dizer que não houve diferença significativa entre eles.

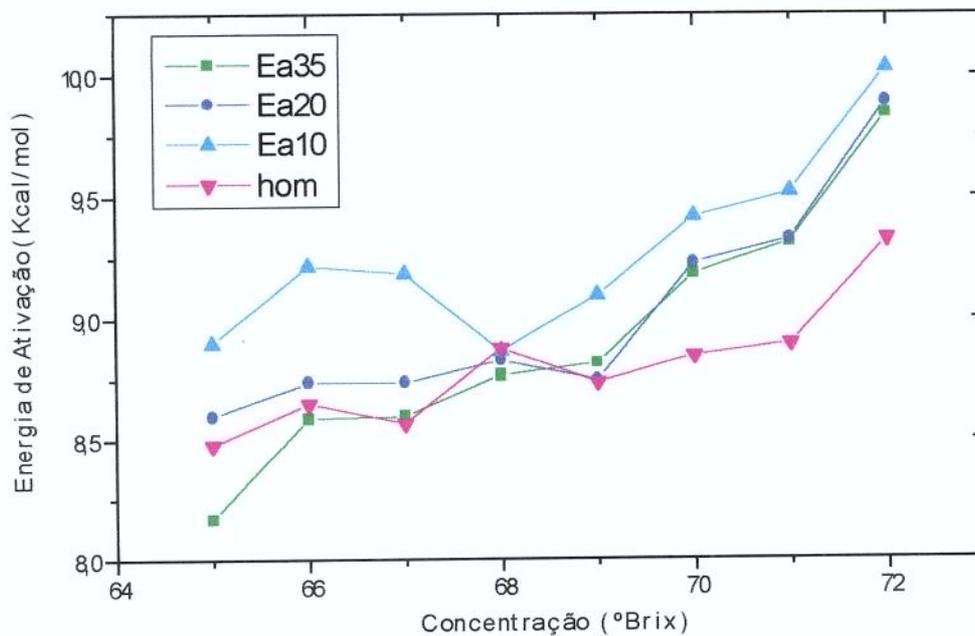
Figura 41: Comparação entre o escurecimento ocorrido nos sucos tratados enzimaticamente, o homogeneizado e o suco padrão durante um ano de armazenamento a -10°C .



4.4 Energia de Ativação

O cálculo da energia de ativação pode ser obtido após um ano de armazenamento, para o suco tratado enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos e o homogeneizado, através da qual pode-se observar o comportamento cinético da viscosidade e da vitamina C com o aumento da concentração em $^{\circ}\text{Brix}$.

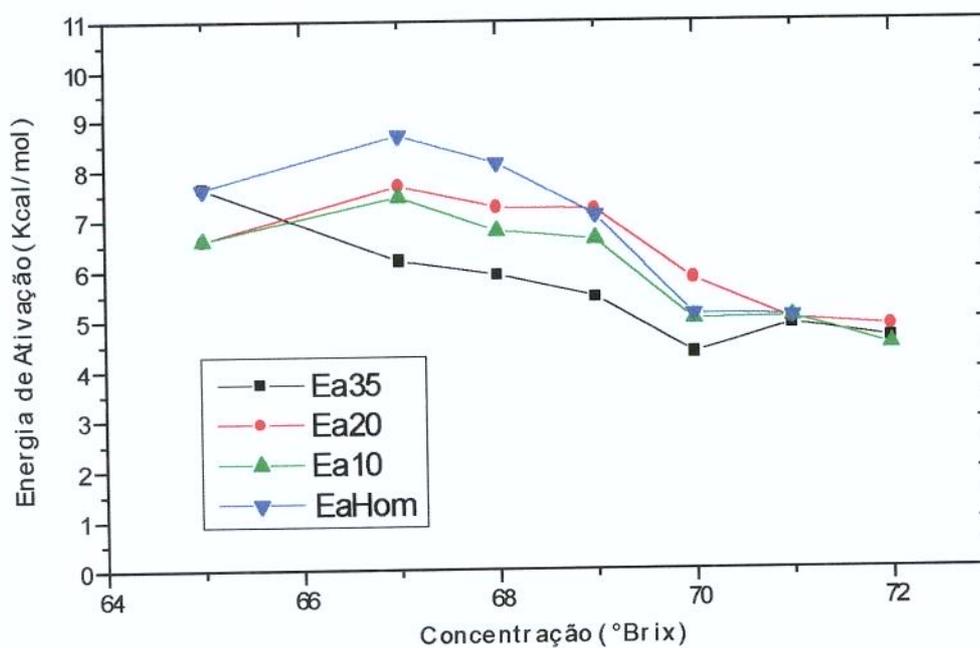
Figura 42: Comportamento da energia de ativação para a viscosidade em relação ao aumento da concentração ($^{\circ}$ Brix) para os sucos tratados enzimaticamente e para o homogeneizado após um ano de armazenamento.



