



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

Tese de doutorado:

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE HESPERIDINA EM  
EVAPORADORES DA INDÚSTRIA DE CITRUS**

*Autor:* Leonardo César Amstalden  
*Orientador:* Prof. Dr. Carlos A. Gasparetto

**PARECER**

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por LEONARDO CÉSAR AMSTALDEN e aprovada pela Comissão Julgadora em 10.09.96.

Campinas, 10 de setembro de 1996

Campinas, setembro 1996

  
Prof. Dr. CARLOS ALBERTO GASPARETTO

Presidente da Banca

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

CM 000.92946-6

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/Unicamp
	Am 872
V.	Ex.
P. 150 B0/	28756
PROG.	CGT/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	11/30/96
N.º CPD	

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

Am87e

Amstalden, Leonardo César

Estudo da deposição de hesperidina em evaporadores da indústria de citrus / Leonardo César Amstalden. -- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Carlos A. Gasparetto.

Tese (doutorado)-Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Suco de laranja. 2.Reologia. 3.Hesperidina. 4.Incrustação.  
5.\*Evaporadores. I.Carlos Alberto Gasparetto. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.  
III.Título.

**BANCA EXAMINADORA**

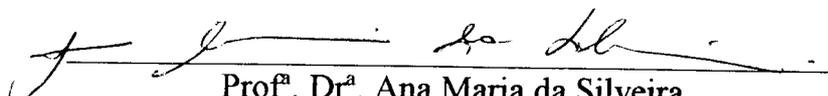


---

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto  
Orientador

---

Prof. Dr. Alberto Luiz de Andrade  
Membro



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Ana Maria da Silveira  
Membro

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Araújo Augusta Bernardes Pécora  
Membro



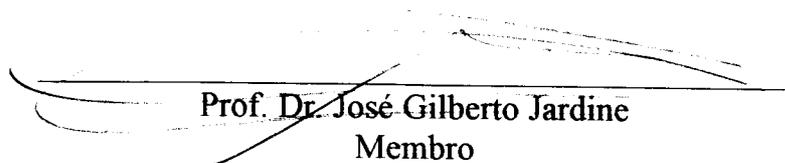
---

Prof. Dr. Cláudio Roberto de Freitas Pacheco  
Membro



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Fernanda Elizabeth Xidieh Murr  
Membro



---

Prof. Dr. José Gilberto Jardine  
Membro

Este poema foi um presente de final de curso à minha turma, de uma querida professora, em dezembro de 1986. Acompanhava uma pequena recomendação de que não o lêssemos sempre, apenas em momentos especiais de nossas vidas, para que sua beleza e seu significado se tornassem mais evidentes. Já o reproduzi anteriormente, em minha tese de mestrado e acredito ser esta uma ocasião para fazê-lo novamente.

### THE ROAD NOT TAKEN

*Two roads diverged in a yellow wood  
And sorry I could not travel both  
And be one traveler. Long I stood  
And looked down one as far as I could  
To where it bent in the undergrowth;*

*Then took the other, as just as fair,  
And having perhaps the better claim,  
Because it was grassy and wanted wear;  
Though as for the passing there  
Had worn them really about the same,*

*And both that morning equally lay  
In leaves no step had trodden black.  
Oh, I kept the first for another day!  
Yet knowing how way leads on to way,  
I doubted if I should ever come back.*

*I shall be telling this with a sigh  
Somewhere ages and ages hence:  
Two roads diverged in a wood, and I -  
I took the less traveled by,  
And that has made all the difference.*

Robert Frost

*Para Ivana,  
com amor.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

A meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto, pela orientação, disponibilidade e grande amizade.

Aos Profs. Drs. Ana Maria da Silveira, Araí Augusta Bernardes Pécora, Fernanda Elizabeth Xidieh Murr, Alberto Luiz de Andrade, Cláudio Roberto de Freitas Pacheco e José Gilberto Jardine pelas valiosas sugestões apresentadas.

Ao Prof. Dr. Morris William Montgomery pela amizade e pelas sugestões no decorrer do trabalho experimental que ajudaram a solucionar vários problemas.

À Citrosuco Paulista S/A pelo fornecimento de amostras de suco de laranja concentrado. À Cutrale S/A pelas amostras de incrustação nos evaporadores e pelos dados de construção de um de seus evaporadores. À Coimbra (Louis Dreyfus Citrus) pelo fornecimento de amostras de incrustação de seus evaporadores e pelas amostras de óleo essencial de laranja. À Braspectina S/A pelas amostras de pectina cítrica.

Ao Departamento de Engenharia de Petróleo da FEM - UNICAMP, ao Departamento de Pré-Processamento de Produtos Agropecuários da FEAgri - UNICAMP e ao Laboratório de Frutas e Hortaliças da FEA - UNICAMP, pelo uso dos equipamentos.

À CAPES e ao FAEP pelas bolsas de estudo.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos e à Faculdade de Engenharia de Alimentos pela possibilidade da realização deste trabalho.

A Ana e Natalina pelo carinho e pelo auxílio de todas as horas.

A IVANA, cuja colaboração, incentivo e afeto, tanto durante a parte experimental quanto na redação final, foram em grande parte responsáveis pelo êxito desta pesquisa.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS .....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
NOMENCLATURA .....	xv
RESUMO .....	1
SUMMARY .....	2
I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	3
1.1 - Introdução .....	3
1.2 - Objetivos .....	4
1.3 - Desenvolvimento do trabalho.....	4
II - INCRUSTAÇÕES EM SUPERFÍCIES DE EQUIPAMENTOS DE TROCA TÉRMICA .....	5
2.1 - Incrustação .....	5
2.2 - Evaporadores de suco de laranja .....	10
2.3 - Limpeza dos evaporadores .....	14
2.4 - Modelo matemático .....	15
III - REOLOGIA DE SUCO DE LARANJA .....	23
3.1 - Revisão bibliográfica .....	23
3.2 - Metodologia experimental .....	32
3.2.1 - Suco utilizado .....	32
3.2.2 - Caracterização .....	33
3.2.2.1 - Teor de polpa .....	33
3.2.2.1 - pH .....	33

3.2.2.3 - Reometria .....	33
3.3 - Resultados e discussão .....	34
3.3.1- Teor de polpa .....	34
3.3.2 - Reometria .....	34
IV - HESPERIDINA .....	55
4.1 - Revisão bibliográfica .....	55
4.2 - Metodologia experimental .....	57
4.2.1 - Materiais .....	57
4.2.2 - Preparo das amostras .....	58
4.2.3 - Análise de hesperidina .....	59
4.2.4 - Água .....	60
4.2.5 - Densidade .....	60
4.2.6 - Difusividade .....	60
4.2.7 - Cinzas .....	61
4.3 - Resultados e discussão .....	61
4.3.1 - Solubilidade de hesperidina .....	61
4.3.1.1 - Em suco extraído no laboratório .....	61
4.3.1.2 - Em suco industrial .....	61
4.3.1.3 - Na fase aquosa das soluções modelo .....	62
4.3.1.4 - Na fase óleo das soluções modelo .....	63
4.3.1.5 - Nas amostras de incrustação dos evaporadores (Cutrale) .....	64
4.3.1.6 - Nas amostras de incrustação dos evaporadores (Coinbra) .....	64
4.3.2 - Densidade .....	66
4.3.3 - Difusividade .....	66

V - SIMULAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DE HESPERIDINA EM UM EVAPORADOR .....	69
5.1 - Densidade .....	69
5.2 - Calor específico .....	70
5.3 - Condutividade térmica .....	71
5.4 - Densidade molar do sistema binário .....	71
5.5 - Vazão mássica .....	72
5.6 - Brix e temperatura .....	73
5.7 - Velocidades médias .....	74
5.8 - Características dos tubos .....	74
5.9 - Viscosidade .....	74
5.10 - Resultados e discussão .....	75
VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	88
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	91

## ÍNDICE DE TABELAS

### Tabelas do capítulo 2

TABELA 2.1 - Condições de operação aproximadas para um evaporador TASTE para 45.350 Kg/h de água evaporada .....	12
TABELA 2.2 - Condições de operação aproximadas para um evaporador TASTE para 29.500 Kg/h de água evaporada .....	13
TABELA 2.3 - Características de construção de um evaporador de suco de laranja para 45.350 Kg/h de água evaporada .....	13

### Tabelas do capítulo 3

TABELA 3.1 - Valores dos parâmetros da equação de Mizrahi-Berk, $\mu_r = 1,20$ .....	26
TABELA 3.2 - Valores dos parâmetros da equação de Ostwald-de Waelle, P = 1,5% .....	26
TABELA 3.3 - Parâmetros da lei da potência para diferentes variedades de suco de laranja .....	28
TABELA 3.4 - Parâmetros experimentais das equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald-de Waelle .....	37
TABELA 3.5 - Valores de ajuste da equação 3.8 .....	46
TABELA 3.6 - Parâmetros da equação 3.9.....	46

## **Tabelas do capítulo 4**

TABELA 4.1 - Hesperidina em amostras de suco de laranja extraído em laboratório.....	61
TABELA 4.2 - Hesperidina em suco industrial.....	62
TABELA 4.3 - Composição da fase óleo.....	64
TABELA 4.4 - Hesperidina em amostras de incrustação de evaporadores.....	64
TABELA 4.5 - Densidade da hesperidina.....	66

## **Tabelas do capítulo 5**

TABELA 5.1 - Densidade aparente de soluções de sacarose.....	70
TABELA 5.2 - Vazões de entrada e saída por tubo, por estágio.....	72
TABELA 5.3 - Parâmetros da equação 5.8.....	73
TABELA 5.4 - Parâmetros das equações 5.9 e 5.10.....	73
TABELA 5.5 - Velocidades médias de escoamento em cada estágio.....	74
TABELA 5.6 - Números de Reynolds calculados do segundo ao sétimo estágio.....	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Figuras do capítulo 2

FIGURA 2.1 - Dinâmica da resistência de incrustações .....	8
FIGURA 2.2 - Fluxograma de produção de suco de laranja concentrado.....	11
FIGURA 2.3 - Esquema de um evaporador TASTE de 4 efeitos e 7 estágios .....	12
FIGURA 2.4 - Filme líquido descendente em um tubo.....	15
FIGURA 2.5 - Cilindro infinitesimal para balanço de energia.....	17
FIGURA 2.6 - Perfis de velocidade e temperatura para o escoamento de um filme descendente .....	19
FIGURA 2.7 - Fluxograma do programa computacional .....	22

### Figuras do capítulo 3

FIGURA 3.1 - Reograma de suco de laranja a 65° Brix .....	38
FIGURA 3.2 - Reograma de suco de laranja a 60° Brix .....	39
FIGURA 3.3 - Reograma de suco de laranja a 55° Brix .....	40
FIGURA 3.4 - Reograma de suco de laranja a 50° Brix .....	41
FIGURA 3.5 - Reograma de suco de laranja a 40° Brix .....	42

FIGURA 3.6 - Reograma de suco de laranja a 30° Brix .....	43
FIGURA 3.7 - Reograma de suco de laranja a 20° Brix .....	44
FIGURA 3.8 - Efeito da variação Brix / Temperatura nos parâmetros $K$ , $K_0$ , $K_1$ , $\tau_0$ e $D$ das equações de ajuste .....	45
FIGURA 3.9 - Reograma comparativo entre as equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais ( $M1$ , $C1$ , $O1$ respectivamente ) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 ( $M2$ , $C2$ , $O2$ respectivamente ) a 65° Brix.....	48
FIGURA 3.10 - Reograma comparativo entre as equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais ( $M1$ , $C1$ , $O1$ respectivamente ) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 ( $M2$ , $C2$ , $O2$ respectivamente ) a 60° Brix.....	49
FIGURA 3.11 - Reograma comparativo entre as equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais ( $M1$ , $C1$ , $O1$ respectivamente ) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 ( $M2$ , $C2$ , $O2$ respectivamente ) a 55° Brix.....	50
FIGURA 3.12 - Reograma comparativo entre as equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais ( $M1$ , $C1$ , $O1$ respectivamente ) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 ( $M2$ , $C2$ , $O2$ respectivamente ) a 50° Brix.....	51

FIGURA 3.13 - Reograma comparativo entre as equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais ( M1, C1, O1 respectivamente ) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 ( M2, C2, O2 respectivamente ) a 40° Brix.....	52
FIGURA 3.14 - Reograma comparativo entre as equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais ( M1, C1, O1 respectivamente ) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 ( M2, C2, O2 respectivamente ) a 30° Brix.....	53
FIGURA 3.15 - Reograma comparativo entre as equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais ( M1, C1, O1 respectivamente ) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 ( M2, C2, O2 respectivamente ) a 20° Brix.....	54

#### **Figuras do capítulo 4**

FIGURA 4.1 - Molécula de hesperidina.....	55
FIGURA 4.2 - Solubilidade de hesperidina em soluções modelo em função do pH e temperatura.....	63
FIGURA 4.3 - Amostras de incrustação em evaporador da COINBRA CITRUS.....	65
FIGURA 4.4 - Difusividade calculada para diferentes valores de tensão de cisalhamento, Brix e temperatura, usando a equação de Mizrahi - Berk .....	68

## **Figuras do capítulo 5**

FIGURA 5.1 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos do segundo estágio .....	75
FIGURA 5.2 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos do terceiro estágio .....	76
FIGURA 5.3 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos do quarto estágio .....	76
FIGURA 5.4 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos do quinto estágio .....	77
FIGURA 5.5 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos do sexto estágio.....	77
FIGURA 5.6 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos do sétimo estágio .....	78
FIGURA 5.7 - Variação do diâmetro interno dos tubos do segundo estágio pela incrustação de hesperidina .....	80
FIGURA 5.8 - Variação do diâmetro interno dos tubos do terceiro estágio pela incrustação de hesperidina.....	81
FIGURA 5.9 - Variação do diâmetro interno dos tubos do quarto estágio pela incrustação de hesperidina .....	81

FIGURA 5.10 - Variação do diâmetro interno dos tubos do quinto estágio pela incrustação de hesperidina.....	82
FIGURA 5.11 - Variação do diâmetro interno dos tubos do sexto estágio pela incrustação de hesperidina .....	82
FIGURA 5.12 - Variação do diâmetro interno dos tubos do sétimo estágio pela incrustação de hesperidina.....	83
FIGURA 5.13 - Redução no diâmetro dos tubos dos diferentes estágios após dez horas de operação do evaporador.....	84
FIGURA 5.14 - Variação da espessura do filme ao longo dos tubos nos diferentes estágios .....	85
FIGURA 5.15 - Variação na hesperidina incrustada nos tubos do segundo estágio após 10 horas de processamento, com a variação na concentração inicial de hesperidina no suco .....	87
FIGURA 5.16 - Variação na hesperidina incrustada nos tubos do segundo estágio após 10 horas de processamento, com a variação do pH do suco ....	87

## NOMENCLATURA

$a$	=	parâmetro empírico da equação 3.8 [adimensional]
$a_w$	=	atividade de água
$b$	=	parâmetro empírico da equação 3.8 [K/Brix]
$B_0$	=	Brix de entrada do fluido [g de sacarose/g de solução]
$C$	=	concentração [kg-mol/m <sup>3</sup> ]
$C'$	=	concentração de saturação [kg-mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{\text{hesp.}}$	=	concentração de hesperidina [mg/100ml]
$C_p$	=	calor específico [Joules/(kg-K)]
$D$	=	Parâmetro da equação de Casson [Pa.s]
$D_0$	=	diâmetro interno do tubo [m]
$\mathcal{D}_{AB}$	=	difusividade binária [m <sup>2</sup> /s]
$d_{1,\dots,5}$	=	parâmetros empíricos da equação 3.9
$E_a$	=	energia de ativação [cal/(g-mol Brix)]
$f_1$	=	parâmetro empírico da eq. 5.8
$g$	=	aceleração da gravidade [m/s <sup>2</sup> ];
$g_1$	=	parâmetro empírico da eq. 5.8
$h$	=	coeficiente de transferência de calor por convecção [Watts/m <sup>2</sup> -K]
$i$	=	parâmetro no programa computacional [adimensional]; parâmetro empírico da eq. 5.9
$j$	=	parâmetro empírico da eq. 5.9
$k$	=	condutividade térmica [Watts/m.K]
$k_f$	=	condutividade térmica efetiva da camada [Watts/m.K]
$k_x$	=	coeficiente local de transferência de massa [kg-mol/m <sup>2</sup> .s fração molar]
$K$	=	índice de consistência na equação de Ostwald-de Waelle [Pa.s <sup>n</sup> ]
$K_0$	=	tensão de início de escoamento na equação de Mizrahi-Berk [Pa]
$K_1$	=	índice de consistência na equação de Mizrahi-Berk [Pa <sup>1/2</sup> .s <sup>m</sup> ]
$L$	=	comprimento do tubo [m]

$M$	=	massa molecular [kg/kg-mol]
$m$	=	índice de comportamento reológico na equação de Mizrahi-Berk [adimensional]
$n$	=	índice de comportamento reológico na equação de Ostwald-de Waelle; parâmetro do programa computacional [adimensional]
$p$	=	parâmetro empírico da eq. 5.10
$P$	=	teor de polpa [%]
$P_i$	=	volume do picnômetro [ml]
$q$	=	parâmetro empírico da eq. 5.10
$q_{R_0}$	=	fluxo de calor local, referente à dimensão $R_0$ [Watts/m <sup>2</sup> ]
$R$	=	coordenada local da interface líquido-sólido [m]
$R_0$	=	raio interno do tubo [m]
$Re_\delta$	=	número de Reynolds
$R_g$	=	constante dos gases ideais [cal/g-mol K]
$R_r^2$	=	coeficiente de regressão
$S_{hesp.}$	=	solubilidade da hesperidina [mg/100ml]
$T$	=	temperatura [K]
$T_0$	=	temperatura de entrada [K]
$T_p$	=	temperatura na parede [K]
$T_s$	=	temperatura de saturação do líquido [K]
$t$	=	tempo [s]
$v$	=	velocidade [m/s]
$V_A$	=	volume molar do soluto (eq. de Wilke-Chang) [cm <sup>3</sup> /g-mol]
$v_z$	=	velocidade na direção Z
$W$	=	vazão mássica [ kg/s]
$W_0$	=	vazão mássica de entrada [kg/s]
$x$	=	parâmetro da equação 3.8 [Brix/K]
$x_f$	=	espessura da incrustação [m]
$X_s$	=	fração mássica do teor de sólidos

$Z$  = coordenada de comprimento [m]

### Letras gregas

$\alpha$  = fator da equação 3.6 [cp]

$\beta$  = adimensional da equação 3.6

$\delta$  = espessura do filme líquido [m]

$\phi$  = fator de associação do solvente (eq. de Wilke-Chang) [adimensional]

$\phi_d$  = taxa de deposição da camada incrustada (eq. 2.01)

$\phi_r$  = taxa de remoção da camada incrustada (eq. 2.01)

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

$\lambda$  = fator de correção na equação 2.17 [ $kg\text{-mol}/m^4$ ]

$\mu$  = viscosidade [Pa.s]

$\mu_{ap}$  = viscosidade aparente [Pa.s]

$\mu_r$  = viscosidade relativa

$\mu_\infty$  = constante empírica da equação 3.5 [Pa.s]

$\rho$  = densidade [ $kg/m^3$ ]

$\rho_{ap}$  = densidade aparente [ $kg/m^3$ ]

$\tau$  = tensão de cisalhamento [Pa]

$\tau_0$  = tensão de início de escoamento [Pa]

$\xi$  = densidade molar do sistema binário [ $kg\text{-mol}/m^3$ ]

**Tese de Doutorado: "ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE HESPERIDINA EM EVAPORADORES DA INDÚSTRIA DE CITRUS"**

Autor: *Eng. de Alimentos: Leonardo César Amstalden*

Orientador: *Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto*

**Departamento de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP - Agosto/1996**

## **RESUMO**

Nesta pesquisa foi estudado o processo de incrustação de hesperidina nas superfícies dos tubos de evaporadores do tipo TASTE utilizados na produção de suco de laranja concentrado. Foi empregado um modelo baseado no princípio de que a incrustação é controlada por transferência de massa, calor e quantidade de movimento, e que é dependente de efeitos interfaciais. A partir desse modelo foi utilizado um algoritmo que simula o processo de incrustação. Determinaram-se experimentalmente as seguintes propriedades físico-químicas do suco de laranja e de hesperidina: reologia do suco; solubilidade, densidade e difusividade da hesperidina. Para a descrição reológica utilizaram-se os modelos de Ostwald-de Waele, Casson e Mizrahi-Berk. Os resultados mostraram que, dentro da faixa de interesse prático da concentração de sólidos solúveis e de temperatura, os parâmetros desses modelos puderam ser descritos por equações do tipo Arrhenius e de regressão polinomial. A concentração de hesperidina em amostras de suco extraído no laboratório variou entre 71,7 e 87,6 mg/100 ml; nas amostras de suco industrial essa concentração variou entre 87,4 e 100,1 mg/100 ml. A concentração de saturação variou entre 111,9 mg/100 ml a pH 3,0 até 118,0 mg/100 ml a pH 3,5. Foi observado que a solubilidade da hesperidina no suco depende fortemente dos óleos essenciais, porém como eles são evaporados logo no início da concentração do suco, a solubilidade do flavonóide fica muito reduzida, favorecendo o processo de incrustação. A simulação do processo mostrou que a maior parte da hesperidina tende a incrustar no segundo e terceiro estágios do evaporador, onde as condições locais favorecem o processo de difusão.

---

**Palavras - chave:** Suco de laranja, reologia, hesperidina, incrustação, evaporador

**Doctorate thesis: "STUDY OF HESPERIDIN DEPOSITION IN EVAPORATORS OF CITRUS PROCESSING INDUSTRY"**

*Author: Food engineer: Leonardo César Amstalden*

*Advisor: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto*

**Department of Food Engineering - FEA - UNICAMP - August/1996**

## **SUMMARY**

The fouling formation on heat transfer surfaces of "TASTE" evaporators, used for the production of concentrated orange juice, was studied in this research. The fouling model employed assumes that the process is controlled by mass, heat and momentum transfer phenomena, and also that it is dependent on interfacial effects. An algorithm, which simulates the fouling process, was utilized. The following physical-chemical properties of orange juice and hesperidin were experimentally determined: juice rheology; hesperidin solubility, density and diffusivity. The juice rheology was described through the models of Ostwald-de Waele, Casson and Mizrahi-Berk. The results showed that, within the appropriate range of soluble solids concentration and temperature, the parameters of these models can be described by Arrhenius type and polynomial regression equations. The hesperidin concentration of juice samples prepared in the laboratory varied between 71,7 e 87,6 mg/100ml. For industrial juice samples this concentration varied between 87,4 e 100,1 mg/100ml. The hesperidin concentration that caused juice saturation with the flavonoid varied from 111,9 mg/100ml at pH 3,0 to 118,0 mg/100ml at pH 3,5. Experimental data showed a strong dependence of hesperidin solubility in juice form essential oils, but as they evaporate at the beginning of the concentration process, the flavonoid solubility becomes sharply reduced, favouring the fouling formation. Process simulation showed that most part of the hesperidin contents in the juice tend to deposit in the second and third stages of the evaporator, where local conditions favour the diffusion process.

---

**Key words:** Orange juice, rheology, hesperidin, fouling, evaporator

## I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 - Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de suco de laranja concentrado congelado sendo que, nos últimos anos, aproximadamente metade das laranjas processadas no mundo são do Brasil (BROWN *et alii*, 1993). A expansão da indústria cítrica brasileira está relacionada com o aumento da demanda de suco no mercado internacional e com o clima favorável à plantação de laranjas, menos sujeito às geadas que atingem freqüentemente os pomares da Flórida nos Estados Unidos, que é o segundo produtor e primeiro consumidor mundial de suco.

Devido à importância econômica que a indústria de processamento de laranjas representa para o Brasil, há necessidade de se manter a qualidade do suco processado em constante evolução para atender um mercado cada vez mais competitivo e exigente. Também é preciso desenvolver novas tecnologias que possam diminuir custos e agregar mais valor ao produto final.

No projeto e operação de equipamentos como trocadores de calor e evaporadores, a formação de incrustações nas superfícies de troca térmica é um dos problemas de maior importância. Tais incrustações implicam no desligamento periódico dos equipamentos para limpeza e, em casos extremos, na sua substituição. O depósito de matéria em trocadores de calor acarreta numa redução de sua eficiência pelo aumento da resistência à transmissão de calor. Este tema é interdisciplinar pela grande diversidade de formas de incrustações tais como, polimerização, depósitos por reação química, cristalização, sedimentação, corrosão etc. Uma primeira análise desse problema foi apresentada por AMSTALDEN & GASPARETTO (1994).

Os evaporadores das indústrias de suco cítrico requerem limpezas regulares devido ao aparecimento desses depósitos nas superfícies. Normalmente os evaporadores requerem limpeza após oito a doze horas de operação para evitar o crescimento excessivo das incrustações. Sua presença é evidenciada por pequenos flocos no suco concentrado o que baixa sensivelmente sua qualidade, sendo que seu aparecimento indica que o evaporador deve entrar em processo de limpeza. Outro efeito indesejável é a diminuição da capacidade de evaporação.