Na figura 42 verificamos que com o aumento da concentração, uma maior energia é necessária para o escoamento do suco de laranja concentrado. Assim, maior será a energia necessária para produzir convecção e melhorar a eficiência térmica. Com relação a viscosidade a energia de ativação é a barreira de energia que deve ser vencida antes que o processo elementar de escoamento possa ocorrer. O tempo de tratamento enzimático de 10 minutos foi o que requereu

maior energia para escoar e apresentou um comportamento monotônico. Já os sucos tratados por 20 e 35 minutos requereram energia de ativação menores e similares para o escoamento do fluido. Quanto ao homogeneizado apresentou valores um pouco menores entre 69 e 72°Brix, mas mesmo assim o comportamento foi similar ao enzimático.

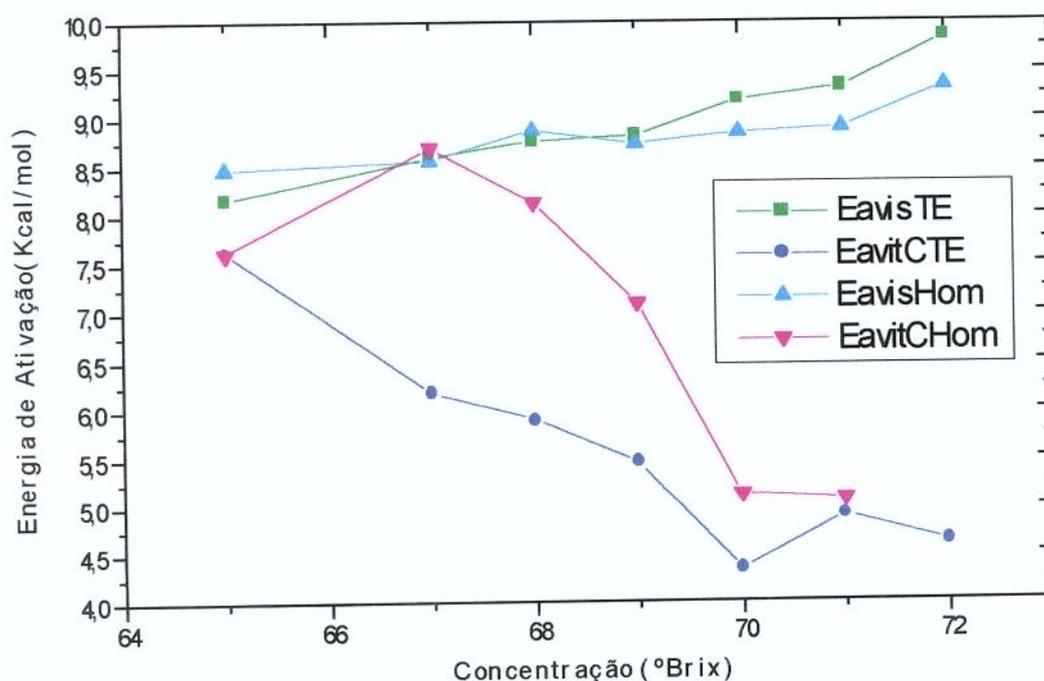
Figura 43: Comportamento da energia de ativação para a vitamina C em relação ao aumento da concentração (°Brix) para o suco tratado enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos e o homogeneizado.



Apesar de se ter observado nas tabelas 22 e 23 (item 4.2) que em altas concentrações o suco retém mais vitamina C após a reconstituição, sem que ocorra variação de temperatura, o contrário ocorre com a energia de ativação. A energia de ativação é menor para os sucos mais concentrados, porque o cálculo desta energia envolve todas as temperaturas utilizadas no armazenamento dos sucos, ou seja, envolve a variação de temperatura para cada °Brix.