## 1.2 - Objetivos

Esta pesquisa teve como objetivo estudar o mecanismo de deposição de hesperidina nos evaporadores da indústria de sucos cítricos, empregando uma modelagem matemática desenvolvida por SANDU & LUND (1982) que usa as teorias fundamentais de transferência de calor e massa e da cinética envolvidas no processo. Essa modelagem, originalmente desenvolvida para um caso genérico, foi adaptada para a aplicação específica de deposição de hesperidina em um evaporador de filme descendente.

Considerando que o processo de transferência de massa é dependente da difusividade e que esta é sempre modelada a partir da viscosidade, este trabalho incluiu a caracterização reológica do suco, uma vez que não está disponível na literatura um modelo reológico único parametrizado em função da temperatura e da concentração. Esta necessidade é evidente, pois no processo de produção de suco concentrado ocorre uma grande variação desses parâmetros.

Também foi necessária a determinação experimental de algumas propriedades físicas da hesperidina, tais como densidade e solubilidade, uma vez que elas não estão reportadas na literatura e são de fundamental importância, não apenas como dados para as equações matemáticas, mas também para a compreensão do processo de incrustação que ocorre no interior dos evaporadores.

Finalmente, foi desenvolvida a simulação da deposição de hesperidina nos tubos de um evaporador. O algoritmo, escrito a partir da modelagem matemática, forneceu como dados de saída a redução do diâmetro dos tubos nos diferentes estágios do evaporador pelas incrustações formadas, além da variação na concentração de hesperidina ao longo do evaporador.

## 1.3 - Desenvolvimento do trabalho

No capítulo 2 estão apresentados um relato do problema de incrustações, seu relacionamento com a indústria de sucos cítricos e o modelo matemático empregado.

O capítulo 3 mostra o estudo sobre reologia de suco de laranja nas faixas de concentração e temperatura encontradas no interior dos evaporadores.

No capítulo 4 estão relatadas as determinações de densidade, solubilidade da hesperidina no suco de laranja, os cálculos de difusividade e a caracterização de amostras de incrustação fornecidas pela indústria. Finalizando, no capítulo 5 é apresentada a simulação do processo de incrustação.

## II - INCRUSTAÇÕES EM SUPERFÍCIES DE EQUIPAMENTOS DE TROCA TÉRMICA

### 2.1 - Incrustação

O termo "incrustação" relacionado à transferência de calor, refere-se a qualquer tipo de depósito indesejável em superfícies de equipamentos de troca térmica e que aumenta a resistência à transmissão de calor. Este é um assunto multidisciplinar, devido à grande variedade de formas de incrustação que podem ocorrer (polimerização, reação química, cristalização, sedimentação, corrosão, etc) (TABOREK *et alii*, 1972).

Para REITZER (1964), a prevenção da formação de incrustações na maioria dos processos é impossível ou não econômica. Assim, para o projeto e operação dos equipamentos utilizados torna-se necessário não apenas compreender o fenômeno, mas também obter meios para prevê-lo e acompanhar o seu desenvolvimento durante a operação.

KNUDSEN (1984), salienta que, para muitos, a incrustação de superfícies de trocadores de calor é "um fato da vida" que deve ser encarado no projeto, no tratamento do fluido e nas paradas periódicas para limpeza. A meta é conseguir uma superfície de troca suficientemente grande, ou montar vários trocadores para que não seja necessário parar a planta para limpeza. Para outros o problema não é a incrustação e sim a limpeza, ou seja, supondo que a deposição é inevitável, os esforços devem ser concentrados na otimização da limpeza.

Segundo TABOREK *et alii* (1972), existem várias formas de incrustações e suas respectivas interações, que também são afetadas por um grande número de variáveis de construção e operação do equipamento. Todos esses parâmetros ainda são influenciados por relações físico-químicas e vão se comportar diferentemente, dependendo das condições de operação. Os processos e fatores que afetam a formação de depósitos foram agrupados por estes autores na seguinte forma:

#### a) Mecanismo de incrustação:

- Cristalização - Como o próprio nome define, é a formação de depósitos cristalinos de matéria orgânica ou inorgânica. Inicia-se com a nucleação das partículas na solução e nas superfícies de troca térmica quando as condições físico-químicas são favoráveis, seguido da propagação e crescimento dos cristais, onde novas partículas a eles são agregadas.

- Sedimentação - É a deposição de partículas como ferrugem, sujeira, areia, etc. Frequentemente sobreposta à cristalização com possível efeito catalítico em processos de incrustação por reação química.
- Reação química e polimerização - O material incrustado é resultado de reações químicas nas superfícies de troca térmica e da formação de polímeros. Tais produtos não existiam na solução que alimenta o equipamento. Ocorre mais com produtos oleosos, produtos orgânicos de oxidação, etc.
- Carbonização - São depósitos de hidrocarbonetos, formando uma crosta dura que se origina normalmente a altas temperaturas.
- Crescimento de material orgânico - Principalmente devido à presença de algas em água.
- Corrosão - Ocorre como consequência primária do crescimento de uma crosta de material oxidado. Este efeito é favorecido pela rugosidade da superfície.

### **b) Processos de transferência de calor e tipos de incrustação associados:**

- Evaporação - Geradores de vapor, evaporadores, fervedores contínuos ou em batelada que favorecem principalmente a cristalização.
- Condensação - Podem ocorrer corrosão, sedimentação e reação química.
- Aquecimento sem mudança de fase - Cristalização de sais de solubilidade inversa e reação química.
- Resfriamento sem mudança de fase - Cristalização de sais de solubilidade direta, depósitos de partículas e reações químicas.
- Aquecedores de gás - A ocorrência mais comum é a cristalização.

### **c) Efeitos das variáveis de operação:**

- Velocidade do escoamento - efeito muito importante na grande maioria dos processos de incrustação.
- Temperatura da superfície - Afeta a maioria dos processos, em particular cristalização e reação química.
- Temperatura do fluido - Afeta as taxas de reação e cristalização.

**d) Efeito da estrutura do equipamento:**

- Tipo de material - Corrosão e possível ação catalítica.
- Superfície - Rugosidade, tamanho e densidade de cavidades podem afetar a nucleação cristalina, sedimentação e aderência dos depósitos. A maior influência da superfície do material é apenas no processo de inicialização das incrustações.

**e) Efeito da geometria do desenho do equipamento e sistema de circulação dos fluidos:**

- Diferenças consideráveis vão existir devido a esses fatores. Os equipamentos com as características de fluxo descritas a seguir podem apresentar incrustações de natureza diferente: fluxo anular no interior dos tubos, fluxo na carcaça, efeito das aletas, trocadores de placa, tubos flexíveis, outros desenhos.

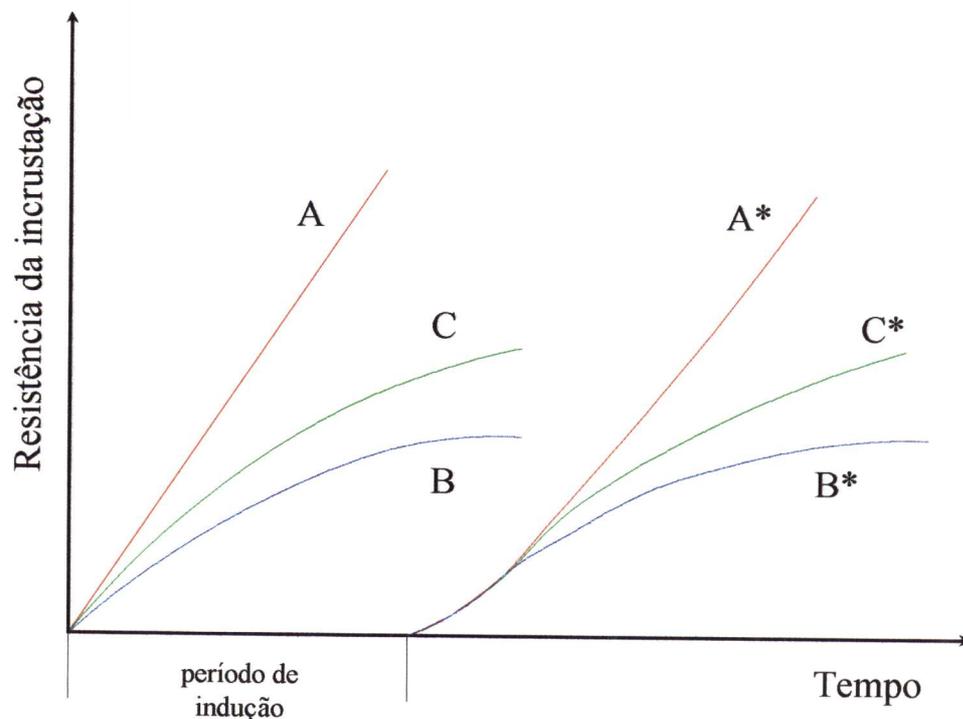
TABOREK *et alii* (1972) descreveram o mecanismo de incrustação por cristalização de sais de solubilidade inversa que, ao contrário de sais normais, apresentam uma concentração de saturação decrescente além de uma certa temperatura. Como consequência, depósitos cristalinos dessas substâncias começam a se formar quando em contato com superfícies aquecidas. Exemplos desses sais são  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$ . Se há um único sal em solução, foi constatada uma tendência de se formarem cristais com grande força de aderência à superfície. Já quando há vários tipos de sais, como no caso de torres de resfriamento de água, blocos diferentes se formam, diminuindo sua força de coesão e aderência.

KERN & SEATON (1959) apresentaram um modelo básico de deposição de material que pode ser expressado como funções das taxas de deposição e remoção:

$$\frac{d(x_f / k_f)}{dt} = f(\phi_d) - f(\phi_r) \dots \dots \dots (2.01)$$

onde  $x_f$  é a espessura da incrustação;  $k_f$  é a condutividade térmica efetiva da camada;  $f(\phi_d)$  é uma função da taxa de deposição;  $f(\phi_r)$  é uma função da taxa de remoção.

A figura 2.1 mostra diferentes curvas das resistências de incrustações formadas em função do tempo.



**Figura 2.1** - Dinâmica da resistência de incrustações

SANDU & LUND (1982) e TABOREK *et alii* (1972) fizeram as seguintes observações:

- a) A curva **A** da figura 2.1 chamada de "incrustação linear" ilustra uma situação onde, ou a taxa de remoção é desprezível ou as taxas de deposição e remoção são constantes, sendo que a taxa de deposição é predominante. Sistemas industriais que apresentam esse comportamento se tornam completamente obstruídos após certo tempo se não forem desativados para limpeza. Um exemplo típico deste caso é a incrustação nos trocadores de calor de recuperação nas usinas de açúcar e álcool.
- b) A curva **B**, chamada de "incrustação assintótica", mostra uma taxa de remoção crescente com o aumento da camada incrustada até que eventualmente se iguala à taxa de deposição, sugerindo que a força de coesão dos depósitos está decrescendo, ou que outro mecanismo está reduzindo a estabilidade da camada. Sistemas que mostram esse comportamento podem trabalhar nessas condições sem paradas para limpeza.
- c) Sistemas apresentando comportamento intermediário (curva **C**) também são encontrados.

- d) As curvas A\*, B\* e C\* caracterizam sistemas nos quais existe um período de indução, nucleação ou incubação, durante o qual o aparecimento de incrustações pode ser desprezado. A resistência das incrustações permanece próxima a zero enquanto que apenas microscópicos sítios de nucleação são observados. Um exemplo são incrustações de soluções de  $\text{LiSO}_4$  e  $\text{CaSO}_4$ . A um determinado ponto do processo, os sítios de nucleação se tornam tão numerosos que começam a se combinar em uma camada contínua e as incrustações crescem rapidamente. O crescimento a partir desse "ponto crítico" pode então assumir qualquer um dos três comportamentos anteriormente citados, dependendo da natureza do depósito. Na maioria dos casos observados, particularmente na cristalização de sais de solubilidade inversa, ocorre deposição a taxa constante (curva A\*). Em muitos processos industriais de transferência de calor a duração do período de indução é de grande importância, uma vez que, quando o processo entra no período linear, o equipamento se torna rapidamente inoperante.

CHARLESWORTH (1970) cit. p. SANDU & LUND, (1982) atribuiu o processo de remoção da camada incrustada a três fenômenos : dissolução, desprendimento de partículas e erosão. Sobre eles SANDU & LUND (1982) ponderaram que:

- a) A solubilidade de incrustações induzidas pelo calor é geralmente baixa e o processo de remoção pode ser desprezado. Porém, quando o produto incrustado é formado na superfície, ele usualmente não existe na solução, e sua alta concentração na superfície é a força motriz para causar dissolução.
- b) O desprendimento de partículas pode ser causado por "stress" mecânico, originado de gradientes de pressão criados pela evaporação "flash" de bolsões de líquido dentro da camada incrustada. Também pela queima da camada aderida ocasionada por temperaturas muito altas. Este processo não é previsível.
- c) O processo de remoção mais importante é a erosão da camada incrustada devido a tensões de cisalhamento (resultantes do escoamento do líquido) agindo na interface sólido-líquido. Assim, os parâmetros que influenciam a erosão são a natureza da incrustação e a velocidade do fluido, ou mais fundamentalmente, sua turbulência. Porém, a tensão de cisalhamento apenas não é suficiente para deslocar as partículas da superfície. O processo de remoção ocorre como resultado de rajadas turbulentas periódicas, aleatoriamente distribuídas, que se originam na parede. Elas agem como "tornados" em miniatura, levantando material da superfície e da camada incrustada. Por continuidade, essas rajadas são compensadas por correntes de fluidos desaceleradas, onde o processo de deposição pode ocorrer. Esta descrição procura explicar o problema do processo de deposição-remoção e também postula que em

escoamento laminar não pode existir processo de remoção por erosão. Uma consequência lógica dessa teoria é que uma velocidade crítica mínima é necessária para que a remoção ocorra. O processo de remoção é função da coesividade da camada aderida, bem como do tamanho e densidade das partículas a serem deslocadas.

Em qualquer indústria onde a transferência de calor é uma operação importante, e os equipamentos constituem um investimento relevante, uma atenção muito especial deve ser dada ao problema de deposição de incrustações. LeCLERCQ-PERLAT & LALANDE (1991) observaram que há maior dificuldade em se abordar o problema de contaminantes derivados do tratamento e transformação de alimentos, pois eles são frequentemente complexos e heterogêneos. Nessa indústria os tipos de depósito que podem ocorrer são:

- cristalização - grande importância
- bioincrustação - média importância
- polimerização de partículas - pequena importância
- corrosão - pequena importância

## **2.2 - Evaporadores de suco de laranja**

Dentre as etapas de produção de suco de laranja concentrado, o processo de concentração nos evaporadores é o de maior interesse nesta pesquisa. Um fluxograma do processamento de suco de laranja está na figura 2.2.

A indústria de produtos cítricos emprega desde a década de 60, evaporadores tubulares do tipo HTST (high temperature short time) para a produção de suco concentrado, nos quais as temperaturas mais altas estão por volta de 95°C, com tempo de residência total entre 6 e 10 min. Há vários tipos de evaporadores HTST, sendo que os mais empregados são os TASTE (Thermally Accelerated Short Time Evaporator). O sistema TASTE pode ser descrito como um evaporador de filme descendente, contínuo e de tubos verticais, com passagem única, múltiplos efeitos e múltiplos estágios, alto vácuo sem recompressão de vapor, alta temperatura e tempo curto de residência. O sistema é instalado sem estrutura coberta, sendo seu módulo básico composto de quatro elementos primários: o pré-aquecedor; cone de distribuição; feixe de tubos e separador líquido-vapor (CHEN *et alii*, 1993).

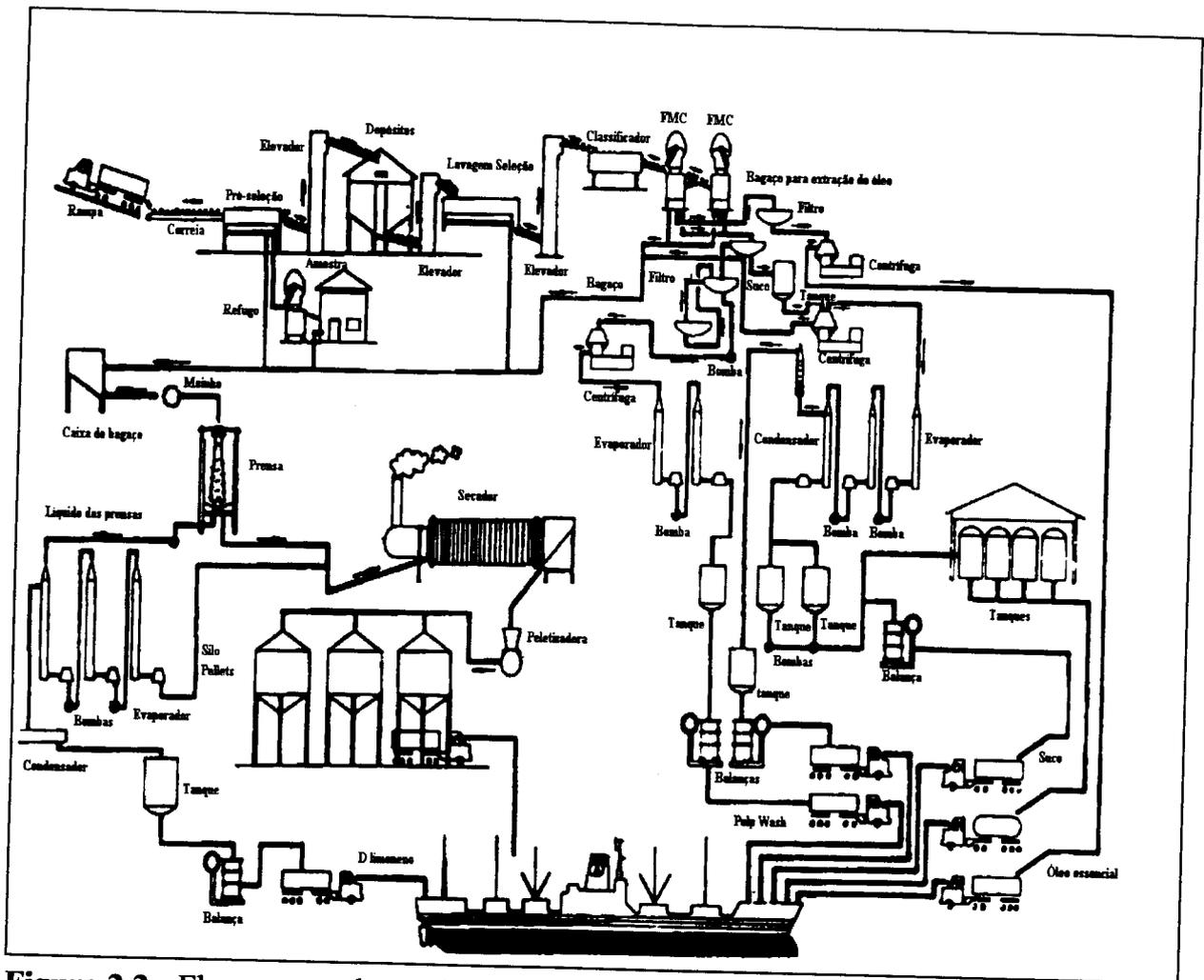
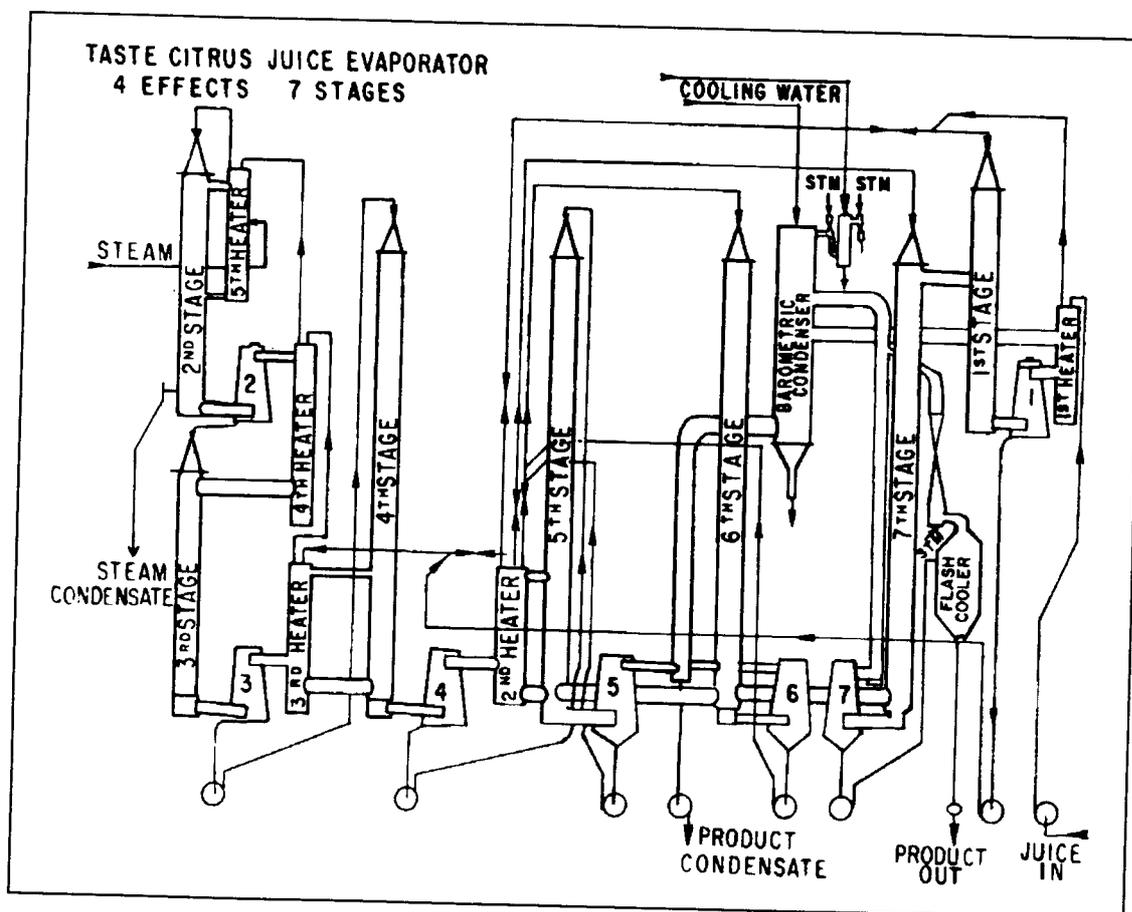


Figura 2.2 - Fluxograma de produção de suco de laranja concentrado

Fonte: CHEN *et alii* (1993)

Os evaporadores TASTE têm, tipicamente, sete estágios e quatro efeitos, mais um resfriador "flash". O esquema de um evaporador é apresentado na figura 2.3. O suco passa uma única vez em cada estágio, sendo que no primeiro ou segundo sua temperatura pode atingir entre 93° e 100°C para simultaneamente ocorrer pasteurização, estabilização enzimática e evaporação. Após passar pelos outros efeitos a temperatura abaixa até 40°C (BERRY & VELDHUIS, 1977). As tabelas 2.1 e 2.2 mostram as condições aproximadas de operação de dois evaporadores TASTE. O primeiro com capacidade de 45.350 kg/h de água evaporada citado por CHEN *et alii* (1979), e o segundo com capacidade para 29.500 kg/h de água evaporada citado por BERRY & VELDHUIS (1977).



**Figura 2.3** - Esquema de um evaporador TASTE de quatro efeitos e sete estágios

Fonte: CHEN *et alii* (1993)

**Tabela 2.1** - Condições de operação aproximadas para um evaporador TASTE para 45.350 kg/h de água evaporada

Efeito	Estágio	Temp. (°C)	Conc. (°Brix)	Tempo de residência (s)
4	1	48,4 - 44,4	13,1	40
1	pré-aquecedor	76,7 - 96,1	13,1	10
1	2	96,1 - 81,1	18,4	45
2	3	81,1 - 70,6	28,2	45
3	4	70,6 - 53,9	48,5	65
4	5	53,9 - 41,1	55,8	70
4	6	45,0 - 39,4	61,5	75
4	7	45,0 - 39,4	65,0	80
<b>Tempo total</b>				<b>430</b>

Fonte: CHEN *et alii*, (1979)

**Tabela 2.2** - Condições de operação aproximadas para um evaporador TASTE para 29.500 kg/h de água evaporada

<b>Estágio</b>	<b>Produto (kg)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Conc. (°Brix)</b>
Alimentação	36.000	21	12
1	34.000	40	13
2	27.000	96	16
3	18.000	88	33
4	11.000	77	40
5	9.000	63	48
6	8.000	46	56
7	7.000	40	63
Flash	6.800	16	66

Fonte: BERRY & VELDHUIS, (1977)

Outras características de construção de um evaporador TASTE que são necessárias para esta pesquisa são o número, diâmetro e comprimento dos tubos em cada estágio, pois com esses dados pode-se calcular a vazão do produto em cada tubo. Estas informações não estão disponíveis na literatura e foram obtidas por gentileza da companhia CUTRALE de Araraquara - SP. Elas estão relacionadas na tabela 2.3.