Na figura 43 observa-se que para o suco em baixas concentrações é necessário aproximadamente o dobro do requerimento de energia que para as altas concentrações. Portanto, em altas concentrações (suco não reconstituído) a vitamina C está mais sensível a degradação já que fica mais exposta aos agentes oxidantes (luz, oxigênio e temperatura). De acordo com a equação de Arrhenius, as moléculas devem adquirir uma certa energia crítica, a energia de ativação, antes que possam reagir, sendo que o fator Boltzmann $e^{-E_a / RT}$, é a fração das moléculas que conseguiram obter a energia necessária.

Figura 44: Comparação entre o comportamento da energia de ativação da viscosidade e da vitamina C para o suco tratado enzimaticamente por 35 minutos e para o homogeneizado.



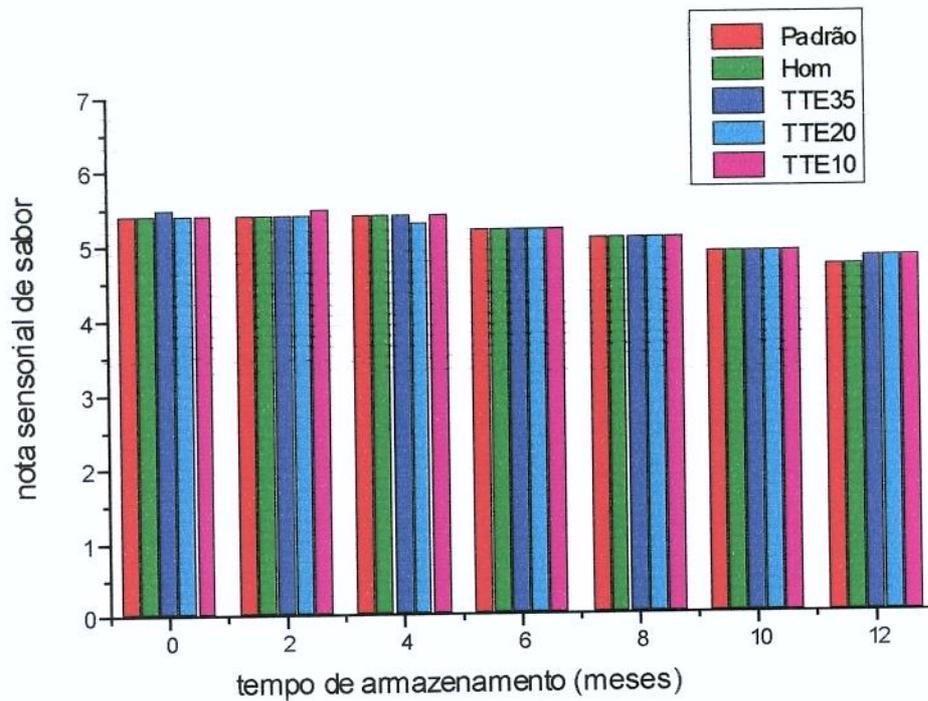
Na figura 44, verificamos o comportamento inverso da energia de ativação com aumento da concentração para a viscosidade e a vitamina C. Pois no caso da viscosidade a energia de ativação está relacionada com a energia necessária para o fluido escoar, o que aumenta com o aumento da concentração (°Brix). Para a

vitamina C indica a energia necessária para as moléculas reagirem e proporcionarem a sua degradação o que se torna mais fácil com o aumento da concentração.

4.5 Análise sensorial

As notas alcançadas para o suco padrão, o suco tratado enzimaticamente por 10, 20, 35 minutos e o homogeneizado, foram em média 5,2, na escala hedônica não-estruturada de 9 centímetros. Através da figura 45, verificamos que tanto o tratamento enzimático quanto a homogeneização não proporcionaram sabor desagradável ao suco que provocasse uma rejeição ao produto final. E principalmente houve estabilidade da polpa e turbidez apreciável para o suco de laranja reconstituído.

Figura 45: Relação entre a nota sensorial de sabor e o tempo de armazenamento para o suco padrão, os sucos tratados enzimaticamente por 10, 20 e 35 minutos e o homogeneizado na temperatura de -10°C .



4.6 pH

O valor do pH tem influência na viscosidade, se houver uma queda e o pH atingir valores inferiores a 3, ocorre hidrólise, o que alteraria o comportamento da viscosidade. A faixa de variação de pH pode ser observada na tabela 24:

Tabela 24: Acompanhamento do pH para o suco concentrado congelado a 68°Brix produzido pelos dois tratamentos na temperatura de armazenamento de -10°C .

Tempo de armazenamento (meses)	pH	
	Tratado Enzimaticamente por 35 minutos	Homogeneizado
0	3,6	3,7
2	3,7	3,8
4	3,7	3,7
6	3,6	3,6
8	3,7	3,7
10	3,7	3,8
12	3,8	3,7

Verifica-se na tabela 24 que no suco a 68°Brix durante um ano de armazenamento na temperatura de -10°C , praticamente não houve alterações do pH nos dois tratamentos.

4.7 Acidez

A acidez para os diferentes °Brix dos sucos tratados enzimaticamente, o padrão e o homogeneizado, nas temperaturas de -15, -10, -5, 0, e 5°C durante um ano de armazenamento foi em média 5,52 e desvio padrão de 0,0857.

4.8 Porcentagem de polpa

A porcentagem de polpa para o suco padrão e para o tratado enzimaticamente foi de 6,8 e permaneceu inalterada durante um ano em todas as temperaturas de armazenamento e, no caso do suco tratado, também em todas as concentrações.

4.9 Teor de pectina

O teor de pectina para o suco padrão apresentou uma pequena redução de 1,6%, pois o suco natural contém pectinases naturais o que provoca a hidrólise na pectina antes da pasteurização. Os valores determinados após os tratamentos (mês zero) foram: nos sucos tratados enzimaticamente, a hidrólise da pectina variou com o tempo de tratamento: para 10 minutos foi de 7%, para 20 minutos foi de 9,4%, e para 35 minutos foi de 15,6%. Para o suco homogeneizado a redução foi de 8,6%.

5. CONCLUSÕES

1. Os dois tratamentos alternativos utilizados mostraram-se eficientes para a redução da viscosidade do suco de laranja concentrado congelado.
2. Dentre as condições estudadas, a situação mais favorável foi com o tratamento enzimático de 35 minutos, concentrando-se o suco até 68°Brix e armazenando à -10°C. Nesta situação o suco de laranja tratado concentrado congelado manteve seu padrão de qualidade similar ao suco padrão (65°Brix), durante o armazenamento por um ano.
3. As porcentagens de degradação da vitamina C para os diferentes tempos de tratamento enzimático e para o tratamento por homogeneização durante o armazenamento de um ano foram similar quando comparados entre si. Com o padrão houve uma variação de 1,3 e 3,3% a mais de perda, respectivamente, valores que são considerados aceitáveis, pois o menor valor de vitamina C foi de 37,42 mg/100g no suco reconstituído o qual está dentro do valor exigido de retenção de vitamina C para o suco de laranja concentrado congelado.
4. Para a viscosidade a energia de ativação mostrou que em sucos com concentrações mais altas é necessário uma maior energia para que o fluido comece a escoar.

-
5. Em sucos com concentrações mais altas, a curva da energia de ativação para vitamina C mostrou que é necessário uma energia menor para que ocorra a degradação, devido a proximidade dos reagentes. E a presença de fatores externos (luz, calor, oxigênio) e variações de temperatura provocam mais facilmente a degradação do ácido ascórbico.
 6. O modelo reológico que melhor se ajustou aos dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação foi o de Herschel – Bulkley, comparado com o Bingham e com o tradicional no caso de suco de laranja Ostwald – De Waele.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANÁLISES QUÍMICAS DOS ALIMENTOS - **Manual Técnico**. Governo do Estado de São Paulo – Secretaria da Agricultura e Abastecimento –Coordenadoria da Pesquisa Agropecuária, ITAL, 1990.
- ALVARADO, J. D. e VITERI, N. P. **Efecto de la Temperatura Sobre la Degradacion Aerobica de Vitamina C en Jugos de Frutas Citricas**. Archivos LatinoAmericanos de Nutricion. 29(4): 601-612, 1989.
- AOAC **Official Methods of Analysis**. Association of Oficial Analytical Chemists, Washington, D. C., 1058- 1059,1984.
- ASKAR, A. e TREPTOW, H. **Cloud – Stable Premium Nectars Made from Tropical Fruits**. International Fruit Juice Week, Stuttgart, 36(5/6), 130 – 153, 1992.
- ASSOCIATION OF VITAMIN CHEMISTS L- Ascorbic Acid (Vitamin C). In: **Methods of Vitamin Assay**. 3ª Ed. Interscience Publishers, 287-334,1966.
- BASAK, S. e RAMASWAMY, H. S. **Ultra High Pressure Treatment of Orange Juice: A Kinetic Study on Inativation of Pectin Methyl Esterase**. Food Research International. 29(7): 601-617, 1996.
- BENASSI, M. T. **Análise dos Efeitos de Diferentes Parâmetros na Estabilidade de Vitamina C em Vegetais Processados**. Tese - Mestre em Tecnologia de Alimentos. Campinas, UNICAMP, 1990.