**Tabela 2.3** - Características de construção de um evaporador de suco de laranja para 45.350 kg/h de água evaporada

<b>Estágio</b>	<b>Comprimento (m)</b>	<b>Diâmetro do estágio (m)</b>	<b>Número de tubos</b>	<b>Diâmetro nominal dos tubos (m)</b>
1°	12,7	1,06	200	5,08x10 <sup>-2</sup>
2°	12,7	1,06	256	3,81x10 <sup>-2</sup>
3°	12,7	1,06	200	5,08x10 <sup>-2</sup>
4°	12,7	1,06	200	5,08x10 <sup>-2</sup>
5°	12,7	1,06	200	5,08x10 <sup>-2</sup>
6°	12,7	0,82	110	5,08x10 <sup>-2</sup>
7°	12,7	0,58	55	5,08x10 <sup>-2</sup>

Fonte: CUTRALE (1995)

O produto entra no evaporador através de um controle de alimentação automático e é bombeado através de uma série de pré aquecedores onde a temperatura do produto é aumentada via transferência de calor do efeito precedente. O último pré-aquecedor eleva a temperatura de 77° a 96°C em 10 segundos propiciando inativação enzimática e estabilização microbiológica. O suco entra então no primeiro estágio através de um cone de distribuição, a água evapora ao longo do feixe de tubos e o vapor é separado num ciclone conectado ao corpo do evaporador. O vapor passa para o próximo efeito para ser usado como fonte de calor para evaporação, e o líquido passa para o próximo estágio. Cada efeito do evaporador é planejado para atingir aproximadamente a mesma capacidade de evaporação. Assim, num evaporador de cinco efeitos, cada um realiza 20% da evaporação total e causa um correspondente aumento na concentração do produto. O concentrado sai do último estágio a 60-65° Brix e temperaturas entre 30° e 35°C, sendo posteriormente concentrado em um resfriador "flash" a 63-67° Brix (CHEN *et alii*, 1993).

Os evaporadores TASTE apresentam, além da vantagem de economia de vapor, a facilidade de limpeza. A principal desvantagem é sua relativa inflexibilidade. O produto caminha através de cada estágio apenas uma vez, sendo que mudanças na concentração da alimentação são logo refletidas na saída do concentrado. Também não é conveniente readicionar suco concentrado na alimentação como pode ser feito com outros tipos de evaporadores, pois podem se formar incrustações mais rapidamente nas superfícies de troca de calor e, conseqüentemente, haver necessidade de limpezas mais freqüentes.

Outro tipo de evaporador introduzido mais recentemente para a produção de suco de laranja concentrado é o WIEGAND TVR, que tem características similares ao TASTE, porém empregando recompressão térmica de vapor. As duas maiores diferenças entre os evaporadores TASTE e WIEGAND TVR são a recompressão térmica e o sistema de alimentação (CHEN *et alii*, 1993).

### **2.3 - Limpeza dos evaporadores**

Nos evaporadores tipo HTST podem se formar incrustações nas paredes dos tubos, prejudicando a transferência de calor. Os sólidos do suco que aderem nas paredes tendem a queimar, produzindo sabores e aromas desagradáveis se não forem removidos. A incrustação formada por suco de laranja é hesperidina, uma flavanona glicosídeo, que reduz a vazão do produto e pode até entupir os tubos. Normalmente os evaporadores precisam de uma limpeza a cada 6 a 10 horas para evitar problemas com hesperidina. A limpeza é feita com uma solução de NaOH que circula pelo sistema, e subsequente lavagem dessa solução. A presença de pequenos flocos brancos no suco

concentrado ou uma diminuição na capacidade do evaporador indicam que o equipamento deve ser escalonado para limpeza (BERRY & VELDHUIS, 1977).

#### 2.4 - Modelo matemático

Seja um tubo de raio interno  $R_0$  e comprimento  $L$ , mostrado na figura 2.4, por onde entra um fluido a uma vazão mássica  $W_0$ , temperatura  $T_0$  e Brix  $B_0$ .

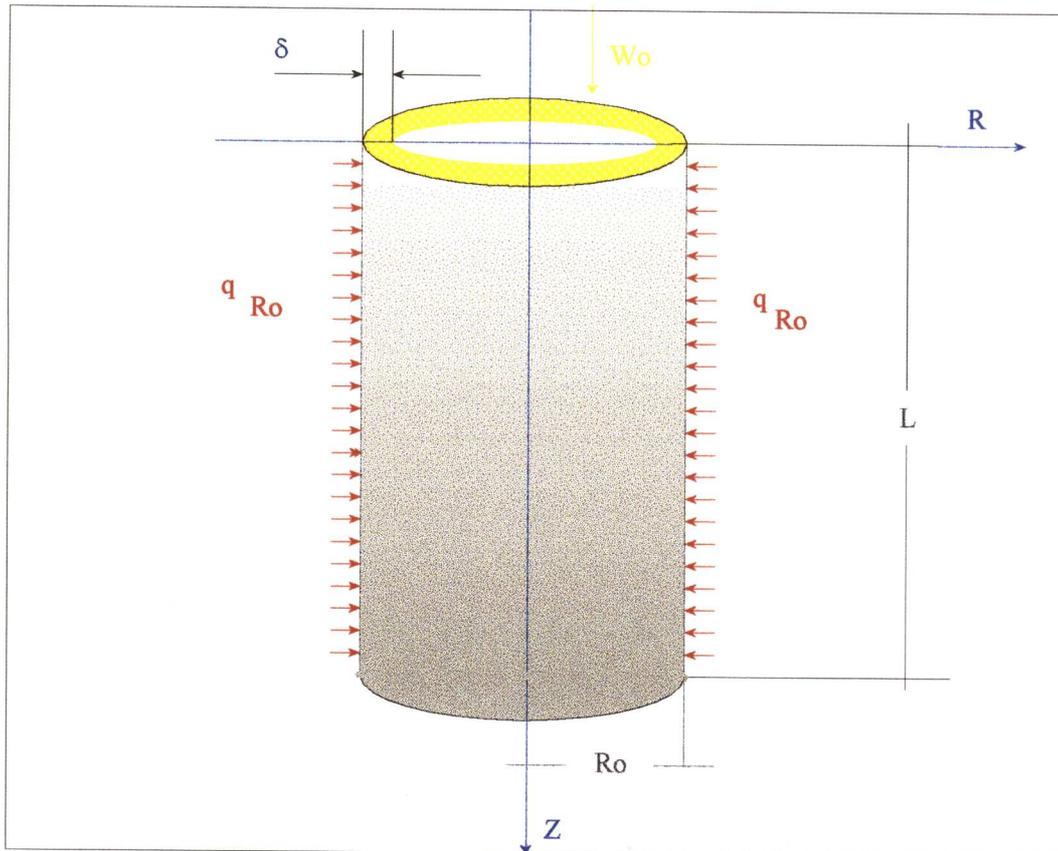


Figura 2.4 - Filme líquido descendente em um tubo

Para o desenvolvimento do modelo matemático as seguintes hipóteses foram consideradas: (a) o fluido é um sistema binário de hesperidina (espécie A) em suco de laranja (espécie B) onde apenas a espécie A é passível de incrustar; (b) a deposição é um processo a baixas taxas de transferência de massa; (c) não há produção da espécie A no processo; (d) a um dado tempo "t" em  $Z = 0$  (na entrada da seção transversal) o escoamento apresenta um perfil de velocidade desenvolvido, para uma vazão mássica  $W$  que varia ao longo de  $Z$  pela evaporação da água; (e) o filme líquido apresenta uma espessura  $\delta$  que varia ao longo de  $Z$  e todo o fluido escoá pelas paredes dos tubos; (f)

um fluxo de calor  $q_{R0}$  é aplicado ao longo do comprimento  $L$  do tubo; (g) o escoamento é incompressível; (h) desprezam-se os processos de remoção do material incrustado.

Usando coordenadas cilíndricas como descrito na figura 2.4, define-se a coordenada da interface líquido sólido "R" onde  $R = f(Z,t)$ . Uma vez que o processo de deposição ocorre a baixas taxas de transferência de massa, supõe-se que o incremento total na função  $R$  seja igual à soma dos incrementos parciais de  $R$  em relação a  $Z$  se  $t$  é mantido constante.

Foi desenvolvido por SANDU & LUND (1982) um procedimento numérico para a resolução das equações diferenciais, relacionando o balanço de massa com o tempo a uma posição  $Z$  do tubo. Num tempo  $t$ , o balanço de massa para um cilindro infinitesimal de comprimento  $dZ$  pode ser escrito, quando o decréscimo da concentração de  $A$  na solução é resultado do transporte de massa ao longo da superfície do cilindro. O cilindro elementar está localizado a uma distância  $Z$  e tem um raio  $R$ , função de  $Z$ . Assim:

$$d\bar{C}_A = \frac{2\pi}{W_0\xi} \left\{ \bar{\rho} k_{xA} (\bar{C}_A - C'_{A0}) \right\} RdZ \dots \dots \dots (2.02)$$

onde:  $W_0$  = vazão mássica na entrada;  $\bar{C}_A$  = concentração média de  $A$  na solução;  $C'_{A0}$  = concentração local de saturação na interface líquido-sólido;  $\xi$  = densidade molar do sistema binário;  $\bar{\rho}$  = densidade média local da solução e  $k_{xA}$  = coeficiente local de transferência de massa da espécie  $A$ . A única condição de contorno necessária é: em  $Z = 0 \rightarrow \bar{C}_A = \bar{C}_{A0}$ .

Para  $Z$  constante, um balanço de massa local da espécie  $A$  num cilindro infinitesimal de comprimento  $dZ$  pode ser escrito quando sua espessura  $dR$  é resultante do transporte de massa num intervalo  $dt$ :

$$-dR = \frac{M_A}{\xi \rho_A} k_{xA} (\bar{C}_A - C'_{A0}) dt \dots \dots \dots (2.03)$$

onde:  $M_A$  = massa molecular da espécie  $A$  e  $\bar{\rho}_A$  = densidade média da camada incrustada, considerada constante.

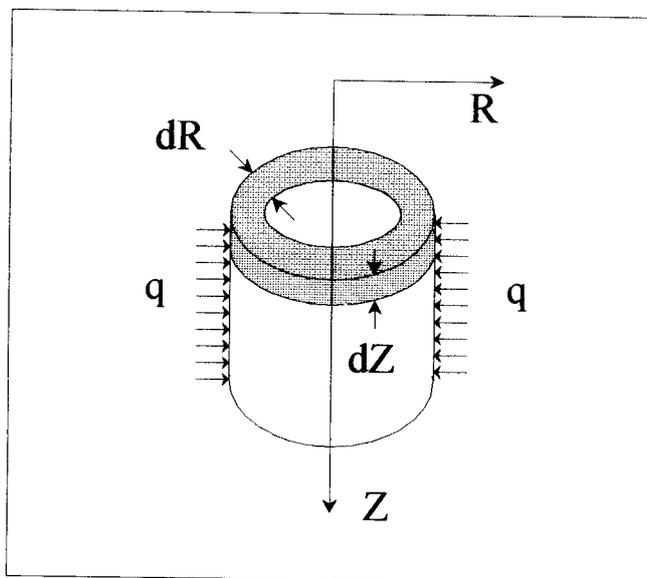
O sinal negativo no primeiro termo da equação 2.03 significa que  $dR$  representa um decréscimo da coordenada da interface líquido - sólido,  $R$ , para um acréscimo no tempo  $dt$ . A condição de contorno para esta equação é: em  $t = 0 \rightarrow R = R_0$ . A equação

acréscimo no tempo  $dt$ . A condição de contorno para esta equação é: em  $t = 0 \rightarrow R = R_0$ . A equação 2.03 fornece uma relação de  $R$  com o tempo  $t$ . Mas, para integrá-la é preciso conhecer as relações que descrevem os parâmetros que são função de  $R$ :  $C'_{A0}$  e  $k_{xA}$ .

$C'_{A0}$  como é função da temperatura da interface ( $T$ ) e do pH do suco deve ser determinada experimentalmente. Assim:

$$C'_{A0} = f(T, \text{pH}) \dots \dots \dots (2.04)$$

Considerando um balanço de energia feito em um sistema infinitesimal descrito na figura 2.5, SANDU & LUND (1982) determinam uma relação definindo  $T_p$  como função de  $R$ .



**Figura 2.5** - Cilindro infinitesimal para balanço de energia

De acordo com a figura 2.5, o sistema está localizado a  $Z$  constante, e através de  $dZ$ , assume-se que o coeficiente de transferência de calor por convecção  $h$ , bem como a temperatura do líquido escoando permanecem constantes. Então:

$$T_p = \bar{T}_s + R_0 q_{R_0} \frac{1}{h R} \dots \dots \dots (2.05)$$

O parâmetro  $k_{xA}$  e  $h$  das equações 2.02, 2.03 e 2.05 podem ser obtidos conhecendo-se os perfis de velocidade, temperatura e concentração.

O perfil de velocidade foi calculado de acordo com BIRD *et alii* (1960), para o caso de escoamento de um filme descendente resultando:

$$v_z = v_{z \max} \left\{ \left( \frac{R}{\delta} - \frac{R_0}{\delta} \right)^2 + \frac{2}{\delta} (R - R_0) \right\} \dots \dots \dots (2.06)$$

As velocidades máxima e média são, respectivamente:

$$v_{z \max} = \frac{\bar{\rho} g \delta^2}{2 \mu_{ap}} \dots \dots \dots (2.07)$$

$$\bar{v}_z = \frac{\bar{\rho} g \delta^2}{3 \mu_{ap}} \dots \dots \dots (2.08)$$

onde:  $v_z$  = velocidade na direção Z;  $\mu_{ap}$  = viscosidade aparente (fluido não newtoniano);  $g$  = aceleração da gravidade

As equações de comportamento reológico, nas faixas de temperatura e concentração de processamento do suco, foram determinadas experimentalmente e estão no capítulo 3.

O perfil de temperatura na direção radial é suposto linear como proposto por ECKERT & DRAKE (1959), sendo  $T_p$  a temperatura na parede e  $T_s$  a temperatura de saturação do líquido nas condições de pressão no interior do evaporador. A figura 2.6 esquematiza os perfis de velocidade e temperatura.

O fluxo de calor em um elemento do filme de espessura  $dZ$  na direção radial é:

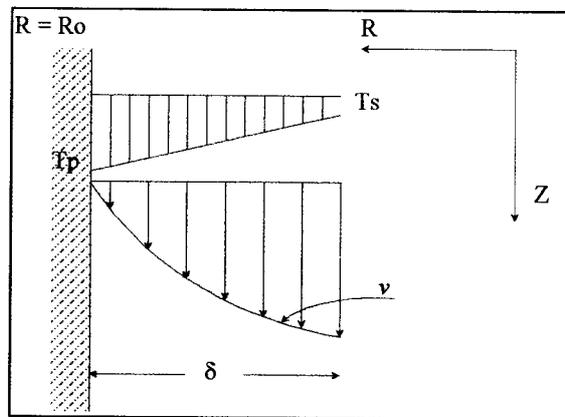
$$dq = \frac{k}{\delta} (T_p - T_s) \dots \dots \dots (2.09)$$

e o coeficiente de transferência de calor  $h$  é definido pela equação:

$$dq = h(T_p - T_s) \dots \dots \dots (2.10)$$

então:

$$h = \frac{k}{\delta} \dots \dots \dots (2.11)$$



**Figura 2.6** - Perfis de velocidade e temperatura para o escoamento de um filme descendente

A espessura do filme em cada estágio pode ser calculada considerando o volume de suco que escoava na parede interna dos tubos e que diminui ao longo do eixo Z devido à evaporação:

$$\delta = \frac{D_0}{2} - \sqrt{\frac{D_0^2}{4} - \frac{W}{\rho \bar{v} \pi}} \dots \dots \dots (2.12)$$

onde:  $D_0$  = diâmetro interno do tubo =  $2R_0$ ;  $W$  = vazão mássica do suco =  $f(Z)$ ;  $\rho$  = densidade do suco =  $f(\text{Brix}, T) = f(Z)$ ;  $\bar{v}$  = velocidade média de escoamento.

O número de Reynolds é baseado na espessura do filme e em sua velocidade média, na forma:

$$Re_{\delta} = \frac{4\bar{v}\bar{\delta}\rho}{\mu_{ap}} \dots\dots\dots(2.13)$$

BIRD *et alii* (1960) mostraram que o número de Reynolds assim calculado deve ser interpretado como :

- Fluxo laminar sem ondulações:  $4 < Re_{\delta} < 25$
- Fluxo laminar com ondulações:  $25 < Re_{\delta} < 1000$  a  $2000$
- Fluxo turbulento:  $Re_{\delta} > 2000$

Pela analogia de Chilton-Colburn (citado por BIRD *et alii*, 1960) entre transferência de calor e de massa, obtém-se:

$$\frac{k_{xA}}{\xi \bar{v}_z} \left( \frac{\mu_{ap}}{\bar{\rho} \mathcal{L}_{AB}} \right)^{2/3} = \frac{h}{\bar{\rho} C_p \bar{v}_z} \left( \frac{C_p \mu_{ap}}{k} \right)^{2/3} \dots\dots\dots(2.14)$$

onde:  $h$  = coeficiente local de transferência de calor por convecção;  $C_p$  = calor específico;  $\mathcal{L}_{AB}$  = difusividade binária;  $k$  = condutividade térmica. A equação 2.14 fornece o parâmetro  $k_{xA}$  das equações 2.02 e 2.03.

Uma solução numérica pode ser computada a partir dos seguintes cálculos:

1. Decréscimo da concentração de A na solução do ponto  $i$  ao ponto  $i+1$  quando  $t$  é constante:

$$\Delta \bar{C}_{Ai} = \frac{2\pi}{W_o \xi} \left[ \bar{\rho}_i k_{xAi} \left( \bar{C}_{Ai} - C_{A0i} \right) \right] R_i \Delta Z \dots\dots\dots(2.15)$$

2. A variação da coordenada da interface líquido-sólido do ponto  $i$  ao ponto  $i+1$ , quando  $t = \text{cte.} + \Delta t$ :

$$\Delta R_i = - \left( \frac{M_A}{\xi \rho_A} \right) k_{xAi} \left( \bar{C}_{Ai} - C'_{A0i} \right) \Delta t \dots\dots\dots(2.16)$$

Baseado nessas equações, o cálculo é desenvolvido, iniciando em  $t = 0$  quando a superfície está limpa e terminando num conveniente valor limite para  $t$  definido no programa.

Para o cálculo de  $\bar{C}_A$  nas equações 2.02 , 2.03, 2.15 e 2.16 é feita a correção devida à evaporação do solvente, conforme a equação 2.17 :

$$\bar{C}_{A_{i+1}} = \bar{C}_{A_i} + \lambda Z - \Delta \bar{C}_{A_i} \dots\dots\dots(2.17)$$

onde  $\lambda$  é o fator de correção que supõe uma variação linear na concentração de hesperidina no suco, devido à evaporação do solvente. Para cada estágio e a cada instante esse valor é calculado com base nas concentrações de entrada e saída.

A operacionalização do algoritmo de cálculos é apresentada no fluxograma da figura 2.7.

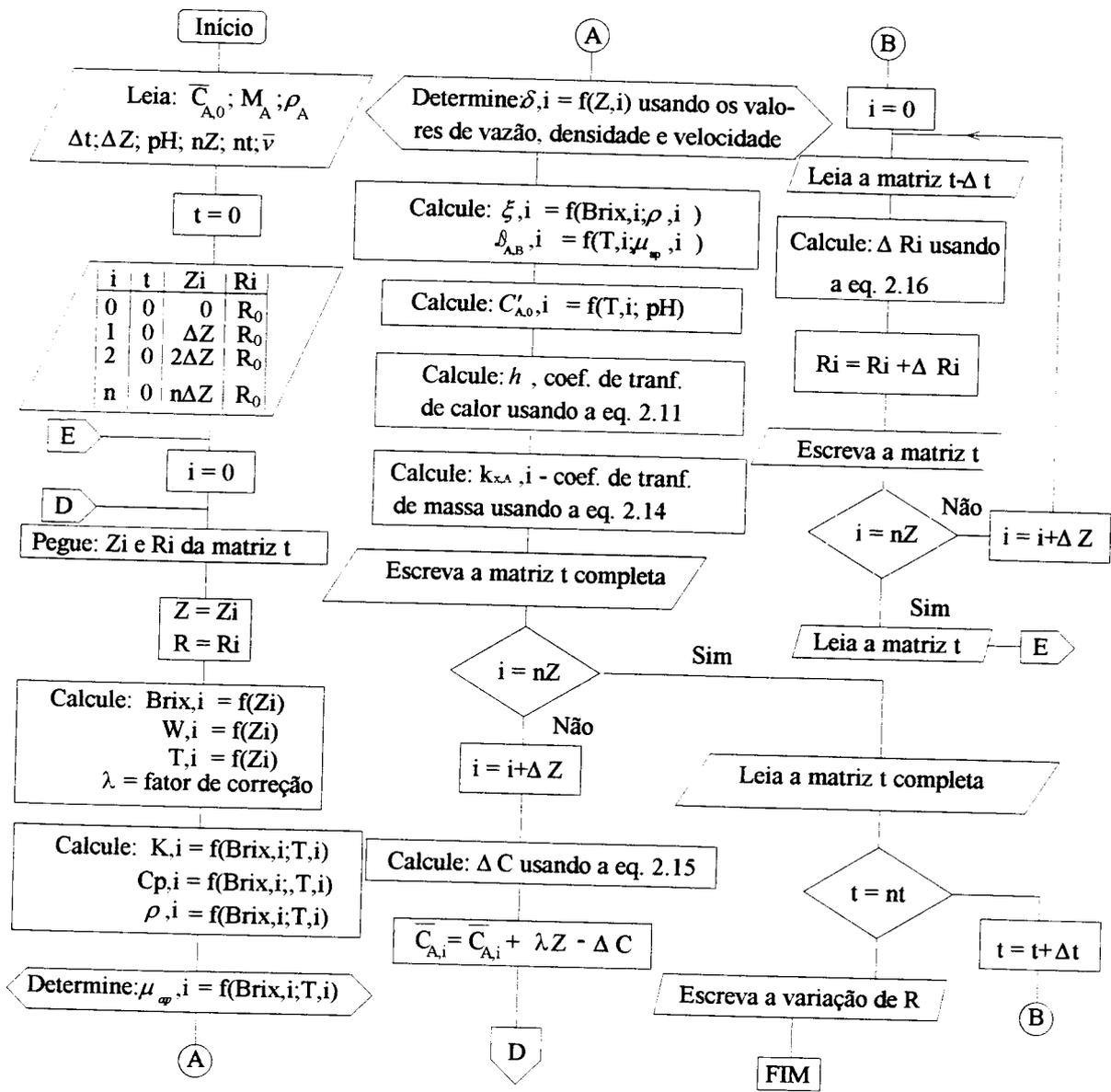


Figura 2.7 - Fluxograma do programa computacional

### III - REOLOGIA DE SUCO DE LARANJA

#### 3.1 - Revisão bibliográfica

Suco de laranja não clarificado consiste num meio dispersante (soro) e partículas suspensas (polpa) que podem ser separados por centrifugação. O soro é uma solução aquosa de moléculas de alto e baixo peso molecular, basicamente açúcares, sais, ácidos orgânicos e pectina. A presença de substâncias pécticas no soro tende a conferir ao suco características não newtonianas, presença de tensão mínima para início de escoamento e propriedades de escoamento dependentes do tempo (MIZRAHI & BERK, 1970a).

A pectina é o principal elemento responsável pelas características de pseudo-plasticidade e alta viscosidade do suco concentrado. HOLDSWORTH (1971) estudou o assunto e verificou que: (a) um suco concentrado é mais viscoso que uma solução contendo as mesmas quantidades de açúcar e ácido; (b) a viscosidade pode ser reduzida para aquela da solução de açúcar e ácido por um tratamento com pectinase; (c) a viscosidade aumenta rapidamente quando o grau de concentração atinge 65% do total de sólidos solúveis, ou seja, a concentração ótima para géis de pectina; (d) a viscosidade aparente é menor quando o suco concentrado é menos ácido, comportamento similar aos géis de pectina; (e) excluindo açúcares e ácidos, pectina é a única substância solúvel presente em quantidade considerável.

Os elementos da polpa foram caracterizados por MIZRAHI & BERK (1970b) e suas frações podem ser classificadas em "finas" e "grossas", ambas contendo partículas de três tipos: formato de agulha, glóbulos e amorfas. MIZRAHI & BERK (1970a) descobriram que para altas tensões de cisalhamento as grandes partículas assimétricas desintegram-se em fragmentos menores e mais simétricos, reduzindo a resistência ao escoamento.