- BENASSI, M. T. e ANTUNES, A. J. **A Comparison of Meta-phosphoric and Oxalic Acids as Extractant Solutions for the Determination of Vitamin C in Selected Vegetables.** Arq. Biol. Tech., 31(4): 507-513, 1988.
- BENSON, S. W. **The Foundation of Chemical Kinetics.** Mc Graw-Hill, Nova York, N.Y., 703 pgs, 1960.
- BRADDOCK, R. J. **Pectinase Treatment of Raw Orange and Orange Juice and Subsequent Quality Changes in 60°Brix Concentrate.** Proc. Fla. State Hort. Soc., 94, 270, 1981.
- BRADDOCK, R. J. e MARCY, J. E. **Quality of Freeze Concentrated Orange Juice.** Journal of Food Science. 52(1) 159-162, 1987.
- BUTCHER, T. A. **Numerical Study of Sphere Drag in a Modified Power Law Fluid,** Tese de Doutorado, State University of New York. (1987).
- CANEDA, R. V. **Cinética Química.** Departamento de Assuntos Científicos de la Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Washington D. C., 114 pgs, 1978.
- CRUESS, W. V. **Produtos Industriais de Frutas e Hortaliças.** Volume 1, 362-363, 1973.

- CHO, Y. I.; HARNETT, J. P., e LEE. W. Y. **Non-Newtonian Viscosity Measurements in the Intermediate Shear Rate With the Falling-Ball Viscometer**, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 15, 61-74, 1994.
- CRANDALL, P. G. e BEILOCK, R. P. **The Costs and Benefits of Transportation 72°Brix Orange Concentrated**. Ploc. Fla. State Hort. Soc., 98, 200 – 206, 1985.
- CRANDALL, P. G.; CHEN,C. S.; DAVIS, K. C. **Preparation and Storage of 72°Brix Orange Juice Concentrate**. Jornal of Food Science. 52 (2), 381 - 385,1987.
- CRANDALL, P. G.; CHEN,C. S.; MARCY, J. E. e MARTIN, F. G. **Quality of Enzymatically Treated 72°Brix Orange Juice Stored at Refrigerated Temperatures**. Journal of Food Science, 51 (4), 1017 – 1020, 1986.
- CRANDALL, P. G. e DAVIS, K. C. **Viscosity Reduction and Reformation of Structure in Orange Concentrate as Affected by Homogenization within Commercial Taste Evaporators** . Journal of Food Science , 56 (5) : 1360 - 1364 , 1991 .
- CRANDALL, P. G.; DAVIS, K. C. e BAKER, R. A. **Viscosity Reduction of Orange Juice Concentrate by Pulp Reduction vs Enzyme Treatment**. Food technology, 44, 126 – 129, 1990.

- CRANDALL, P. G.; GRAUMLICH, T. R. **Storage Stability and Quality of High Brix Orange Concentrate**. Ploc. Fla. Hort. Soc. (95): 198-201, 1982.
- DURAN, L. e COSTALL, E. **Influence of Homogeneization on the Rheological Behaviour of Apricot Puree**. Acta Alimentaria 14 , 201-210, 1985.
- EZELL, G. H. **Viscosity of concentrated orange and grapefruit juices**. Food Technology, Chicago, 13 (1): 9 - 13, 1959.
- GOVIER, G. W. **The Flow of Complex Mixtures in Pipes**. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1972.
- GRANDI, J. G. e TEIXEIRA, P. J. L. C. **Homogeneização de Sucos Industrializados de Maracujá e Abacaxi**. SBCTA. 20 (1/2), 48-54, 1986.
- GUNJAL, B. B. e WAGHMARE, N. J. **Flow Characteristics of Pulp, Juice and Nectar of Banesshan and Neelum Magoes**. Journal Food Science Technology . 24, 20-23, 1987.
- HAROLD, E. ; RONALD, S. K. e RONALD, S. **Person's Chemical Analysis of Foods**. 8ª edição. Churchill Livingstone, 573 pgs, 1981.
- HARPER, J. C. e SAHRIGI, A. F. **Viscometric Behavior of Tomato Concentrates**. Journal of Food Science. 30: 470, 1965.
- HERNANDEZ, E.; JONHSON, C. S. C. J. e CARTER, R. D. **Viscosity Changes in Orange Juice after Ultrafiltration and Evaporation**. Journal Food Engineering, 25, 387 – 396, 1995.

- HETHERINGTON, P. J.; FOLLOWS, M.; DUNNILL, P. e LILLY, M. D. **Release of Protein from Baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) by Disruption in on Industrial Homogenizer.** Transaction – Institution of Chemical Engineers, 49, 142, 1971.
- HOLDSWORTH, S. D. **Applicability of Rheological Models to the Interpretation of Flow and Processing Behavior of Fluid Food Products.** Journal Texture Studies, Dordrecht, 2(4): 393 - 418, 1971.
- KANCHANALAKSHANA, D. e GHAJAR, A. J. **An Improved Falling Sphere Viscometer for Intermediate Concentrations of Viscoelastic Fluids,** Int. Comm. Heat Mass Transfer, 13, 219 -233, 1986.
- KIMBALL, L. B. e KERTESZ, Z. I. **Practical Determination of Size Distribution of Suspended Particles in Macerated Tomato Products.** Food Technology. 6: 68, 1952.
- KRAMER, A. **Storage Retention of Nutrients.** Food Tecnology, 28(1): 50-58, 60, 1974.
- KRIEGER, C. L. e ELROD, H. **Direct Determination of the Flow Curves of non- Newtonian Fluids.** Shearing rate in the concentric viscosimeter. Journal of Applied Physics, 24(2): 134 – 136, 1953.
- IBARZ, A.; GONZALEZ, C. e ESPLUGAS, S. **Rheology of Clarified Fruit Juices. III: Oranges Juices.** Journal of Food Engineering. 21: 485-494, 1994.

- IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; ESPLUGAS, S e VICENTE, M. **Rheology of Clarified Fruit Juices. I: Peach Juices.** Journal Food Engineering, 15, 49 – 61, 1992.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz** vol 1, Métodos químicos e físicos para a análise. 2ª ed. São Paulo - 1976.
- JAGTIANI, J.; CHAN, H. T. Jr. e SAKAI, N. J. **Tropical Fruit Processing.** Academic Press, Inc. 45-97, 1988.
- JONHSON, F. C., **The Antioxidant Vitamins.** CRC – Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 11(3): 217 –310, 1979.
- JONHSON, F. H.; EYRING, H. e POLISSAR, M. J. **Kinetics Basics of Molecular Biology.** John Wiley e Sons, Nova York, 1954.
- JONHSON, J. R.; BRADDOCK, R. J. e CHEN, C. S. **Kinetics of Ascorbic Acid Loss and Nonenzymatic Browning in Orange Juice Serum: Experimental Rate Constants.** Journal of Food Science, 60 (3), 502 – 505, 1995.
- JOSLYN, M.A. **Methods in Food Analysis.** 2ª edição, 829 pgs, 1970.
- LABUSA, T. P. **Shelf – life. Dating of Foods.** Westport, Conn., The Avi Publishing Co., Inc., 500 pgs., 1982.
- LABUSA, T. P. e BREENE, W. M. **Aplications of “active packaging” for improvement of shelf life and nutritional quality of fresh and extended shelf life foods.** Journal of Food Processing Preservation, 13(1): 1-69, 1989.