De acordo com MIZRAHI (1979), para correlacionar os parâmetros de escoamento com as características físico-químicas dos componentes de um produto, a abordagem empírica tem sido preferida devido à disponibilidade de metodologia prática que permite o estabelecimento de modelos de comportamento reológico que são mais úteis para aplicações no cálculo de equipamentos. Os dados de escoamento são coletados de amostras preparadas variando-se uma propriedade de cada vez e uma equação empírica é derivada através de técnicas de ajuste de curvas. A essência dessa metodologia está na otimização do número de variáveis; se há muitas o experimento pode se tornar muito complicado, se poucas a equação resultante pode ser inadequada.

Vários modelos empíricos têm sido empregados para ajustar os dados reológicos de suco de laranja e descrever o comportamento em termos da tensão de cisalhamento  $\tau$  e da taxa de deformação  $\dot{\gamma}$ . Os mais práticos e populares são:

Ostwald-de Waelle (lei da potência):

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \dots\dots\dots(3.1)$$

Herschell - Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \dots\dots\dots(3.2)$$

Casson:

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\dot{\gamma} D)^{1/2} \dots\dots\dots(3.3)$$

Mizrahi-Berk:

$$\tau^{1/2} = K_0 + K_1 \dot{\gamma}^m \dots\dots\dots(3.4)$$

Nas equações acima as constantes dos modelos, também designadas "parâmetros materiais" ou "propriedades reológicas" são:

$K, K_1$  - índice de consistência

$n, m$  - índice de comportamento reológico

$\tau_0, K_0$  - tensão de início de escoamento

A relação entre temperatura e viscosidade de líquidos puros é dada pela equação de Arrhenius:

$$\mu = \mu_\infty \exp(E_a/R_g T) \dots\dots\dots(3.5)$$

Nesta equação  $\mu_\infty$  é uma constante interpretada em termos de peso molecular e volume molar do líquido e  $E_a$  é a energia de ativação do material, obtidos de uma curva logarítmica de  $\mu$  em função de  $1/T$ . Para materiais complexos usa-se, por analogia, uma forma idêntica à equação de Arrhenius, com o índice de consistência ou a viscosidade aparente em lugar de  $\mu$ .  $R_g$  é a constante dos gases.

A maioria dos trabalhos sobre reologia de suco de laranja abordam a obtenção de dados experimentais em diferentes equipamentos variando-se as propriedades: (a)

teor de polpa e (b) características do soro que também estão correlacionadas com a concentração do suco medida em graus Brix e a temperatura.

EZELL (1959) pesquisou experimentalmente a reologia de sucos comerciais e preparados em laboratório a uma concentração de 42°Brix e temperatura de 30°C, utilizando dois procedimentos: (a) reômetro Brookfield modelo LVF e (b) tempo de escoamento de 150 ml de suco em uma pipeta. Suas observações mostraram um comportamento não newtoniano tixotrópico e, conseqüentemente, que o procedimento para a determinação da viscosidade de tal produto deve ser especificado no que diz respeito à temperatura, instrumentos e acessórios usados e pré-tratamento das amostras. A viscosidade aparente das amostras nas condições de ensaio variou entre 430 e 2500 cp, sendo que os dados indicaram que a viscosidade do concentrado aumentou com o grau de concentração e a taxa de aumento foi maior a altas concentrações.

SARAVACOS (1970), utilizando um reômetro de cilindros concêntricos, reportou o efeito da temperatura na viscosidade de sucos e purês de frutas, dentre eles suco de laranja, usando a equação de Ostwald-de Waelle (3.1) para descrever seu comportamento reológico. As temperaturas variaram de 20° a 70°C nas concentrações de 44°, 30°, 20° e 10° Brix. Os sucos de 44° e 30° Brix mostraram características pseudoplásticas, já os sucos mais diluídos foram newtonianos. O efeito da temperatura na viscosidade aparente dos sucos (medida a 100 s<sup>-1</sup>) obedeceu a equação de Arrhenius, sendo que as energias de ativação foram 5,4 kcal/g-mol para o suco de 44° Brix e 4,2 kcal/g-mol para o suco de 30° Brix. O autor observou que a viscosidade aparente decresceu apenas moderadamente com o aumento da temperatura e atribuiu este fato às quantidades "consideráveis" de polpa suspensa.

MIZRAHI & BERK (1972) utilizaram suco de laranja concentrado entre 60° e 65° Brix a uma temperatura constante de 30°C num reômetro Haake Rotovisco de cilindros concêntricos (não há referência ao modelo e sim aos cilindros: externo com 42,00 mm de diâmetro e interno com 40,08 mm de diâmetro) para desenvolver uma equação de comportamento reológico. Essa equação foi baseada num modelo onde há uma suspensão de partículas interagindo num solvente pseudoplástico e obtida a partir de modificações da equação da Casson. Os autores chamaram a nova equação de "equação de Casson modificada" e atualmente ela é conhecida como equação de "Mizrahi-Berk". Nesse caso, lembrando a equação 3.4, a magnitude do parâmetro  $K_0$  é afetada pela concentração de partículas suspensas, pela concentração de pectina solúvel e por condições favoráveis à formação de géis de pectina. Os outros dois parâmetros  $K_1$  e  $m$  são determinados principalmente pelas propriedades do solvente. Além disso, o parâmetro  $m$  em um meio pseudoplástico é sempre menor que  $\frac{1}{2}$ .

O efeito do teor de polpa (P) e da viscosidade relativa do soro ( $\mu_r$ ) nas constantes das equações 3.1 e 3.4 foi avaliado por MIZRAHI & FIRSTENBERG (1975), variando-se um fator de cada vez.  $\mu_r$  é definido como a relação entre a viscosidade do soro e a viscosidade de referência (uma solução de açúcar a 11° Brix é usada como referência). Foi utilizado suco concentrado a 60° Brix e a temperatura de teste foi 30°C. As equações obtidas foram comparadas com amostras comerciais. Os autores concluíram que ambas as equações puderam prever o comportamento reológico de suco de laranja concentrado, sendo que a equação de Mizrahi-Berk foi ligeiramente mais precisa que a de Ostwald-de Waelle. As tabelas 3.1 e 3.2 mostram alguns valores por eles obtidos.

**Tabela 3.1** - Valores dos parâmetros da equação de Mizrahi-Berk,  $\mu_r=1,20$

Teor de polpa (P) (%)	$K_0$ (dina/cm <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>	$K_1$ (dina/cm <sup>2</sup> ). s <sup>m</sup>	$m$ (adimensional)	Erro *
1,5	0,568	1,493	0,418	3,423
4,0	1,920	1,607	0,418	1,697
7,0	4,618	1,762	0,418	0,022
9,0	6,494	2,180	0,418	0,800
11,0	6,893	2,197	0,418	0,233

(\*) Mínimos quadrados

Fonte: MIZRAHI & FIRSTENBERG, 1975

**Tabela 3.2** - Valores dos parâmetros da equação de Ostwald-de Waelle, P=1,5%

Visc. relat. do soro ( $\mu_r$ )	$\tau_0$ (dina/cm <sup>2</sup> )	$K$ (dina/cm <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup> . s <sup>n</sup>	$n$ (adimensional)	Erro *
1,15	0,80	1,759	0,848	0,701
1,20	0,80	3,277	0,776	3,025
1,25	0,80	4,680	0,734	0,288
1,30	0,80	5,520	0,703	0,558

(\*) Mínimos quadrados

Fonte: MIZRAHI & FIRSTENBERG, 1975

Em outro estudo, VITALI & RAO (1984a) também verificaram o efeito da viscosidade relativa do soro e do teor de polpa (0 - 11%) nas propriedades de fluxo de suco de laranja concentrado a 65° Brix entre -19° e 30°C usando um reômetro Haake Rotovisco modelo RV-2 de cilindros concêntricos com elementos medidores MK-50, MK-500 e MK-1000. Observou-se que o modelo de Ostwald-de Waelle descreveu bem os resultados. A energia de ativação da equação de Arrhenius para o fluxo das amostras de soro foi maior do que a do suco a mesma concentração. O efeito do teor de polpa na viscosidade aparente (medida a 100 s<sup>-1</sup>) e no índice  $K$  foi ajustado por relações exponenciais. Partículas menores de 3 microns constituíram uma grande parte da polpa nas amostras com baixo teor de polpa. Já nas amostras com alto teor de polpa predominaram partículas de 3 a 5 microns. Os autores atribuíram a essas partículas maiores a presença de  $\tau_0$  nos sucos com maior teor de polpa. VITALI & RAO (1984b) apresentaram um outro estudo para o efeito da temperatura e concentração nas propriedades de escoamento. As temperaturas de teste variaram entre -19° e 30°C e as concentrações entre 65° e 50° Brix. Ficou caracterizada a pseudoplasticidade do suco nessas condições e os valores de  $\tau_0$  foram considerados insignificantes. Da mesma forma que no trabalho anterior foram empregadas a equação da Ostwald-de Waelle e de Arrhenius. Foi constatado que os valores de energia de ativação do escoamento decresceram de 10,7 kcal/g-mol para a amostra de 65° Brix até 7,5 kcal/g-mol para a amostra de 52° Brix. Os valores de viscosidade aparente e de  $K$  aumentaram exponencialmente com a concentração.

CRANDALL *et alii* (1982), realizaram um extenso trabalho de coleta de dados de diferentes cultivares de laranjas, utilizando um reômetro Haake-Rotovisco modelo RV-12 com elemento sensor M-500 e rotores MV2, SV1 e SV2, ajustando os dados à equação de Ostwald-de Waelle. A tabela 3.3 mostra uma compilação de seus resultados, e também de outros autores, para os parâmetros da equação de Ostwald-de Waelle.

Uma pesquisa sobre as propriedades físicas de suco de laranja (dentre elas a viscosidade) foi conduzida por MORESI & SPINOSI (1980) na faixa de 10° a 65° Brix usando um viscosímetro de esfera descendente Höppler a 25°, 35° e 50°C, ajustando uma equação do tipo:

$$\mu = \alpha T^\beta \dots\dots\dots(3.6)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são funções do teor de açúcar e  $T$  é a temperatura absoluta. Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  foram determinados por uma regressão polinomial de 3° grau.

Tabela 3.3 - Parâmetros da lei da potência para diferentes variedades de suco de laranja

Variedade	Brix	T (°C)	Parâmetros da lei da potência			Viscosidade aparente a $\dot{\gamma}$ de:			Equipam.	Referência
			n	K (Pa . s <sup>n</sup> )	10s <sup>-1</sup>	100s <sup>-1</sup>				
-	42	15,0	0,58	1,2	457	175		Viscosímetro Charm	(1960 e 1962)	
-	44	30,0	0,65	-	-	-		Contraves rheomat 15	Saravacos (1970)	
Suco clarificado	30	30	0,85	-	-	-		Contraves rheomat 15	Saravacos (1970)	
Suco clarificado	60	30	0,55	-	-	-				
Suco clarificado	60	30	0,73	0,5	-	-		Haake	Mizrahi & Berk (1970)	
Suco clarificado	65	30	0,91	0,3	-	-		Rotovisco		
Hamlin início de safra (9,8% polpa)	64,2	25,0	0,59	4,1	1585	609		Haake	Crandall	
		15,0	0,60	6,0	2388	955		Rotovisco	<i>et alii</i> (1982)	
		0,0	0,68	9,2	4344	2060				
		-20,0	0,71	14,3	7230	3655				
Hamlin fim de safra (10,3% polpa)	63,3	25,0	0,73	1,9	1025	544		Haake	Crandall	
		15,0	0,56	8,1	2948	1070		Rotovisco	<i>et alii</i> (1982)	
		0,0	0,62	12,8	5315	2216				
		-10,0	0,71	13,9	7086	3617				

Fontes: CRANDALL *et alii* (1982) e CHEN (1993)

Tabela 3.3 - Continuação

Variedade	Brix	T (°C)	Parâmetros da lei da potência			Viscosidade aparente $a \cdot \gamma$ de:		Equipam.	Referência
			n	K (Pa.s <sup>n</sup> )	10s <sup>-1</sup>	100s <sup>-1</sup>			
Pineapple	63,3	25,0	0,64	2,6	1147	504	Haake	Crandall	
início de safra	(9,8% polpa)	15,0	0,59	5,9	2276	879	Rotovisco	<i>et alii</i> (1982)	
		0,0	0,68	8,9	4289	2057			
		-10,0	0,71	12,2	6290	3248			
Pineapple	65,8	25,0	0,53	8,6	2914	992	Haake	Crandall	
fim de safra	(11% polpa)	15,0	0,54	13,4	4635	1600	Rotovisco	<i>et alii</i> (1982)	
		0,0	0,64	18,6	8036	3476	Haake	Crandall	
		-10,0	0,63	36,4	15496	6595	Rotovisco	<i>et alii</i> (1982)	
Valência	68,8	25,0	0,58	5,0	1914	733	Haake	Crandall	
início de safra	(8% polpa)	15,0	0,61	6,7	2727	1108	Rotovisco	<i>et alii</i> (1982)	
		0,0	0,62	14,0	5863	2455			
		-10,0	0,62	27,2	11296	2698			
Valência	66,8	25,0	0,54	8,4	2906	1003	Haake	Crandall	
fim de safra	(9,8% polpa)	15,0	0,57	11,8	4364	1614	Rotovisco	<i>et alii</i> (1982)	
		0,0	0,64	18,8	8260	3639			
		-10,0	0,63	41,4	17583	7466			

Fontes: CRANDALL *et alii* (1982) e CHEN (1993)

Tabela 3.3- Continuação

Variedade	Brix	T (°C)	Parâmetros da lei da potência			Viscosidade aparente $a \cdot \gamma$ de:		Equipam.	Referência
			n	K (Pa.s <sup>n</sup> )	10s <sup>-1</sup>	100s <sup>-1</sup>			
Navel	65,1 (7,1% polpa)	30,0	0,74	0,9	499	274	Haake	Vitali & Rao (1984a)	
		20,0	0,72	1,6	863	454	Rotovisco		
		10,0	0,73	2,7	1444	767			
		0,0	0,71	5,9	3048	1567			
		-5,0	0,72	7,9	4145	2180			
		-10,0	0,74	10,8	5976	3307			
Navel	65,1 (7,1% polpa)	-14,0	0,76	14,6	8332	4762	Haake	Vitali & Rao (1984a)	
		-19,0	0,71	29,2	15024	7741	Rotovisco		
Pera	65,0 (5,7% polpa)	30,0	0,80	0,7	428	269	Haake	Vitali & Rao (1984a)	
		20,0	0,77	1,3	743	441	Rotovisco		
		10,0	0,78	2,1	1244	751			
		0,0	0,76	4,7	2721	1562			
		-5,0	0,77	6,5	3822	2250			
		-10,0	0,79	8,8	5439	3361			
Pera	65,0 (5,7% polpa)	-14,0	0,76	15,6	9033	5234			
		-19,0	0,76	24,5	14167	8209			

Fontes: CRANDAL *et alii* (1982) e CHEN (1993)

Tabela 3.3 - Continuação

Variedade	Brix	T (°C)	Parâmetros da lei da potência			Viscosidade aparente a $\dot{\gamma}$ de:		Equipam.	Referência
			n	K (Pa.s <sup>n</sup> )	10s <sup>-1</sup>	100s <sup>-1</sup>			
Pera	65,0 (4,5% polpa)	30,0	0,75	1,0	532	532	Haake	Vitali & Rao	
		20,0	0,75	1,5	841	841	Rotovisco	(1984a)	
		10,0	0,72	3,1	1607	1607			
		0,0	0,74	5,6	3044	3044			
		-5,0	0,73	8,5	4474	4474			
		-10,0	0,76	11,5	6519	6519			
		-14,0	0,74	18,0	10028	10028			
		-19,0	0,78	27,6	16649	16649			

Fontes: CRANDAL *et alii* (1982) e CHEN (1993)

Mais recentemente, IBARZ *et alii* (1994) estudaram o comportamento reológico de suco despectinado numa ampla faixa de temperaturas (5° a 70°C) e concentrações de 30,7° a 63,5° Brix usando um reômetro Haake Rotovisco RV-12. Os resultados mostraram um comportamento newtoniano e a energia de ativação variou entre 4,23 e 9,59 kcal/g-mol, dependendo da concentração. O efeito da concentração pode ser descrito por dois tipos de equação: potencial e exponencial. Finalmente foi desenvolvida uma equação na qual a viscosidade pode ser relacionada com a temperatura e a atividade de água ( $a_w$ ):

$$\mu = 1,03 \times 10^{-4} (a_w)^{-19,9} \exp(3065 / T) \dots\dots\dots(3.7)$$

Avaliando-se os trabalhos consultados, pode-se constatar que há diferenças entre os resultados, provavelmente pelo emprego de variedades diferentes de laranja e por variações na composição do suco, decorrentes de diferenças no estágio de maturação da fruta o que influencia no teor de açúcar, ácido e pectina. Há também influência do método de medida na obtenção dos resultados, devido ao caráter não newtoniano do suco. As medidas reológicas desta pesquisa foram realizadas com o objetivo de se obter uma equação em função da temperatura e concentração do suco, que pudesse ser utilizada nos cálculos necessários para o algoritmo. Além disso, o valor máximo de  $\dot{\gamma}$  (taxa de deformação) utilizado nos trabalhos publicados foi de 100 s<sup>-1</sup>, inferior à faixa experimental que pode ser obtida com o reômetro empregado neste estudo (0 - 900 s<sup>-1</sup>), tornando seus resultados mais compatíveis com as condições de escoamento existentes em um evaporador.

## 3.2 - Metodologia Experimental

### 3.2.1 - Suco utilizado

Suco concentrado para exportação a 65° Brix de laranjas da variedade "Pera Rio" foi fornecido pela Companhia Citrosuco Paulista S/A de Limeira - SP em quatro embalagens de 1 litro, sendo as amostras tomadas ao longo de um dia. Alíquotas iguais foram tomadas das quatro amostras para compor um suco concentrado inicial com 65° Brix, representando 24 horas de produção. O suco foi armazenado a -20°C.

### 3.2.2 - Caracterização

#### 3.2.2.1 - Teor de polpa

O teor de polpa foi determinado de acordo com Fla. D.O.C. descrito por REED *et alii* (1986), centrifugando suco reconstituído (11° Brix) em tubos cônicos de 50 ml a 360xg numa centrífuga marca Fanen modelo 216 por 10 minutos. O experimento foi feito em quadruplicata.

#### 3.2.2.2 - pH

Não houve padronização do pH do suco, apenas sua determinação. Um potenciômetro digital Micronal modelo B374 foi empregado, encontrando-se para o suco concentrado  $\text{pH} = 3,48$ .

#### 3.2.2.3 - Reometria

Foi estudado o comportamento reológico de suco de laranja, com teor de polpa constante, nas concentrações de 20°, 30°, 40°, 50°, 55°, 60° e 65° Brix para as temperaturas de 30°, 40°, 50° e 70° C, exceto para a concentração de 40° Brix na temperatura de 40°C.

O suco inicial tinha concentração de 65,1°Brix, a partir do qual foram feitas diluições com água destilada obtendo sucos de 60,0°; 55,0°; 50,0°; 40,0°; 30,0° e 20,0° Brix, medidos em refratômetro marca Carl Zeiss JENA, modelo 32-6 110a-2.

As medidas reológicas foram feitas em reômetro Haake Rotovisco modelo RV-20, com sistema de medida CV-20 e sensor PQ-45 de placa e cone com espaçamento de 0,5 mm. A escolha desse elemento sensor foi devida aos seguintes fatores:

- Capacidade de fornecer valores de tensão de cisalhamento que variam continuamente em uma determinação de  $0 \text{ s}^{-1}$  a  $900 \text{ s}^{-1}$  e  $900 \text{ s}^{-1}$  a  $0 \text{ s}^{-1}$ .
- Reduzir as condições de instabilidade que aparecem principalmente a valores de  $\tau$  inferiores a 10 Pa.
- Minimizar a evaporação da água, a fim de manter a concentração de sólidos solúveis da amostra aproximadamente constante quando os testes são conduzidos a temperaturas superiores a 50°C.
- Obter um controle mais eficiente da temperatura, uma vez que a quantidade da amostra é pequena (aprox. 0,8 ml) que fica encerrada entre duas placas paralelas.

As temperaturas utilizadas foram 30°, 40°, 50°, 60° e 70°C. Acima de 70°C as perdas de calor para o ambiente se tornavam muito altas e o banho termostático não conseguia manter a temperatura constante, além da evaporação que alterava a amostra. O reômetro é conectado a um computador PC-AT286 para controlar sua operação, registrando a cada 2,4 s os dados de temperatura, tensão de cisalhamento e taxa de deformação. O tempo de cada teste foi de 4 minutos perfazendo um total de 100 pontos. Cada experimento foi realizado em triplicata.

O ajuste das curvas foi feito pelo programa gráfico Microcal Origin® versão 3.5 e os parâmetros das equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald-de Waelle obtidos com seus coeficientes de correlação "R<sup>2</sup>", determinados pelo método dos mínimos quadrados, com intervalo de confiança de 95%.

### 3.3 - Resultados e Discussão

#### 3.3.1. - Teor de polpa

Os resultados dos experimentos foram:

$$P1= 9,6\% \quad P2=9,4\% \quad P3=9,6\% \quad P4=9,4\%$$

e a média obtida foi :  $\bar{P}=9,5\pm 0,1\%$

#### 3.3.2. - Reometria

A tabela 3.4 mostra os parâmetros de ajuste obtidos para as três equações em estudo. Os coeficientes de regressão " $R_r^2$ " foram em sua maioria inferiores a 0,99, porém isto não significa que os modelos não se ajustam bem aos dados pois " $R_r^2$ " está sendo influenciado também pelas repetições do experimento, conforme a definição dada por DRAPER & SMITH (1981):

" $R_r^2$ " mede a proporção da variação total da média de "Y" explicada pela regressão":

$$R_r^2 = \frac{\text{soma dos quadrados devida à regressão}}{\text{soma dos quadrados corrigida pela média } \bar{Y}}$$

Os autores mostram que  $R_r^2$  pode ter valores até 1 (ou 100%) quando todos os valores de "x" são diferentes. Entretanto quando existem "repetições genuínas" nos dados,  $R_r^2$  nunca pode atingir 1 não importa quão bem o modelo se ajuste aos

resultados. Eles diferenciam repetição genuína de um teste de repetição da mesma leitura. No caso do experimento em questão a repetição genuína ficou caracterizada, uma vez que ao final de cada teste o aparelho era limpo e utilizada nova amostra preparada nas mesmas condições, por três vezes. A repetição da mesma leitura poderia existir somente se a mesma amostra fosse usada nas três repetições. As diferenças entre as repetições são aleatórias e decorrentes de erros experimentais que puderam ser minimizados, mas não completamente controlados. As principais fontes de erro presentes no experimento foram:

1. Em suco de laranja concentrado, MIZRAHI & BERK (1970a) identificaram três mecanismos de "shear thinning": (a) tixotrópico; (b) termicamente reversível com uma estrutura de sol-gel de pectina que se forma e recupera durante o aquecimento e resfriamento; e (c) mecanismo irreversível com desintegração de partículas da polpa. Este último mecanismo só foi observado a altos valores de tensão de cisalhamento. Assim, em cada experimento essa desintegração de moléculas da polpa pode ocorrer aleatoriamente influenciando nos resultados, principalmente nos sucos mais concentrados. A troca de amostras tinha como um dos objetivos minimizar este tipo de erro.
2. O controle das condições de teste era complexo pois os fatores Brix e temperatura da amostra não podiam variar durante a determinação. Uma vez que o aquecimento da amostra para atingir a temperatura desejada provoca evaporação de água e conseqüente alteração do Brix, todo o processo era feito no tempo mais breve possível. Nas temperaturas acima de 50°C este problema foi mais intenso.
3. O tempo de ensaio de 4 minutos, necessário pelas condições acima, pode não ter sido suficiente para a melhor acomodação das moléculas à tensão de cisalhamento aplicada, causando variações e oscilações observadas. Além disso, na temperatura de 70°C, um tempo de teste maior que o utilizado causava a queima da amostra.

Os parâmetros da equação de Ostwald-de Waele puderam ser comparados apenas grosseiramente com os reportados pela literatura, pois as condições não foram as mesmas. CRANDALL *et alii* (1982), obtiveram para um suco com 64,2°Brix, 9,8% de polpa a 25°C os valores de  $K = 4,1 \text{ Pa.s}^{-1}$  e  $n = 0,59$ , próximos aos encontrados nesta pesquisa para 30°C que são:  $K = 4,13 \text{ Pa.s}^{-1}$  e  $n = 0,633$ .

Os parâmetros da equação de Mizrahi-Berk apresentaram as tendências apontadas por seus autores (MIZRAHI & BERK, 1972): o aumento da concentração (e peso molecular) da pectina solúvel resultou em valores mais altos de  $K_1$  e menores valores de  $m$ . Entretanto, em números absolutos, os valores de  $K_1$  foram maiores e os de  $m$  menores que os por eles reportados, provavelmente por diferenças estruturais nas moléculas de pectina. Os valores de  $K_0$  também são afetados pelo tipo e concentração

da pectina, assim como pelo pH. Maior concentração e menor pH resultam em valores mais altos de  $K_0$ .

As figuras 3.1 a 3.7 mostram os reogramas de  $\tau$  em função de  $\dot{\gamma}$ , e as equações reológicas ajustadas.

Nos reogramas das figuras 3.1 a 3.6 ficaram evidentes as características pseudoplásticas do suco de laranja concentrado, pelas curvas típicas desse comportamento. Na figura 3.7, onde o suco está a 20° Brix, houve uma forte tendência para as retas de um fluido newtoniano, devido à grande quantidade de água no suco. Observaram-se também, valores de tensão de cisalhamento decrescentes com o aumento da temperatura e com a redução da concentração, devido a uma maior agitação molecular e a uma maior quantidade de água, respectivamente.

Em quase todos os reogramas apareceram curvas de histerese na temperatura de 70°C. Este fato é explicado por SCHRAMM (1994) como sendo consequência de um tempo insuficiente para a amostra atingir a temperatura desejada. A amostra era pré-aquecida até a temperatura de ensaio, colocada no aparelho e o teste iniciava-se imediatamente para minimizar alterações na amostra e evaporação de água. Possivelmente o ato de colocar a amostra no instrumento sensor, a uma temperatura ambiente ao redor de 20°C, era suficiente para resfriá-la em alguns graus. O reaquecimento ocorria durante o teste, fazendo com que uma curva de histerese aparecesse. Entretanto, nas condições experimentais existentes, não foi possível obter melhores resultados.

As curvas da figura 3.7, onde o suco está a 20° Brix, apresentaram a maior variação, indicando instabilidade nas leituras. Isto aconteceu porque os valores de taxa de deformação lidos (entre 0 e 4 Pa) estavam no limite inferior de sensibilidade do aparelho e não havia como contornar este problema.

De maneira global, os modelos de Ostwald-de Waelle, de Casson e de Mizrahi-Berk apresentaram um ajuste similar, havendo sobreposição das curvas nos reogramas. Na temperatura de 70°C sempre apareceram os piores resultados, o que pode ser evidenciado visualmente pelos reogramas e pelos valores de  $R^2$  na tabela 3.4, uma vez que as condições de erro citadas anteriormente eram mais intensas.

Tabela 3.4 - Parâmetros experimentais das equações de Mizrahi-Berk, Casson e Ostwald-de Waelle

Brix	Temp (K)	$K_0$ (Pa <sup>1/2</sup> )	$K_1$ (Pa <sup>1/2</sup> . s <sup>m</sup> )	$m$ (dimensional)	$R_r^2$	$\tau_0$ (Pa)	$D$ (Pa <sup>1/2</sup> . s)	$R_r^2$	$K$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$n$ (adimensional)	$R_r^2$
65,1	303,15	4,5486	0,4801	0,4870	0,9843	20,6900	0,1950	0,9840	4,1334	0,6336	0,9878
65,1	313,15	4,4506	0,4172	0,4852	0,9841	19,8075	0,1441	0,9837	4,0868	0,6001	0,9882
65,1	323,15	4,1882	0,3823	0,4844	0,9881	17,5417	0,1197	0,9879	3,6619	0,5921	0,9809
65,1	343,15	2,5785	0,3080	0,4896	0,9735	6,6485	0,08302	0,9734	1,2948	0,6691	0,9746
60,0	303,15	3,4733	0,3492	0,4847	0,9857	12,0632	0,10020	0,9853	2,4625	0,6165	0,9906
60,0	313,15	3,3346	0,3139	0,4830	0,9815	11,1196	0,07923	0,9812	2,3299	0,5960	0,9844
60,0	323,15	3,3300	0,2859	0,4754	0,9667	11,0888	0,05967	0,9662	2,4780	0,5571	0,9724
60,0	343,15	2,1445	0,2264	0,4840	0,9729	4,5991	0,04177	0,9725	0,9266	0,6282	0,9780
55,0	303,15	2,4994	0,2611	0,4859	0,9913	6,2470	0,05689	0,9910	1,2561	0,6288	0,9954
55,0	313,15	2,2011	0,2328	0,4842	0,9829	4,8450	0,04425	0,9826	0,9827	0,6278	0,9855
55,0	323,15	2,2816	0,2221	0,4794	0,9871	5,2053	0,03791	0,9735	1,0936	0,5980	0,9898
55,0	343,15	1,9590	0,1977	0,4814	0,9870	3,8376	0,03077	0,9863	0,7919	0,6110	0,9938
50,0	303,15	1,6765	0,1993	0,4885	0,9946	2,8106	0,03427	0,9942	0,5500	0,6657	0,9973
50,0	313,15	1,7531	0,1965	0,4854	0,9862	3,0732	0,03200	0,9858	0,6131	0,6449	0,9908
50,0	323,15	1,6336	0,1807	0,4848	0,9825	2,6685	0,02687	0,9821	0,5332	0,6409	0,9874
50,0	343,15	1,1879	0,1440	0,4877	0,9813	1,4110	0,01770	0,9810	0,2749	0,6697	0,9846
40,0	303,15	0,8854	0,1229	0,4931	0,9984	0,7839	0,01382	0,9983	0,1512	0,7110	0,9992
40,0	323,15	0,7656	0,1144	0,4903	0,9931	0,5861	0,01154	0,9929	0,1161	0,7202	0,9954
40,0	343,15	0,8172	0,08844	0,4885	0,9874	0,6678	0,006750	0,9871	0,1299	0,6454	0,9900
30,0	303,15	0,5257	0,07507	0,4965	0,9973	0,2764	0,005391	0,9972	0,05249	0,7254	0,9966
30,0	313,15	0,6047	0,06873	0,4944	0,9887	0,3656	0,004394	0,9886	0,06873	0,6703	0,9880
30,0	323,15	0,4782	0,06750	0,4972	0,9979	0,2286	0,004401	0,9979	0,04304	0,7252	0,9969
30,0	343,15	0,5038	0,05776	0,4953	0,9828	0,2539	0,003142	0,9827	0,04723	0,6752	0,9816
20,0	303,15	0,4376	0,04682	0,5070	0,9813	0,1915	0,002401	0,9812	0,03314	0,6880	0,9736
20,0	313,15	0,3228	0,04519	0,5058	0,9815	0,1042	0,002214	0,9815	0,01865	0,7444	0,9768
20,0	323,15	0,3542	0,04232	0,5078	0,9714	0,1254	0,001990	0,9713	0,02173	0,7149	0,9650
20,0	343,15	0,3460	0,04335	0,5002	0,8448	0,1197	0,001890	0,8448	0,02333	0,6945	0,8363