- LAILER, K. J. **Reaction Kinetics**. Vol I, 225 pgs, 1971.
- LAING, B. M.; SCHLUTER, D.L. e LABUZA, T. P. **Degradation Kinetics of Ascorbic Acid at High Temperature and Water Activity**. Journal of Food Science. 43(5): 1440-1443, 1978.
- LEE, H. S. e CHEN, C. S. **Rates of Vitamin C Loss and Discoloration in Clear Orange Juice Concentrated during Storage at Temperatures of 4 – 24°C**. Journal Agricultural Food Chemistry, 46, 4723 – 4727, 1998.
- LEE, Y. C.; KIRK, J. R.; BEDFORD, C. L. e HELDMAN, D. R. **Kinetics and Computer Simulation of Ascorbic Acid Stability of Tomato Juice as Functions of Temperature, pH and Metal Catalyst**. Journal of Food Science. 42(3): 640 - 648. 1977.
- LEE, S. H. e LABUZA, T. P. **Destruction of Ascorbic Acid as a Function of Water Activity**. Journal of Food Science. 40: 371 - 373, 1975.
- LEONARD, S. J. **Tomato Juice and Tomato Juice Blends**. Fruit and Vegetable Juice Processing Technology, 3ª ed., P. E. Nelson and D. K. Tressler (Ed.), AVI. Publishing Co., Inc., Westport, CT., 1971.
- LEONARD, S. J.; BURHLERT, J. E.; MARSH, G. L.; WOLCOTT, T. e HEIL, J.R. **Procedures for Evaluation Utilization Potential and Quality in Processing Tomatoes and Tomato Products**. University of California. Davis, CA, 1980.
- LINHARDT, R. J.; GALLIHER, P. M. e COONEY, C.L. **Polysaccharide lyases**. Appl. Biochem. Biotechnol. 12, 135 -176. 1986.

- LUH, B. S.; DEMPSEY, W. H. e LEONARD, S. **Consistency of Pastes and Puree from Pearson and San Marzano Tomatos.** Food Technology. 8: 576, 1954.
- MARCY, J. E.; GRAUMLICH, T. R.; CRANDALL, P. G. e MARSHALL, M. R. **Factors Affecting Storage of Orange Concentrate.** Journal Food Science, 49, 1628 – 1629, 1984.
- MENJIVAR, J. A. e RHA, C. K. **Viscoelastic effect in concentrated protein dispersions.** Rheological Acta., Darmstadt, 19 (2): 212 – 219, 1980.
- MIZRAHI, S. e BERK, Z. **Flow behavior of Concentrated Orange Juice: mathematical treatment.** Journal of Texture Studies, 3, 69 – 79, 1972.
- MIZRAHI, S. e FIRSTENBERG, Z. **Effect of Orange Juice Composition on flow behavior of Six – Fold Concentrated.** Journal of Texture Studies, 6, 523 – 532, 1975.
- NAGODAWITHANA, T. e REED, G. **Enzymes in Food Processing.** 3ª Edição. 480 pgs, 1966.
- NAGY, S., e SMOOT, J. M. **Temperature and Storage Effects on Percent Retention and Percent U.S. Recommended Dietary Allowance of Vitamin C in Canned Single Strength Orange Juice.** Journal Agricultural Food Chemistry, 25:135, 1977.

- ONOFRE, P. M. **Redução da Viscosidade em Suco de Laranja Concentrado com Tratamento Enzimático**. Tese - Mestre em Tecnologia de Alimentos. Campinas, UNICAMP, 1996.
- ONOFRE - COLOMBO, P. M.; MENEZES, H. C. e TELIS – ROMERO, J. **Cinética de Degradação do Ácido Ascórbico em Suco de Laranja Concentrado Tratado Enzimaticamente**. Brazilian Journal, 2000 (em andamento).
- PRASCHAN, V. C. **Quality Control Manual for Citrus Processing Plants**. INTERCIT, Inc., Safety Harbor, FL., 1981.
- PILNIK, W.; e ROMBOUITS, F. M. **Pectic Enzymes**. In “**Enzymes and Food Processing**”. 105 – 128. 1981.
- PRENTICE, J. H. **Measurements in the Foodstuffs**. Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
- RANGANNA, S. **Handbook of Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products**. Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd. 1986.
- RAO, M. A.; COOLEY, H. J. e VITALI, A. A. **Flow Properties of Concentrated Juices at Low Temperatures**. Food Technology, 38, 113 – 119, 1984.
- RAO, M. A. e STEFFE, J. F. **Viscoelastic Properties of Foods**. 441pgs, 1992.
- RASSIS, D. e SAGUY, S. I. **Kinetics of Aseptic Concentrated Orange Juice Quality Changes During Commercial Processing and Storage**. International Journal of Food Science and Technology. 30: 191-198, 1995.