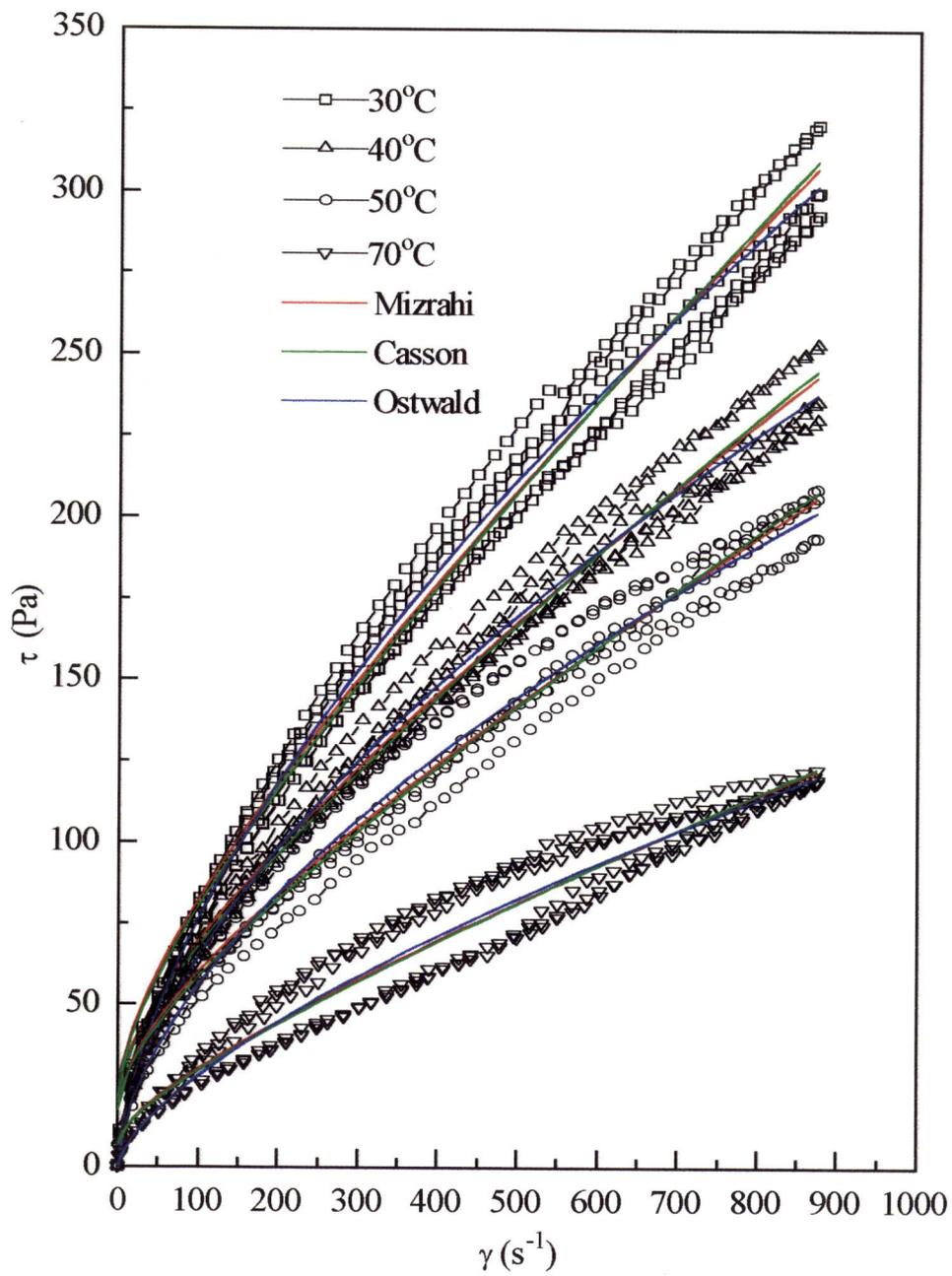


Figura 3.1 - Reograma de suco de laranja a 65° Brix

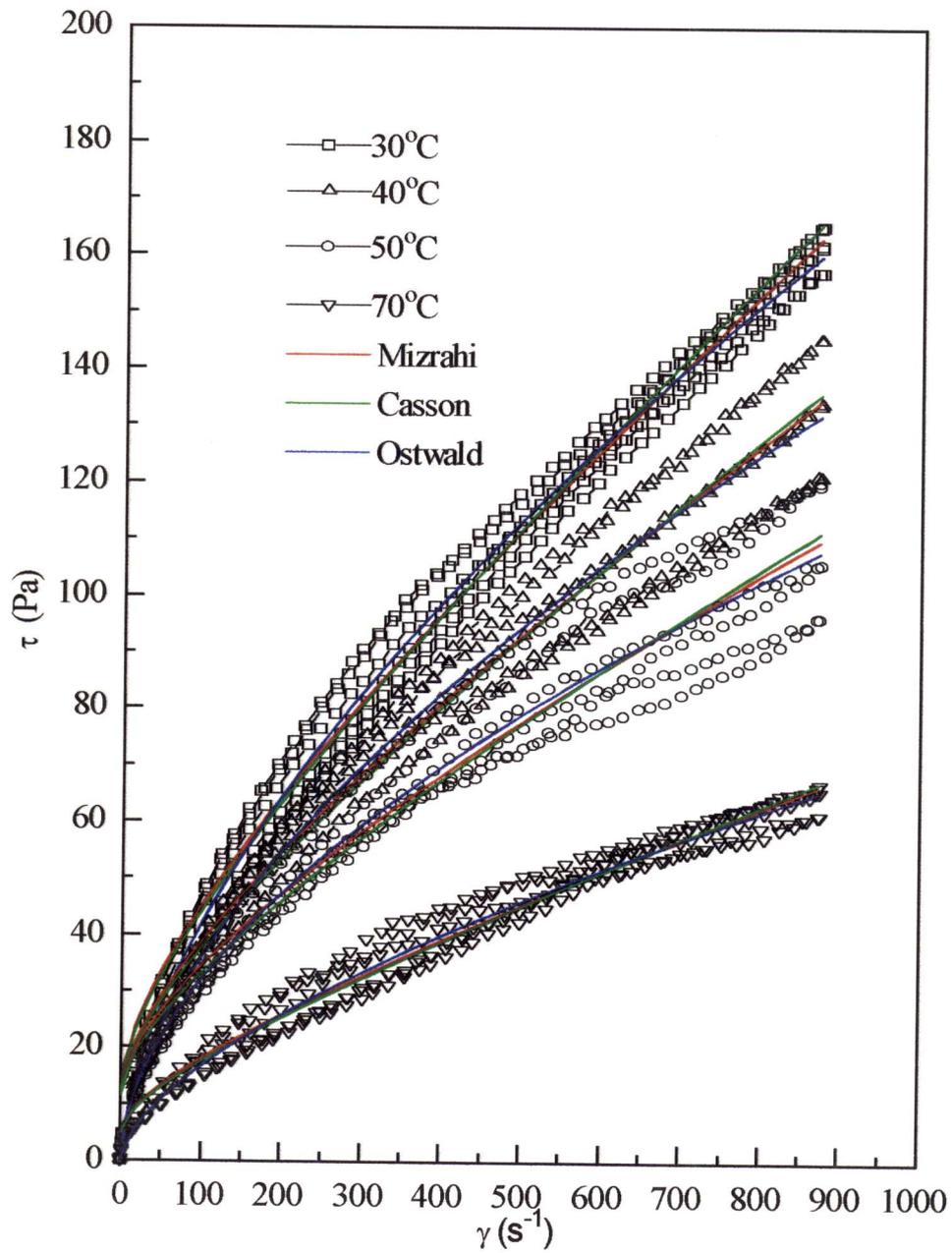


Figura 3.2 - Reograma de suco de laranja a 60° Brix

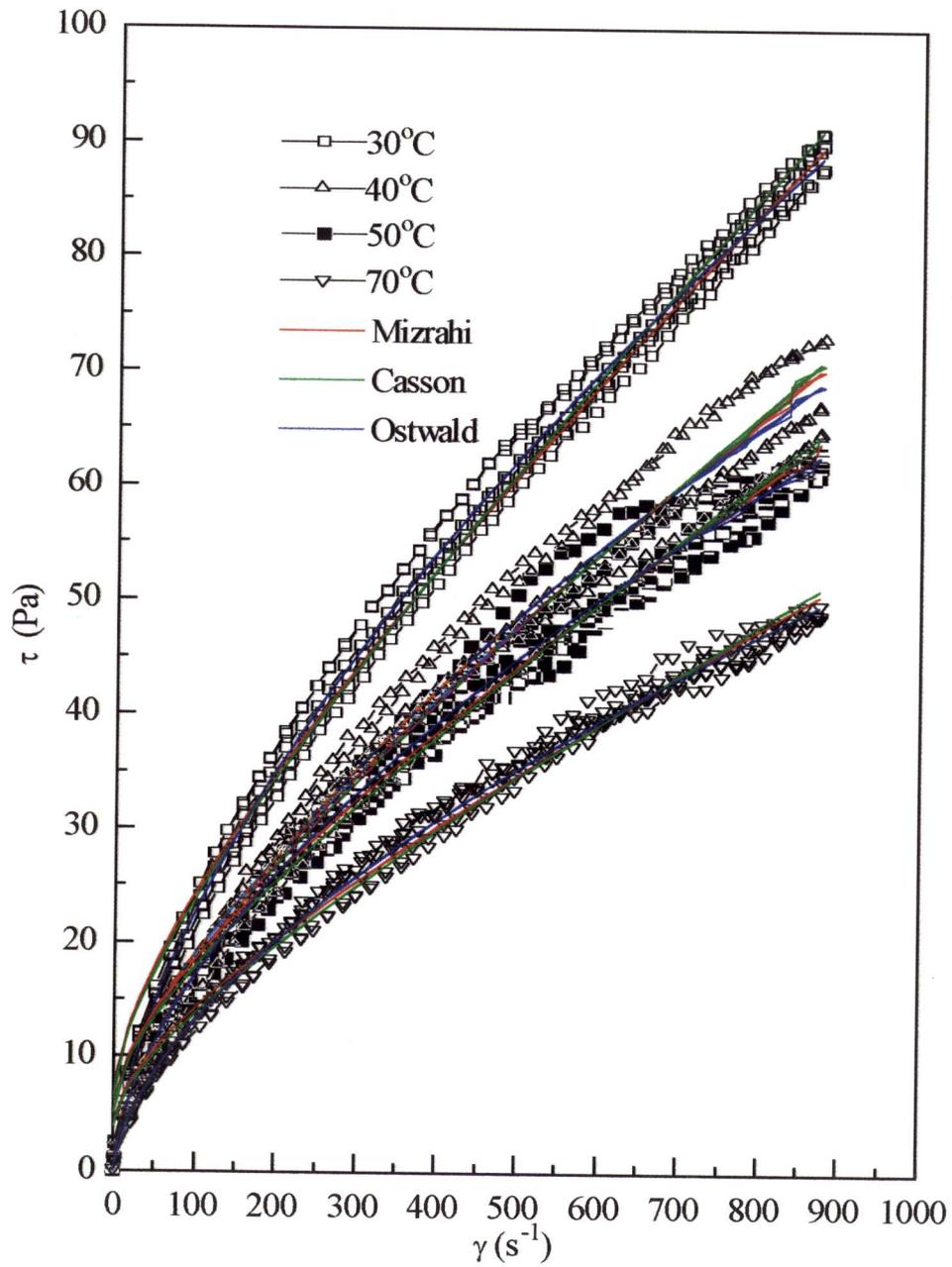


Figura 3.3 - Reograma de suco de laranja a 55° Brix

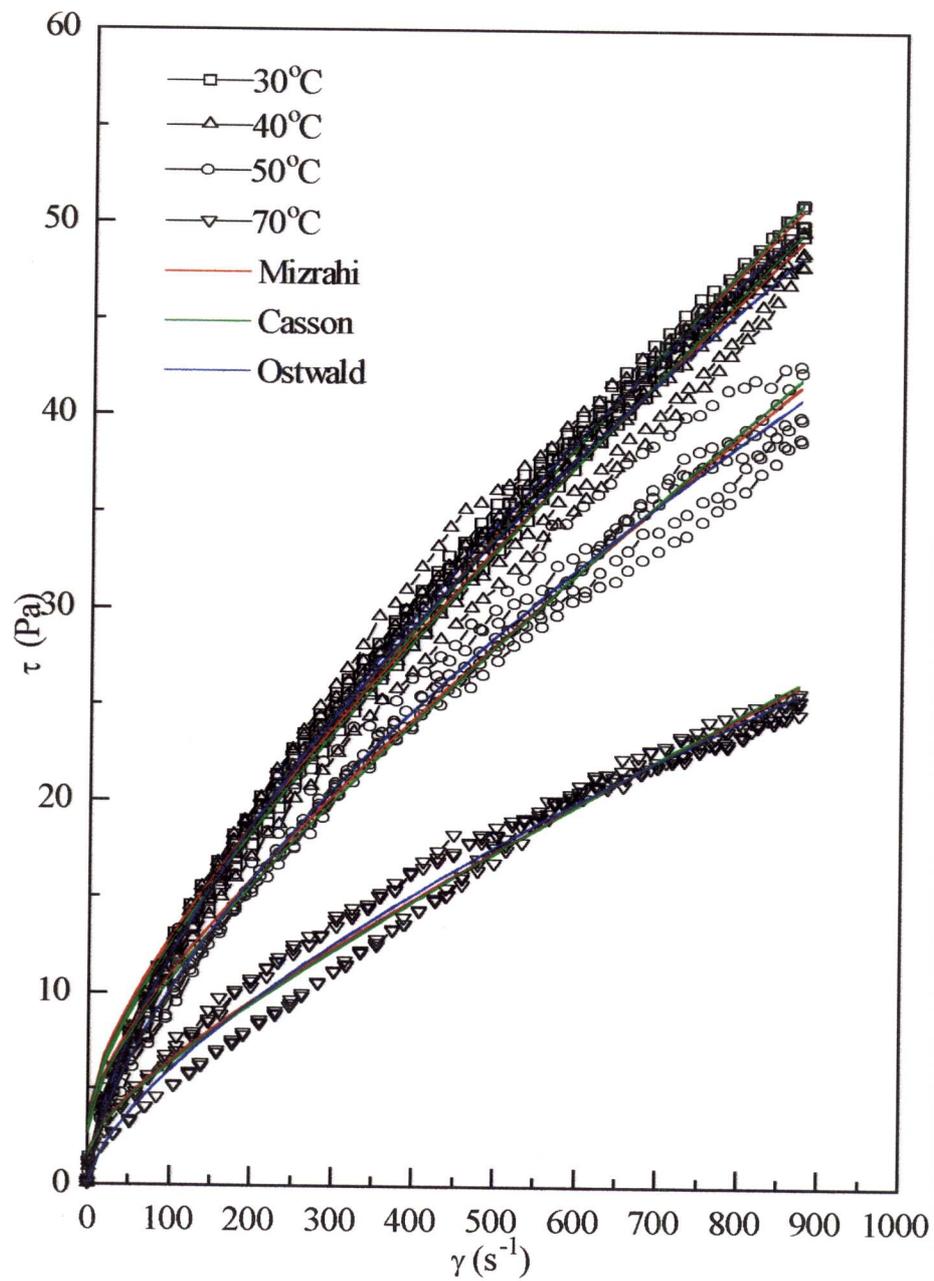


Figura 3.4 - Reograma de suco de laranja a 50° Brix

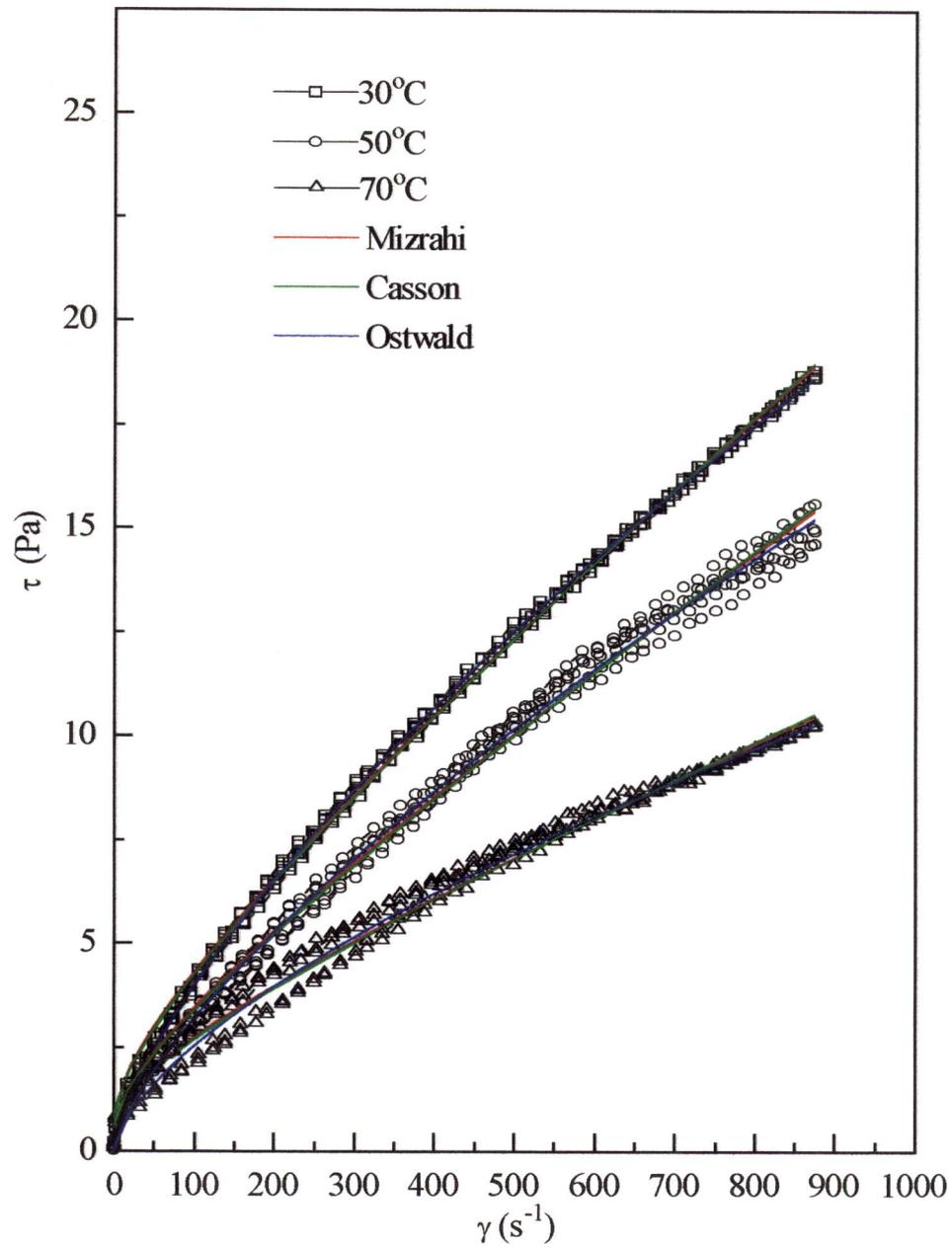


Figura 3.5 - Reograma de suco de laranja a 40° Brix

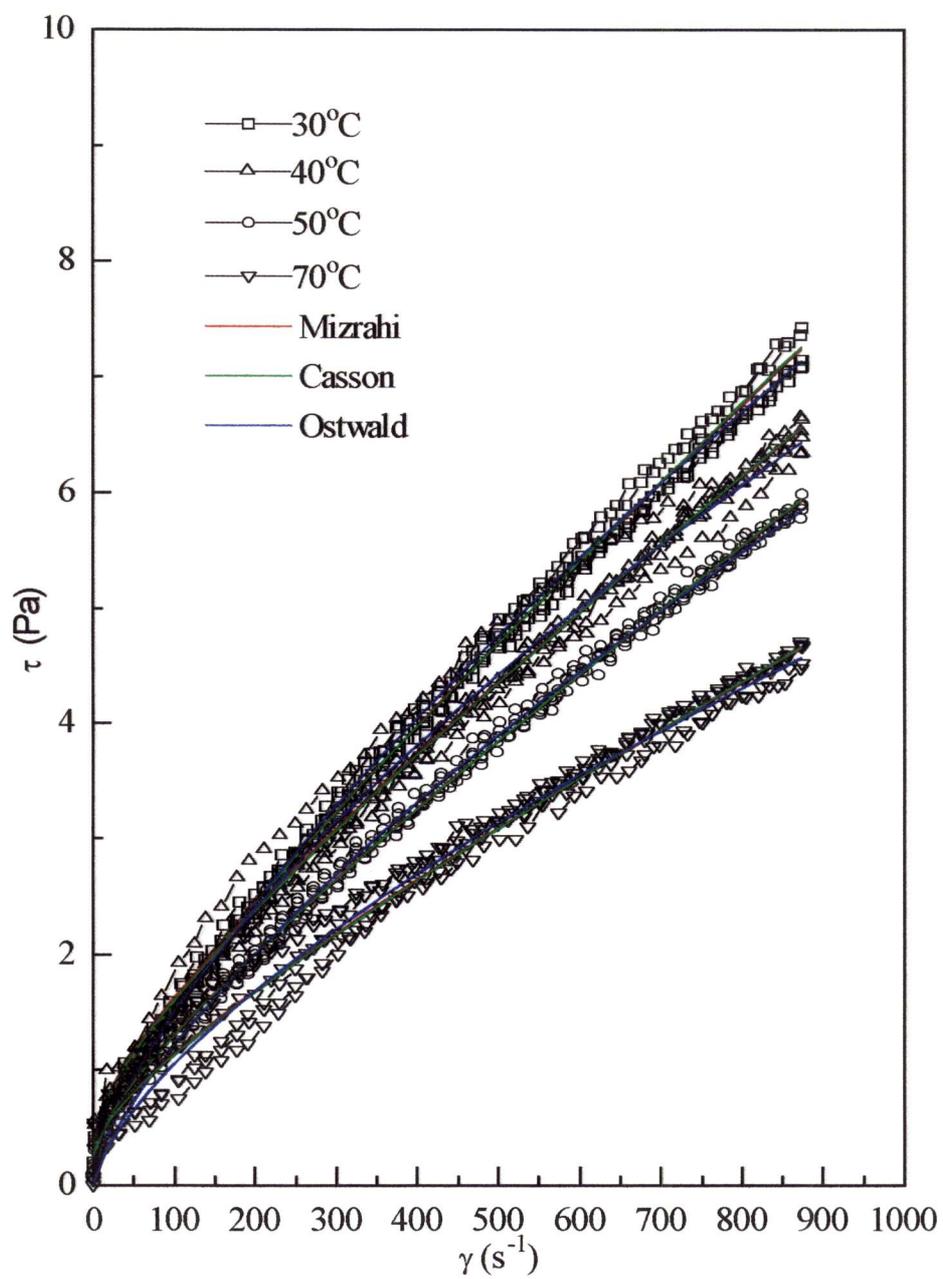


Figura 3.6 - Reograma de suco de laranja a 30° Brix

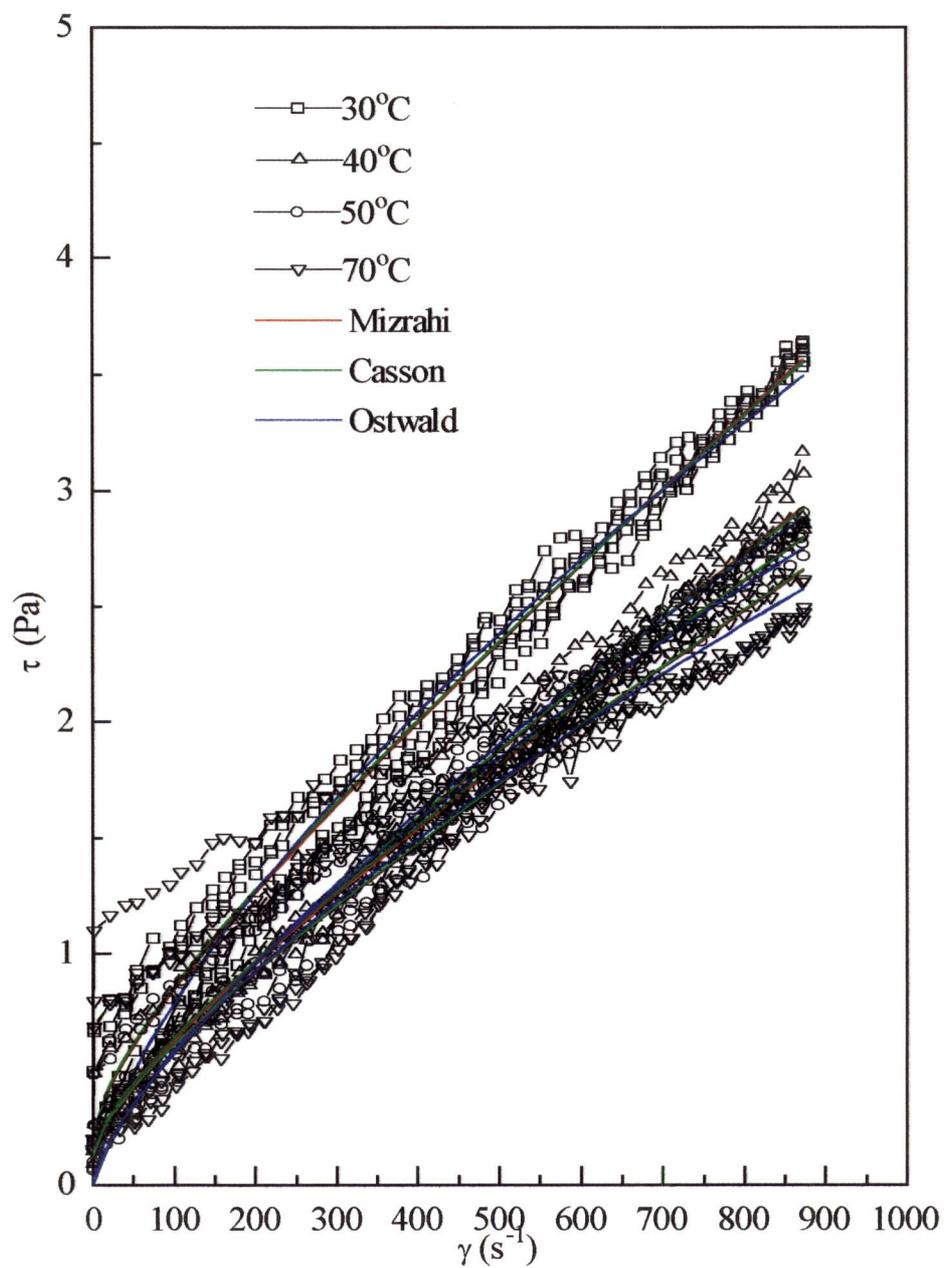


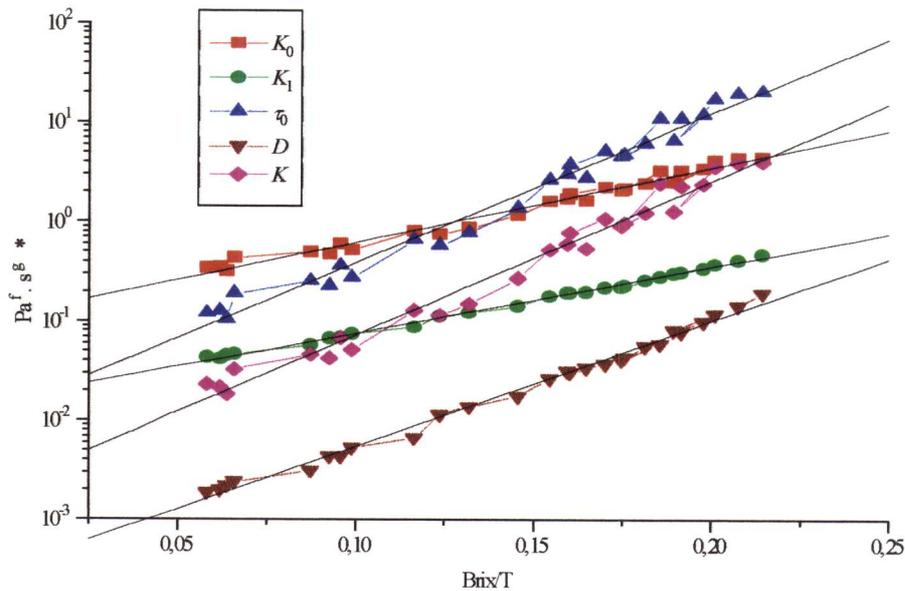
Figura 3.7 - Reograma de suco de laranja a 20° Brix

Os parâmetros  $K_0$  e  $\tau_0$  foram influenciados da mesma forma pela variação de Brix e temperatura, uma vez que  $K_0 = \tau_0^{1/2}$ . O fato do aumento de temperatura não ter provocado, nestes parâmetros, uma grande variação como se poderia esperar (uma vez que o aumento da agitação térmica poderia resultar numa destruição da estrutura) é explicado por MIZRAHI & BERK (1972) como consequência da desidratação térmica da pectina que compensa o efeito da agitação térmica.

Partindo da tabela 3.4, procurou-se computar o efeito do Brix e da temperatura nos parâmetros  $K$ ,  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $\tau_0$  e  $D$ . Verificou-se que o melhor ajuste foi obtido por uma equação exponencial com a seguinte forma:

$$y = a \exp(bx) \dots \dots \dots (3.8)$$

onde  $a$  é uma constante,  $b = E_a/R_g$  e  $x = \text{Brix}/T$ . Assim foi construída a figura 3.8 onde os parâmetros dos modelos utilizados foram descritos por retas, sendo possível comparar seus comportamentos.



\* para  $K$ :  $f=1$   $g=n$ ; para  $\tau_0$ :  $f=1$   $g=0$ ; para  $D$ :  $f=1/2$   $g=1$ ; para  $K_0$ :  $f=1/2$   $g=0$ ; para  $K_1$ :  $f=1/2$   $g=m$

**Figura 3.8** - Efeito da variação Brix / Temperatura nos parâmetros  $K$ ,  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $\tau_0$  e  $D$  das equações de ajuste

A figura 3.8 ilustra ainda, pela inclinação das retas resultantes os valores próximos de energia de ativação dos parâmetros  $K_0$  e  $K_1$  da equação de Mizrahi. Os valores de  $\tau_0$  e  $D$  da equação de Casson, juntamente com o  $K$  da equação de Ostwald-de Waelle também foram similares. Os dados estão na tabela 3.5.

**Tabela 3.5** - Valores de ajuste da equação 3.8

Parâmetro	$a$	$E_a$ (cal.g-mol <sup>-1</sup> . Brix <sup>-1</sup> )	$R_r^2$
$K_0$	$1,09 \times 10^{-1}$	8,75	0,9812
$K_1$	$1,61 \times 10^{-2}$	7,80	0,9964
$\tau_0$	$1,19 \times 10^{-2}$	17,49	0,9813
$D$	$2,97 \times 10^{-4}$	14,66	0,9927
$K$	$2,05 \times 10^{-3}$	17,97	0,9808

O efeito da concentração e da temperatura nos valores de  $m$  e  $n$  foi pouco pronunciado. Com o aumento da temperatura e redução do Brix, o suco tende a apresentar características mais próximas às de um fluido newtoniano, com valores de  $m$  tendendo a 0,5 e valores de  $n$  tendendo a 1. As tentativas de correlacionar esses dois parâmetros numa equação simples em função da concentração e T não foram bem sucedidas. Várias formas foram tentadas, sendo a melhor aproximação dada por um polinômio do tipo:

$$y = d_1 + \frac{d_2}{\text{Brix}} + \frac{d_3}{T} + \frac{d_4}{\text{Brix}^2} + \frac{d_5}{T^2} \dots\dots\dots(3.9)$$

Os valores dos parâmetros da equação 3.9 estão na tabela 3.6.

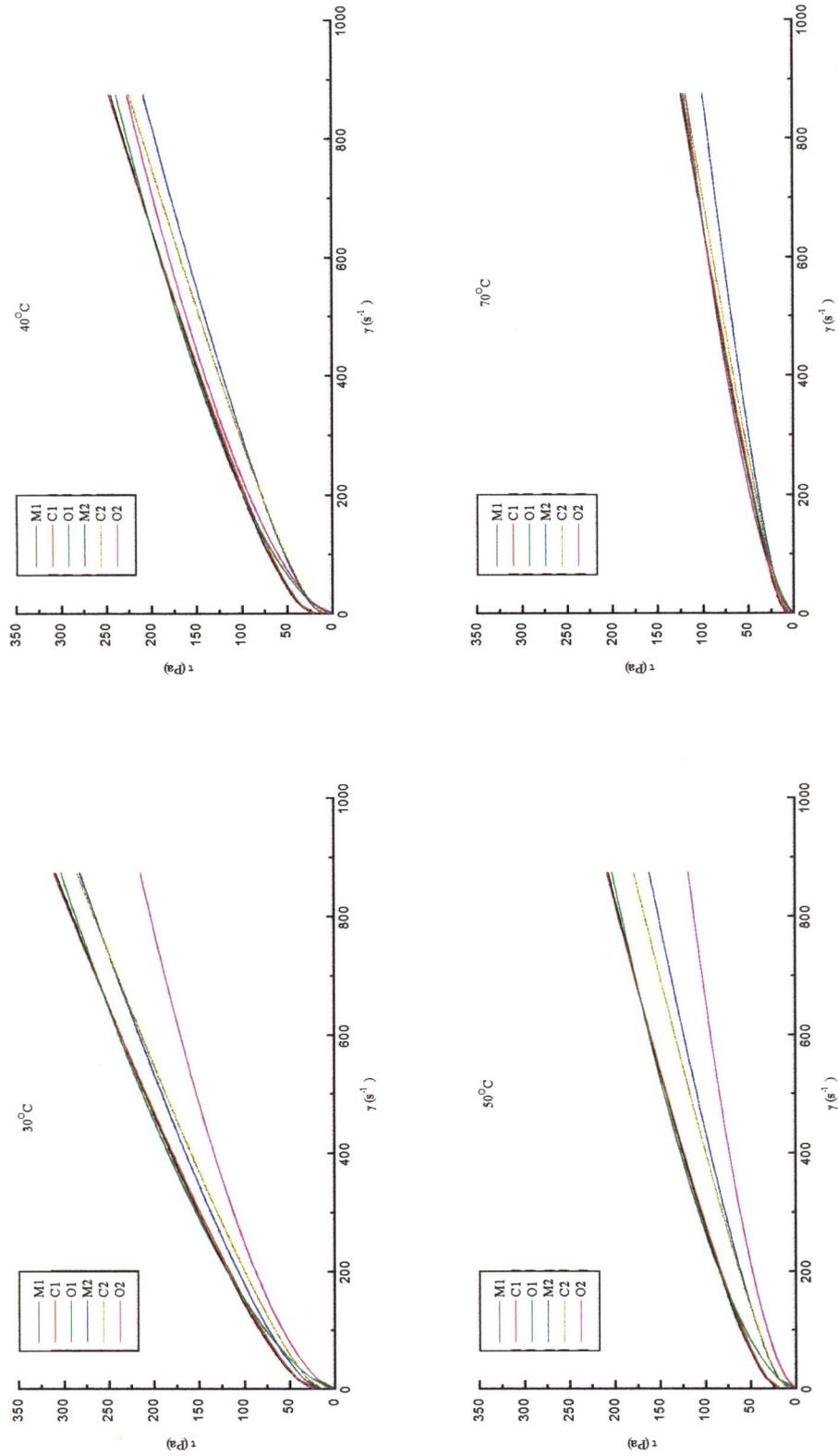
**Tabela 3.6** - Parâmetros da equação 3.9

Parâmetro	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$R_r^2$
$m$	0,992	0,798	$-3,42 \times 10^2$	-2,34	$5,60 \times 10^5$	0,8832
$n$	3,81	13,3	$-2,20 \times 10^3$	$-1,59 \times 10^2$	$3,58 \times 10^5$	0,7829

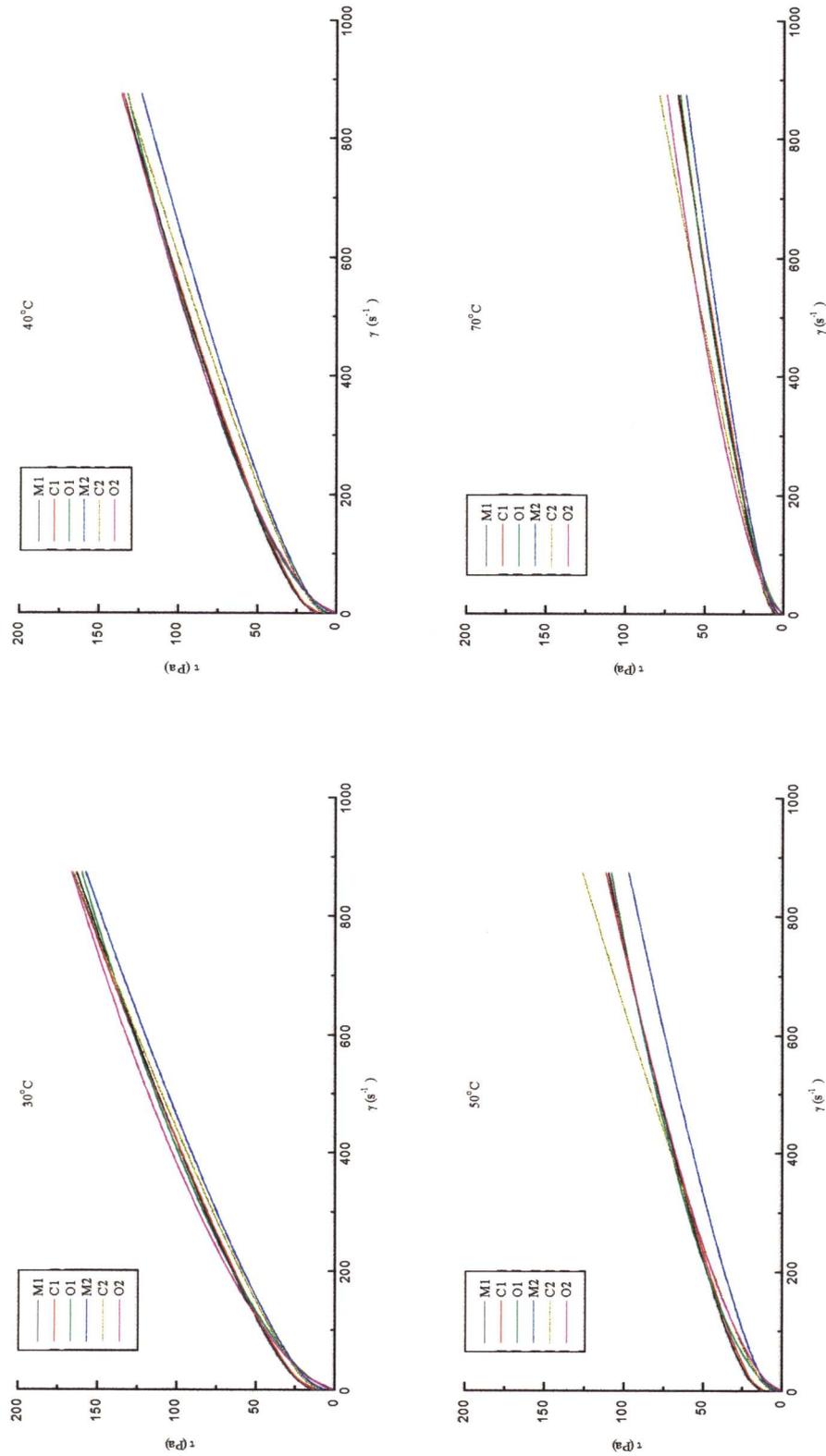
De posse de todos esses resultados, qualquer uma das três equações de ajuste pôde ser escrita em termos de concentração e temperatura. As figuras 3.9 a 3.15 mostram os reogramas nos quais as equações de Mizhari-Berk, Casson e Ostwald-de Waelle foram empregadas usando os dados experimentais e os valores calculados usando as equações 3.8 e 3.9.

Analisando-se os reogramas comparativos, verificou-se que houve diferenças entre as curvas experimentais e as calculadas, porém não se pôde definir um padrão específico do comportamento de cada equação. Algumas vezes a equação calculada de Mizhari-Berk foi a que melhor se aproximou das curvas fornecidas pelos dados experimentais, outras vezes foi a de Ostwald-de Waelle. Apesar disso algumas considerações puderam ser feitas:

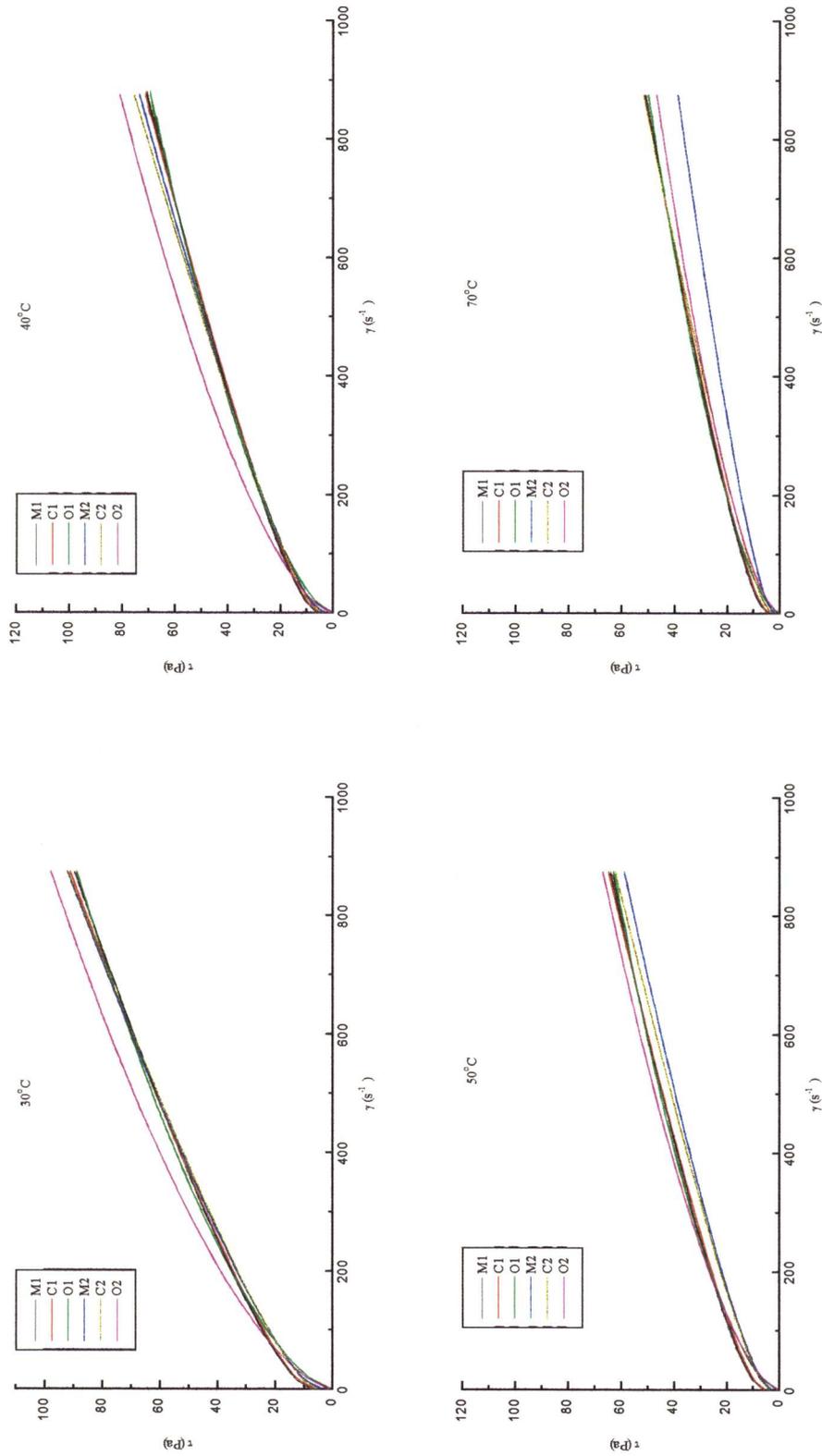
1. A faixa de aplicação das curvas calculadas é grande, com valores de concentração entre 20° e 65° Brix e de temperatura entre 30° e 70°C. Assim é óbvio que uma equação que englobe todo este intervalo apresentará desvios para mais ou para menos, dependendo da combinação dos parâmetros de cada equação em um valor específico de Brix/temperatura. Os desvios foram maiores nos extremos da faixa.
2. As maiores diferenças ocorreram a 20° Brix pois, como foi anteriormente comentado, estava-se trabalhando no limite de sensibilidade do reômetro e os dados obtidos foram os piores de todo o experimento. Entretanto isso não invalidou as equações obtidas, uma vez que concluiu-se que existe uma correlação entre os parâmetros das equações reológicas pesquisadas com a temperatura e a concentração do suco. Os coeficientes dessas equações poderão ser melhorados somente com o desenvolvimento de uma pesquisa específica.
3. De maneira geral a equação de Mizhari-Berk foi a que apresentou os melhores resultados (lembrando também as condições de Brix/temperatura existentes no interior de um evaporador que estão na tabela 2.1) e ela foi empregada nos cálculos subsequentes.