- ROUSE, A. H. **Distribution of pectinesterase and total pectin in component parts of citrus fruits** . Food Technology , Lake Alfred , 7 : 360 - 362 , 1953 .
- ROUSE, A. H. e ALBRIGO, L. G. **Viscometric Measurements and Pectic Content of Frozen Concentrated Orange Juice for Citrus Futures**. Proc. Fla. State Hortic. Soc., 87, 293 –296, 1974.
- SAGUY, I; KOPERMAN, I.J. e MIZRAHI, S. **Simulation of ascorbic acid stability during hest processing and concentration of grapfruit juice**. Journal of Food Processing and Engineering, 2: 1338 -1340, 1978.
- SARAVACOS, G. D. **Effect of Temperature on Viscosity of Fruit Juices and Purees**. Journal of food Science. New York, 35, 122 – 125, 1970.
- SARAVACOS, G. D. e MOYER, J. C. **Tube Viscometry of Tomato Juice and Concentrates**. Geneva, N.Y., New York State. Agricultural Experiment Station. Cornell University. Department of Food Science and Technology, 11 pgs.,1967.
- SFAG, **La Utilizacion de Enzimas en la Industria de los Zumos de Frutas**. Apostila 1- 13, 1991.
- SHAW, P. E. e MOSHONAS, M. G. **Ascorbic Acid Retention in Orange Juice Stored under Simulated Consumer Home Conditions**. Journal of Food Science, 56 (3), 1991.
- SKELLAND, A. H. P. **Non- Newtonian Flow and Heat Transfer**. New York, John Wiley & Sons, 469pgs., 1967.

- SIDDALING, U.; SRINISAN, B. ; PADIVAL, R. A. e RANGANA, S. **Determination of Thermal Process Schedule for Canned Mango, Papaya and Guava Pulps.** Acta Alimentaria 14: 331 -342, 1985.
- SLATERRY, J. C. **Aproximations to the Drag Force on a Sphere Moving Slowly Through Either an Ostwald-De Waele or a Sisko Fluid,** A.I.Ch.E. Journal, 8 (5), 663 -667, 1962.
- SMIT, C. J. B. e NORTJE, B. K. **Observations on the Consistency of Tomato Paste.** Food Technology. 12: 356, 1958.
- STOFOROS, N. G. e REID, D. S. **Factors Influencing Serum Separation Tomato Ketchup,** Journal of Food Science, 57 (3), 707 -713, 1992.
- TELIS – ROMERO, J. **Hidrodinâmica e Transferência de Calor do Escoamento Laminar de Fluidos não Newtonianos em Tubos.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- TELIS - ROMERO, J. e GASPARETTO C. A. **Hidrodinâmica y Transferência de Calor en Flujos Laminares de Fluidos No-Newtonianos,** In: IV Congresso Latinoamericano de Transferência de Calor y Materia, Anais: Pages 147-150, La Serena-Chile, 1991.
- TELIS - ROMERO, J. e GASPARETTO C. **Parâmetros de Escoamento do Suco de Laranja Concentrado Utilizando Dados da Força de Arraste Atuando Sobre uma Esfera.** Anais do Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos (ENEMP) Ouro Preto- MG. – Brasil, 243 - 254,1993.

- TELIS – ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L. e YAMASHITA, F. **Termophysical Properties of Brazilian Orange Juice as Affected by Temperature and Water Content.** Journal of Food Engineering, 38, 27 – 40, 1998.
- TELIS – ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; YAMASHITA, F. **Friction Factors and Rheological Properties of Orange Juice.** Journal of Food Engineering, 40, 101 – 106, 1999.
- TORREST, R. S. **Rheological Properties of Aqueous Solutions of the Polimer Natiosol 250 HHR.** Journal of Rheology, 26 (2): 143 – 151, 1982.
- TREU – **Manual de Instruções do Homogeneizador.**
- TWIGG, B. A. **Consistency and Serum Separation of Ketchup.** PhD. Thesis, University of Maryland, College Park, Maryland, MD, 1959.
- VAN WAZER, R. J.; LYONS, J. W.; KIM, K. I. e COLWELL, R.E. **Viscosity and Flow Measurement: a laboratory handbook of rheology.** New York, Interscience Publishers, 406 pgs. 1963.
- VITALI, A. A.. **Comportamento Reológico de Suco de Laranja Concentrado Congelado à Baixas Temperaturas.** Tese - Doutor em Engenharia Química. São Paulo, USP. Escola Politécnica, 1983.
- VITALI, A. A.; QUAST, D. G. e MORI, E. E. M. **Reações de Transformação e Vida de Prateleira de Alimentos Processados.** Manual Técnico número 6, 36 pgs., ITAL, Campinas, 1991.