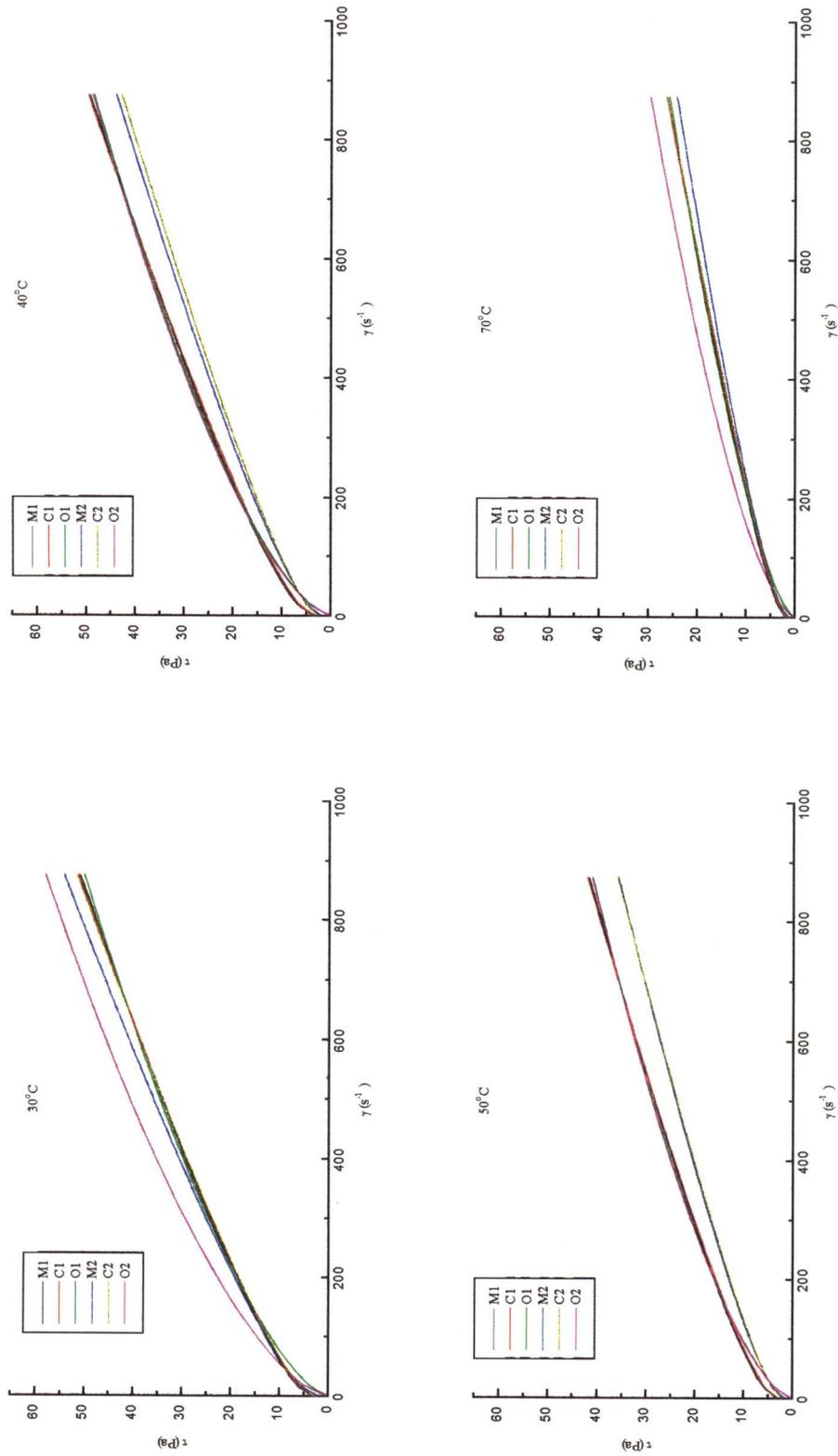
**Figura 3.9 -** Reograma comparativo entre as equações de Mizhari-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais (M1, C1, O1 respectivamente) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 (M2, C2, O2 respectivamente) a 65° Brix



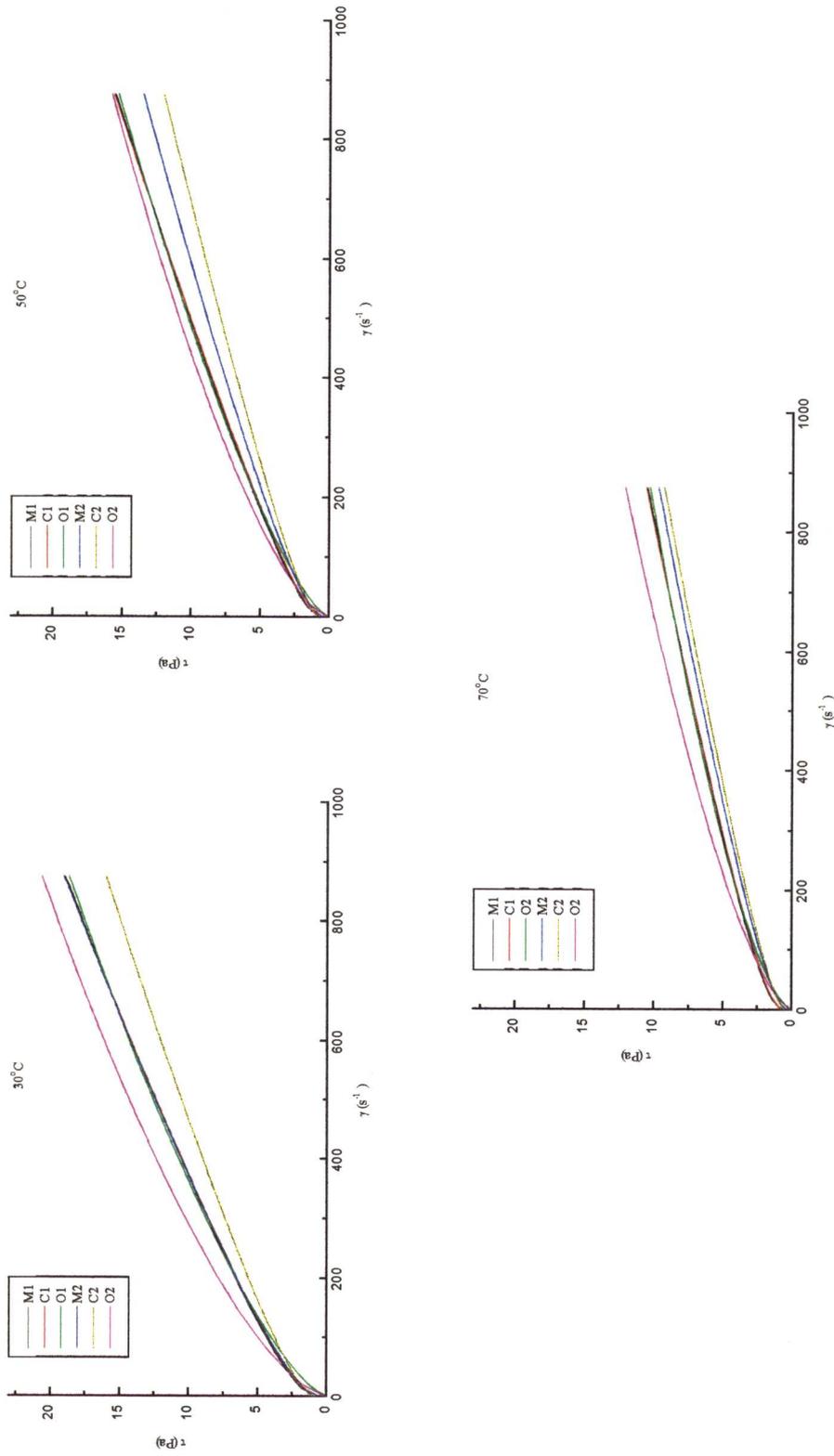
**Figura 3.10** - Reograma comparativo entre as equações de Mizhari-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais (M1, C1, O1 respectivamente) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 (M2, C2, O2 respectivamente) a 60° Brix



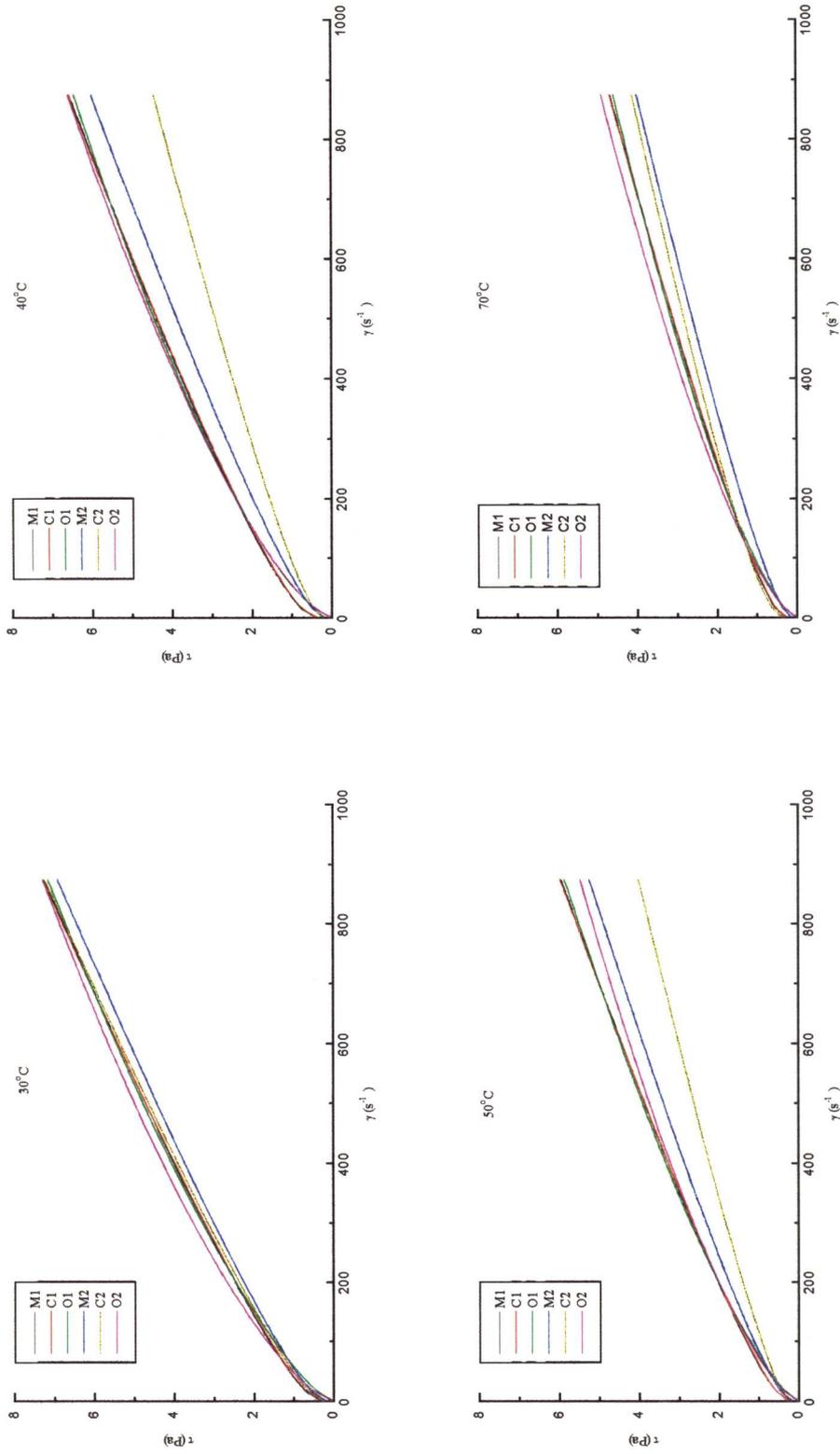
**Figura 3.11** - Reograma comparativo entre as equações de Mizhari-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais (M1, C1, O1 respectivamente) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 (M2, C2, O2 respectivamente) a 55° Brix



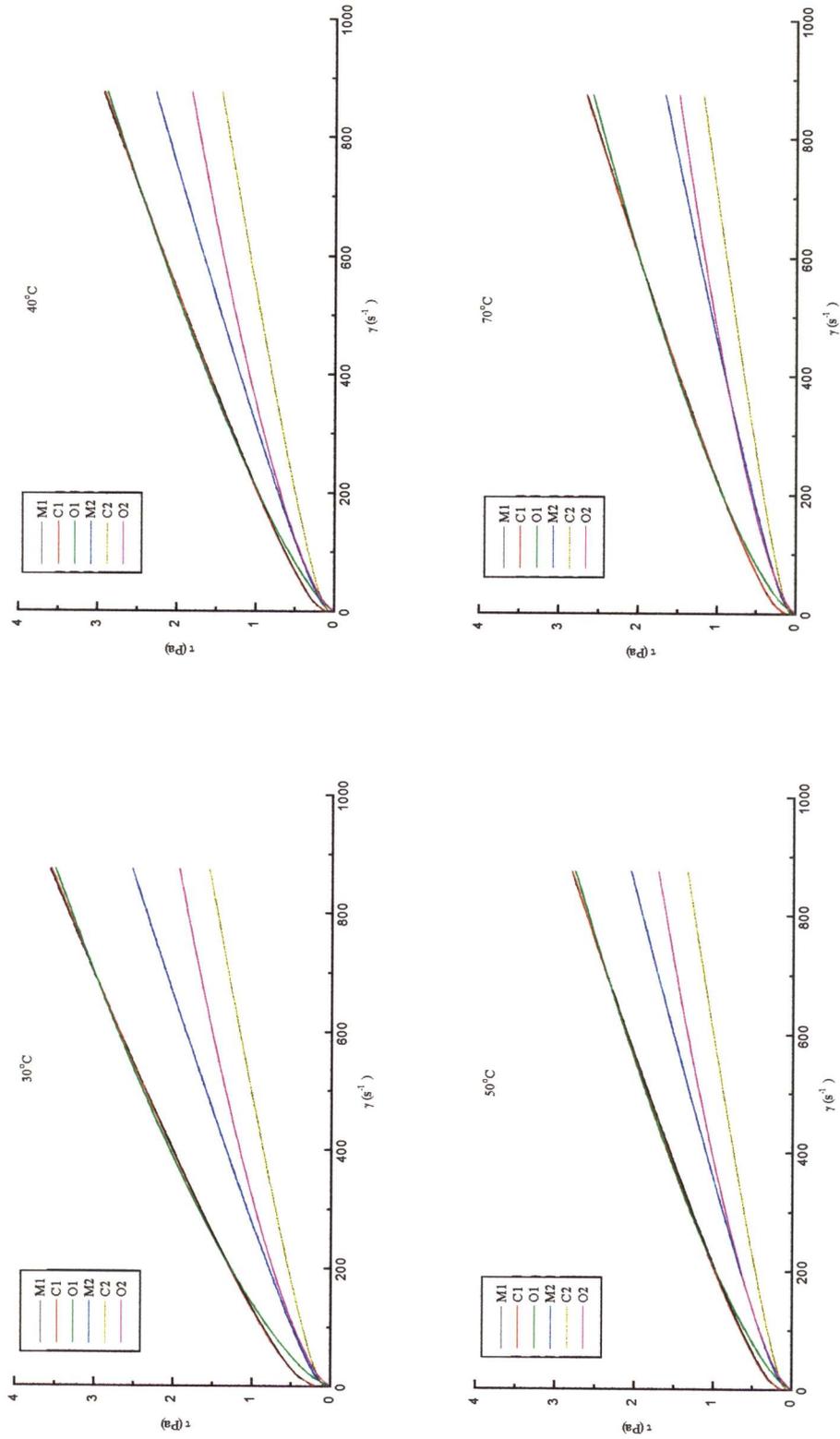
**Figura 3.12** - Reograma comparativo entre as equações de Mizhari-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais (M1, C1, O1 respectivamente) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 (M2, C2, O2 respectivamente) a 50° Brix



**Figura 3.13** - Reograma comparativo entre as equações de Mizhari-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais (M1, C1, O1 respectivamente) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 (M2, C2, O2 respectivamente) a 40° Brix



**Figura 3.14** - Reograma comparativo entre as equações de Mizhari-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais (M1, C1, O1 respectivamente) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 (M2, C2, O2 respectivamente) a 30° Brix



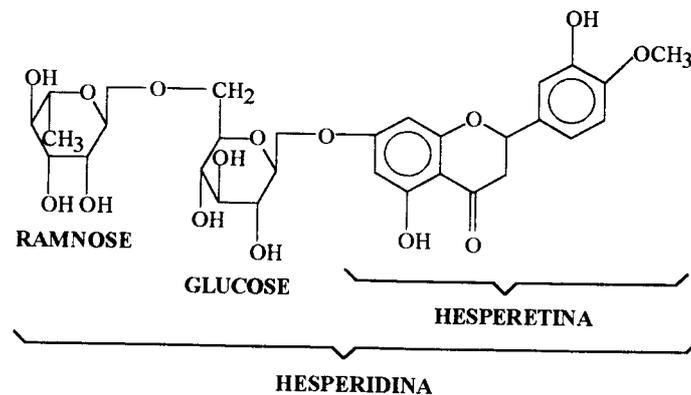
**Figura 3.15** - Reograma comparativo entre as equações de Mizhari-Berk, Casson e Ostwald obtidas com os dados experimentais (M1, C1, O1 respectivamente) e as obtidas a partir das equações 3.8 e 3.9 (M2, C2, O2 respectivamente) a 20° Brix

## IV - HESPERIDINA

## 4.1 - Revisão bibliográfica

Flavonóides são compostos encontrados no reino vegetal e englobam um grupo de numerosos pigmentos fenólicos, hidrossolúveis, geralmente na forma de glicosídeos, que é dividido nos sub-grupos das antocianinas (cores azul e vermelho) e antoxantinas (cor amarela). As antoxantinas contém ramnose, glucose ou galactose, geralmente ligadas aos carbonos 3, 5 ou 7 do núcleo de 2 - fenil - benzopirona. Podem ter em várias posições dos anéis, grupos hidroxilas ou metilas. Suas agliconas são as antoxantinas, dentre elas as flavanonas. Flavanona glicosídeos são específicas de frutas cítricas sendo importantes em laranjas doces (*Citrus sinensis*) a naringina que confere sabor amargo e a hesperidina (ATTAWAY *et alii*, 1972; MOULY *et alii*, 1994).

Hesperidina (5,7,3' - trihidroxi - 4' metoxiflavanona 7 -  $\beta$  - rutinosídeo) é um dos mais comuns dos flavonóides encontrados em citrus (figura 4.1). Existe na planta como complexo solúvel que pode ser extraído com água ou álcool. Após a extração cristaliza rapidamente e se torna solúvel somente em piridina e solventes similares (HOROWITZ & GENTILI, 1977).



**Figura 4.1** - Molécula de hesperidina

A hesperidina não tem sabor, porém sua concentração na bebida indica uma medida da pressão de extração e está relacionada com a qualidade do suco (FISHER, 1978). Apesar de não contribuir com as características organolépticas do suco ela pode ter propriedades terapêuticas como proteção contra ulcerações produzidas pelo frio (VELDHUIS, 1977) e reguladora de pressão arterial (SON *et alii*, 1992).

Sua importância tecnológica se associa ao fato de, contrariamente a outras antoxantinas, não ser solúvel em soluções ácidas e durante a concentração de suco de

laranja formar incrustações nos evaporadores. Esses cristais também se desprendem das paredes dos tubos formando "pontos brancos" no suco que constituem um índice de defeito (TING & ROUSEFF, 1986; HOROWITZ & GENTILI, 1977).

HENDRICKSON & KESTERSON (1952) cit. p. VELDHUIS (1961) salientam que durante a concentração de suco de laranja a hesperidina precipita e forma incrustações nos evaporadores.

Apesar disso, poucas referências podem ser encontradas na literatura a respeito de suas propriedades físicas, sendo várias pesquisas voltadas para sua quantificação, como detecção de adulteração de suco de laranja (OOGHE *et alii*, 1994; MOULY *et alii*, 1994; BRAUSE, 1992).

Vários flavonóides, dentre eles a hesperidina, foram quantificados em suco de laranja por MOULY *et alii* (1994) usando cromatografia líquida de fase reversa. Foram encontradas quantidades que variaram de 23,5 a 40,7 mg/100ml.

OGAWA *et alii* (1990) estudaram a solubilidade de hesperidina durante a produção e armazenamento de suco clarificado de laranjas "Satsuma mandarin" com objetivo de produzir um suco clarificado que não formasse turvação ou sedimentação durante o armazenamento. Em suco concentrado (matéria-prima para suco clarificado), a hesperidina solúvel era aproximadamente 20% da hesperidina total imediatamente após a extração e concentração por evaporação, permanecendo solúvel durante armazenamento a -20°C. A solubilidade da hesperidina decresceu rapidamente a temperaturas de armazenagem maiores que -20°C. Em temperatura ambiente, sua solubilidade em suco clarificado a 50° e 10°Brix foi de 35 e 14 a 15 mg/100ml, respectivamente.

A remoção de hesperidina de suco de laranja "Satsuma mandarin" com adsorvedores foi estudada por MAEDA *et alii* (1985a). Dentre seus resultados, são de interesse para esta pesquisa a quantificação de hesperidina em suco reconstituído cujos valores foram de 9 mg/100ml de hesperidina solúvel e 91 mg/100ml de hesperidina insolúvel.

Hesperidina foi quantitativamente determinada em componentes de laranja "Satsuma mandarin" (MAEDA *et alii*, 1985b) dissolvendo-os em álcali (pH 11,0) com agitação por 10 min. Os teores foram 3800 mg/100g no albedo, 900 mg/100g nas membranas e flavedo, 100 mg/100g nas vesículas de suco e menos de 50 mg/100g no suco. A quantidade de hesperidina no suco foi afetada pelo aumento da pressão de extração, variando de 37,9 até 75,2 mg/100ml, com o aumento da pressão numa extratora manual. Numa extratora industrial essa quantidade foi de 98 mg/100ml. A hesperidina solúvel foi aproximadamente 100 mg/100ml após a etapa de centrifugação,

decrecendo para menos de 20 mg/100ml após a evaporação. Em suco contendo 18% de polpa, a hesperidina foi insolubilizada a aproximadamente 61%, mas após a remoção da polpa mais de 85% da hesperidina estava solúvel, mesmo após uma hora. Em suco clarificado não houve insolubilização após cinco horas. Em suco concentrado (50°Brix), 80-95% da hesperidina estava insolúvel na presença da polpa, mas apenas 5% foi insolubilizada em suco clarificado. Concluiu-se que a solubilidade da hesperidina no suco era fortemente influenciada pelo teor de polpa.

BEN-SHALOM *et alii* (1985) verificaram o sistema que confere a turbidez ao suco de laranja (conhecido como "cloud") e concluíram que a hesperidina forma com a pectina uma partícula que pode ser separada por centrifugação. Foi possível separar pectina solúvel estabilizada que estava ligada à hesperidina e pectina solúvel sem hesperidina.

## 4.2 - Metodologia experimental

A metodologia para as análises de hesperidina foi detalhada em sua descrição pelo fato de não terem sido encontradas referências na literatura que cobrisse os propósitos desta pesquisa. Assim, foram feitas adaptações e desenvolvidas técnicas para as determinações necessárias.

### 4.2.1 - Materiais

- Hesperidina P.A. purificada a 97% foi comprada da Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, Wis - USA.
- Outros reagentes utilizados (dietileno - glicol, hidróxido de sódio, ácido cítrico, metanol e reagente de Karl-Fisher) foram de categoria P.A.
- Pectina cítrica tipo 8104 foi fornecida pela companhia Braspectina S/A de Limeira - SP.
- Óleo essencial de laranja foi fornecido pela companhia Frutesp (Coinbra Louis Dreyfus Citrus) de Bebedouro - SP.
- Laranjas das variedades "Pera Rio" e "Pera Coroa" foram compradas no comércio local.
- Suco concentrado a 65°Brix foi fornecido pela companhia Citrosuco Paulista S/A de Limeira - SP ( também utilizado para as análises reológicas).

#### 4.2.2 - Preparo das Amostras

Suco de laranja foi obtido no laboratório com extratora manual. O suco das amostras concentradas foi reconstituído a 11°Brix para as análises.

Sabia-se previamente que vários elementos contribuem para a solubilidade da hesperidina no suco, dentre eles a polpa (MAEDA *et alii*, 1985a) e a pectina (BEN-SHALOM *et alii*, 1985), e que essa solubilidade é drasticamente reduzida após a evaporação. Essas macromoléculas formam um sistema coloidal conhecido como turbidez ou "cloud" e suas interações com a hesperidina pode ser afetada durante a evaporação pelo aumento da concentração e temperatura. Entretanto a grande redução de hesperidina em solução poderia ser também explicada caso houvesse também interação com o óleo essencial de laranja, que é altamente volátil e completamente removido do suco no início do processo de evaporação e readicionado no produto final como "aroma de laranja". Assim, foi verificada a contribuição do óleo essencial de laranja na solubilidade da hesperidina usando-se "soluções modelo", ou seja, soluções aquosas de alguns componentes do suco e hesperidina que foram:

- Água destilada + hesperidina em excesso (200 mg/100ml) + óleo essencial de laranja em excesso (270 mg/100ml) + solução de ácido cítrico 50% ajustando o pH das soluções em 3,0; 3,4; 3,8 e 4,2.

As amostras foram homogenizadas em liquidificador durante 3 minutos. Após 1 hora, 3 fases distintas estavam bem definidas: a) superior onde estava o óleo essencial; b) inferior ou aquosa e c) precipitado no fundo do frasco.

A "fase óleo" das amostras foi separada da fase aquosa com auxílio de uma espátula e filtrada para eliminar o máximo possível da água em excesso. Fez-se então a quantificação de hesperidina, de água e, por diferença, do óleo.

As fases aquosas foram centrifugadas a 1800 x g por 15 min. (SMOLENSKY & VANDERCOOK, 1982) e quantificou-se a hesperidina retirando-se alíquotas do sobrenadante. Para obter os valores de solubilidade a diferentes temperaturas foi adotado o seguinte procedimento:

1. As amostras foram aquecidas na temperatura desejada e centrifugadas. Como a centrífuga só dispunha de um controle efetivo de temperatura para valores menores que 30°C, ocorria um resfriamento.
2. Para contornar este problema, após a centrifugação, colocou-se os tubos em estufa ajustada para a temperatura de teste por 2 horas, até que o sistema atingisse um equilíbrio. Este tempo foi determinado experimentalmente realizando leituras sucessivas, até que houvesse repetição dos valores lidos.

3. Retirou-se 0,2g de amostra e quantificou-se a hesperidina.

#### 4.2.3 - Análise de hesperidina

O método de Davis (DAVIS, 1947) foi empregado para a quantificação da hesperidina em solução devido à sua simplicidade e disponibilidade de um espectrofotômetro (Beckman modelo DU-70). De acordo com HOUJUI *et alii* (1991), este método tem a desvantagem de medir os flavonóides totais. Também a reação colorimétrica de cada flavonoide é diferente das outras e o tipo dos flavonóides pode ser diferente entre espécies e variedades. Assim é impossível que a coloração dada pelas amostras seja precisamente idêntica à do padrão usado.

Nesta pesquisa tais problemas não foram relevantes porque:

- A determinação da concentração de hesperidina no suco concentrado e no suco recém-extraído teve como objetivo verificar se os níveis do flavonóide num suco fresco ou processado de laranjas da região estavam dentro de valores considerados normais. O erro do método de aproximadamente 2% em relação aos métodos cromatográficos (CUTRALE, 1994) era pequeno para tal propósito.
- Nas "soluções modelo" utilizadas, o único flavonóide existente era a própria hesperidina acrescentada, idêntica ao padrão.

Foram feitas adaptações para otimizar o método levando-se em consideração as conclusões de SMOLENSKY & VANDERCOOK (1982) e as necessidades experimentais. Assim, ao invés de se quantificar a amostra por volume foi usada a massa, pois havia variação de temperatura. O procedimento foi:

1. 4ml de dietileno glicol 90% eram colocados em tubos de ensaio com 0,2g de amostra e 0,2ml de NaOH 4N e agitados. O aumento da absorbância foi lido após 30 minutos a 360nm para reduzir a interferência de outras substâncias (das amostras de suco) que absorvem a 420nm que é o comprimento de onda indicado no método original. Os experimentos foram feitos em triplicata.
2. Para as amostras da "fase óleo" que não eram líquidas foi feita uma solução onde 0,1g de amostra foi pesado num becker de 100ml, adicionada água destilada e ajustado o pH para 12,0 com NaOH 4N para solubilizar toda a hesperidina. A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100ml e completado o volume com água destilada. Para a determinação de hesperidina procedeu-se como em 1.

#### 4.2.4 - Água

Para a determinação da água presente na "fase óleo" foi empregado o método de Karl - Fisher, de acordo com as NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976), porque o óleo essencial de laranja é volátil e não poderia ser utilizado um método no qual a amostra fosse aquecida, pois ele evaporaria com a água.

#### 4.2.5 - Densidade

Foi usado o método de picnometria conforme as NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976). Como procurava-se determinar a densidade do cristal e não de uma solução de hesperidina, era necessário que a hesperidina fosse insolúvel num líquido de densidade conhecida. Foram usados como tentativa acetona, benzeno e clorofórmio de acordo com as indicações do MERCK INDEX (1983), porém em nenhum deles a insolubilidade foi completa e não havia como quantificar a hesperidina em solução nesses compostos. Assim optou-se por usar água destilada a 20 °C, quantificando-se a hesperidina que foi solubilizada usando o método descrito em 4.2.3 e desprezando-se a alteração na densidade da água pela hesperidina, ou seja,  $\rho_{H_2O} \cong 1,0$ .

#### 4.2.6 - Difusividade

Calculada de acordo com o método de estimativa de WILKE-CHANG (citado por REID *et alii*, 1977), que é uma modificação empírica da relação de Stokes-Einstein:

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \dots\dots\dots(4.1)$$

onde:  $D_{AB}$  = coeficiente de difusão mútua do soluto A a concentrações muito baixas no solvente B, cm<sup>2</sup>/s

$M_B$  = peso molecular do solvente B

$T$  = Temperatura, K

$\mu_B$  = viscosidade do solvente B, cP

$V_A$  = volume molar do soluto a sua temperatura normal de ebulição

$\phi_B$  = fator de associação do solvente B, adimensional

#### 4.2.7 - Cinzas

De acordo com as NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976).

### 4.3 - Resultados e discussão

#### 4.3.1 - Solubilidade de hesperidina

##### 4.3.1.1 - Em suco extraído no laboratório

A tabela 4.1 mostra os valores obtidos para dois lotes de laranjas Pera Rio e dois lotes de laranjas Pera Coroa conforme descrito em 4.2.2 . Os resultados foram similares aos encontrados por MAEDA *et alii* (1985a) para extratora manual que foram entre 37,9 a 75,2 mg/100ml.

**Tabela 4.1** - Hesperidina em amostras de suco de laranja extraído em laboratório

Variedade	C <sub>hesp.</sub> (mg/100ml)	Brix	pH
Pera Rio I	77,4	8,5	3,84
Pera Rio II	87,6	10,0	3,57
Pera Coroa I	71,7	9,5	3,68
Pera Coroa II	79,3	9,9	3,57

I - lote 1 ; II - lote 2

##### 4.3.1.2 - Em suco industrial

Na tabela 4.2 estão os valores encontrados para as quatro amostras do suco industrial concentrado reconstituído a 11° Brix. A amostra nº 4 foi adicionada de hesperidina e seu pH foi ajustado para: 3,04; 3,41; 3,82; 4,19 , além de seu pH natural (3,51).

Os valores encontrados sem a adição de hesperidina foram próximos aos de MAEDA *et alii* (1985a), que foram 98 mg/100 ml para suco extraído em extratora industrial, após centrifugação. Adicionando hesperidina nas amostras verificou-se que o suco já contém o flavanoide solúvel em concentrações próximas à de saturação, uma vez que essa adição resultou apenas num pequeno acréscimo na hesperidina solúvel. Esta constatação não contraria a hipótese de que o óleo essencial exerce influência na solubilidade da hesperidina, pois a amostra analisada foi de um suco acabado ao qual foi readicionado óleo essencial, que pode ressolubilizar os cristais de hesperidina presentes no suco.

**Tabela 4.2 - Hesperidina em suco industrial**

Amostra	C <sub>hesp.</sub> (mg/100ml)	Brix	pH	Polpa (%)
S1	87,4	11,0	3,44	9,5
S2	98,2	11,0	3,60	9,3
S3	95,8	11,0	3,38	10,0
S4	100,1	11,0	3,51	8,5
S4 <sup>a</sup>	118,0	11,0	3,51	8,5
S4 <sup>a</sup>	111,9	11,0	3,04	8,5
S4 <sup>a</sup>	117,1	11,0	3,41	8,5
S4 <sup>a</sup>	113,5	11,0	3,82	8,5
S4 <sup>a</sup>	112,6	11,0	4,19	8,5

a - Com adição de hesperidina

A solubilidade da hesperidina no suco em função do pH mostrou um comportamento muito similar aos resultados de MOULY *et alii* (1994), que quantificaram hesperidina em suco de laranjas de diversas procedências usando cromatografia líquida de alta eficiência. Foi encontrado nesse trabalho um máximo de solubilidade na região entre pH 3,4 e 3,5 para suco de laranjas espanholas, com valores próximos a 100 mg/100ml, enquanto que sucos de Israel, Marrocos e Flórida continham menos hesperidina (entre 30 e 50 mg/100ml) e um máximo de solubilidade próxima a pH 2,5.

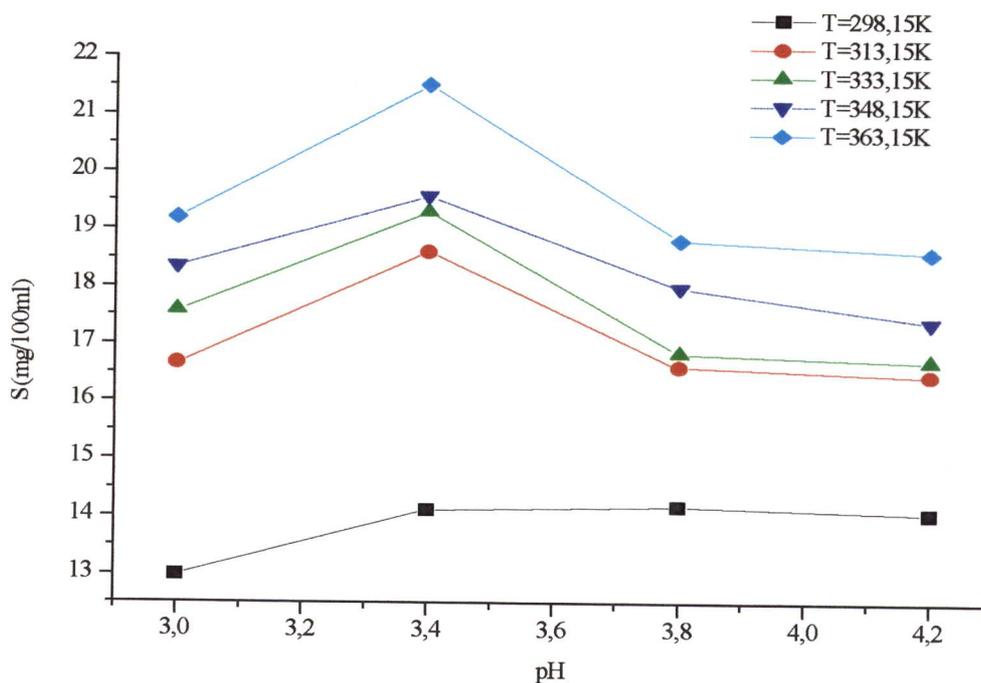
#### 4.3.1.3 - Na fase aquosa das soluções modelo

A figura 4.2 mostra o comportamento da solubilidade da hesperidina na fase aquosa em função de pH e temperatura. Observou-se um máximo de solubilidade numa região em torno de pH 3,4, como o encontrado no suco industrial reconstituído ao qual foi acrescentado hesperidina (tabela 4.2). MAEDA *et alii* (1985a) encontraram para suco imediatamente após a saída do evaporador, uma solubilidade de hesperidina abaixo de 20 mg/100ml. Esse resultado também foi observado na fase aquosa das soluções modelo. Deste trabalho concluiu-se que quaisquer interações entre as moléculas de hesperidina e outros componentes do suco como polpa, pectina e óleo são perdidas durante o processo de evaporação, podendo ou não ser restabelecidas mais tarde. Portanto, dentro do evaporador, a água é o único solvente responsável pela solubilização da hesperidina.

As curvas encontradas na figura 4.2 puderam ser representadas pela equação de regressão:

$$S_{hesp} = -0,10 - 1,04pH + 6,38 \times 10^{-2} T \dots\dots\dots(4.2)$$

onde  $R_p^2=0,9759$ .



**Figura 4.2** - Solubilidade de hesperidina em soluções modelo em função do pH e temperatura

#### 4.3.1.4 - Na fase óleo das soluções modelo

A determinação de hesperidina e água na fase óleo das soluções modelo foi dificultada pela volatilidade do óleo. Sabia-se por testes preliminares que a hesperidina é insolúvel no óleo. A água é necessária para que a solvatação das moléculas de hesperidina ocorra e propicie a solubilidade. Entretanto, obter da solução uma amostra com o mínimo de água necessária para compor o sistema água-óleo-hesperidina era muito difícil. Uma vez que já havia sido provado que a fase aquosa é a que importa para os cálculos de solubilidade da hesperidina no evaporador, optou-se por fazer uma análise qualitativa da fase óleo, apenas para confirmar a hipótese de que nela existe hesperidina e que, quando esse óleo é perdido no início do processo de concentração do suco, a hesperidina fica em excesso na solução, podendo incrustar. Os resultados, segundo a metodologia descrita em 4.2.3 e 4.2.4 estão apresentados na tabela 4.3.

**Tabela 4.3 - Composição da fase óleo**

Amostra	pH	C <sub>hesn.</sub> (mg/100ml)	Hesperidina (%)	Água (%)	Óleo (%)
O1	3,03	23,2	23,0	48,6	28,5
O2	3,42	15,4	15,2	50,9	23,9
O3	3,79	18,3	18,3	51,2	30,5
O4	4,21	26,1	26,1	39,0	34,9

#### 4.3.1.5 - Nas amostras de incrustação dos evaporadores (Cutrale)

As amostras de incrustação dos evaporadores da Cutrale S/A de Araraquara - SP foram retiradas de filtros de linha dos equipamentos. Elas tinham aspecto pastoso de cor amarelo-esbranquiçado. Após a secagem e dissolução das amostras a pH 12,0, além da solução de hesperidina em álcali, restava um precipitado de fibras da polpa.

As quantidades de hesperidina estão na tabela 4.4. Quatro delas apresentaram altos teores de hesperidina (acima de 80%) e duas continham grande quantidade de polpa e pouca hesperidina. A causa dessa variação pode ser atribuída a diferenças no suco e tempo decorrido entre a última limpeza "CIP" e o momento da coleta da amostra. As amostras I5 e I6 provavelmente foram coletadas pouco tempo após a limpeza, pois a lavagem com álcali remove a hesperidina incrustada, restando as fibras que são insolúveis. Ficou, portanto constatada a formação de material insolúvel constituído, em algumas amostras, quase totalmente de cristais de hesperidina.

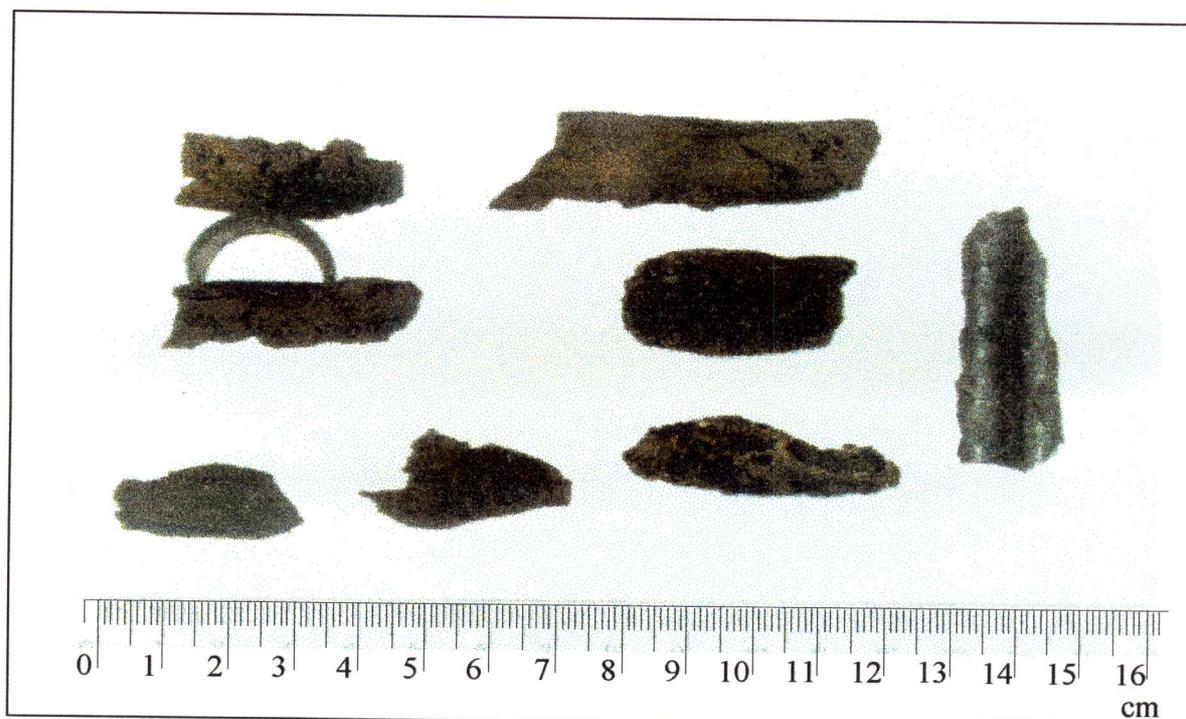
**Tabela 4.4 - Hesperidina em amostras de incrustação de evaporadores**

Amostra	m (g)	C <sub>hesn.</sub> (mg/100ml)	% na amostra
I1	0,1084	83,8	77,3
I2	0,1021	85,5	83,8
I3	0,9992	88,4	88,5
I4	0,1004	87,3	86,9
I5	0,9983	7,8	7,8
I6	0,1011	22,4	22,2

#### 4.3.1.6 - Nas amostras de incrustação dos evaporadores (Coinbra)

As amostras de incrustação dos evaporadores da Coinbra (Louis Dreyfus Citrus) de Bebedouro - SP foram raspadas do interior dos tubos de um evaporador TASTE quando desmontado para manutenção no final da safra de 1995. Todas elas eram rígidas e tinham o formato dos tubos dos quais foram retiradas. Em sua parte externa eram lisas e de coloração preta brilhante apresentando um aspecto e odor de material queimado. Em sua parte interna, algumas eram lisas, de coloração marrom escuro opaco. Outras apresentavam muitas rugosidades que, mesmo profundas apresentavam

material firmemente aderido. Através de uma medida de suas dimensões foi possível determinar que os tubos das quais foram retiradas tinha diâmetro nominal de 1 polegada, sendo que suas espessuras variaram entre 1 e 5 mm. A figura 4.3 mostra uma foto dessas amostras.



**Figura 4.3** - Amostras de incrustação em evaporador da COINBRA CITRUS

A rigidez e a cor das amostras dificultaram suas análises. Após a moagem elas se tornaram um pó preto insolúvel em uma solução de NaOH 4N e pouco solúvel em ácido sulfúrico concentrado. Não foi encontrada hesperidina nas amostras pelo método de determinação descrito em 4.2.3. Também não foi possível determinar os carboidratos totais devido à sua insolubilidade e coloração escura (método da antrona).

Não foi feita uma medida do coeficiente " $k$ " de condutividade térmica desse material, porém, mesmo que apenas julgando pela sua aparência, rigidez e, principalmente espessura, pode-se afirmar que ele irá afetar o coeficiente de transferência de calor e o desempenho do equipamento.

### 4.3.2 - Cinzas

Uma determinação de cinzas segundo indicado em 4.2.7 mostrou um teor de cinzas de 0,95% indicando que a incrustação tem pouco material inorgânico e sim material orgânico que foi queimado devido às altas temperaturas e ao tempo. Devido a essa queima do material, tanto a hesperidina como os açúcares e elementos da polpa originalmente presentes não puderam ser quantificados. Assim, não foi possível avaliar a composição da incrustação que se acumulou no evaporador a longo prazo e que não foi removida pelas limpezas CIP.

### 4.3.3 - Densidade

Volume dos picnômetros:

$$P_1=27,6126 \pm 0,0034 \text{ ml} \quad P_2=26,7617 \pm 0,0093 \text{ ml}$$

Hesperidina em solução aquosa:  $6,91 \times 10^{-3} \pm 0,06 \times 10^{-3} \text{ g/100 ml}$ . Assim, no volume de cada picnômetro:

$$P_1: 1,91 \pm 0,06 \times 10^{-3} \text{ g/100 ml} \quad P_2: 1,85 \pm 0,06 \times 10^{-3} \text{ g/100 ml}$$

**Tabela 4.5 - Densidade da hesperidina**

Picnômetro	$m_{\text{hesp}}$ (g)	$V_{\text{hesp}}$ (ml)	$\rho_{\text{hesp}}$ (g/ml)
P <sub>1</sub> 1	$1,0062 \pm 0,0002$	$0,6989 \pm 0,0036$	1,4397
P <sub>1</sub> 2	$1,0023 \pm 0,0002$	$0,6934 \pm 0,0095$	1,4455
P <sub>2</sub> 1	$0,9978 \pm 0,0002$	$0,6983 \pm 0,0036$	1,4289
P <sub>2</sub> 2	$0,9991 \pm 0,0002$	$0,7061 \pm 0,0095$	1,4150
P <sub>1</sub> 1	$0,9986 \pm 0,0002$	$0,6941 \pm 0,0036$	1,4387
P <sub>2</sub> 2	$0,9992 \pm 0,0002$	$0,6955 \pm 0,0095$	1,4367

Calculando o valor médio obteve-se:

$$\rho_{\text{hesp}} = 1,43 \pm 0,01 \text{ g/ml}$$

### 4.3.4 - Difusividade

Calculando os parâmetros da equação de Wilke-Chang (equação 4.1), onde :

A = hesperidina (soluto)

B = solvente (água)

$\phi_B = 2,6$  (recomendado por Wilke e Chang quando o solvente é a água)

$$M_B = 18,0152$$

$V_A = 600,3 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$  (calculado pelas tabelas de contribuições de grupo de Le Bas (PERRY & CHILTON, 1980))

Assim:

$$\mathcal{D}_{AB} = 1,09 \times 10^{-11} \frac{T}{\mu_B} \dots\dots\dots(4.3)$$

Como o suco de laranja é um fluido não newtoniano, optou-se por usar o valor de viscosidade aparente ( $\mu_{B \text{ ap.}}$ ), calculado de acordo com as equações reológicas do capítulo 3. Foi usada a equação de Mizrahi-Berk, que teve melhor ajuste aos dados experimentais. Assim a equação 4.3 fica:

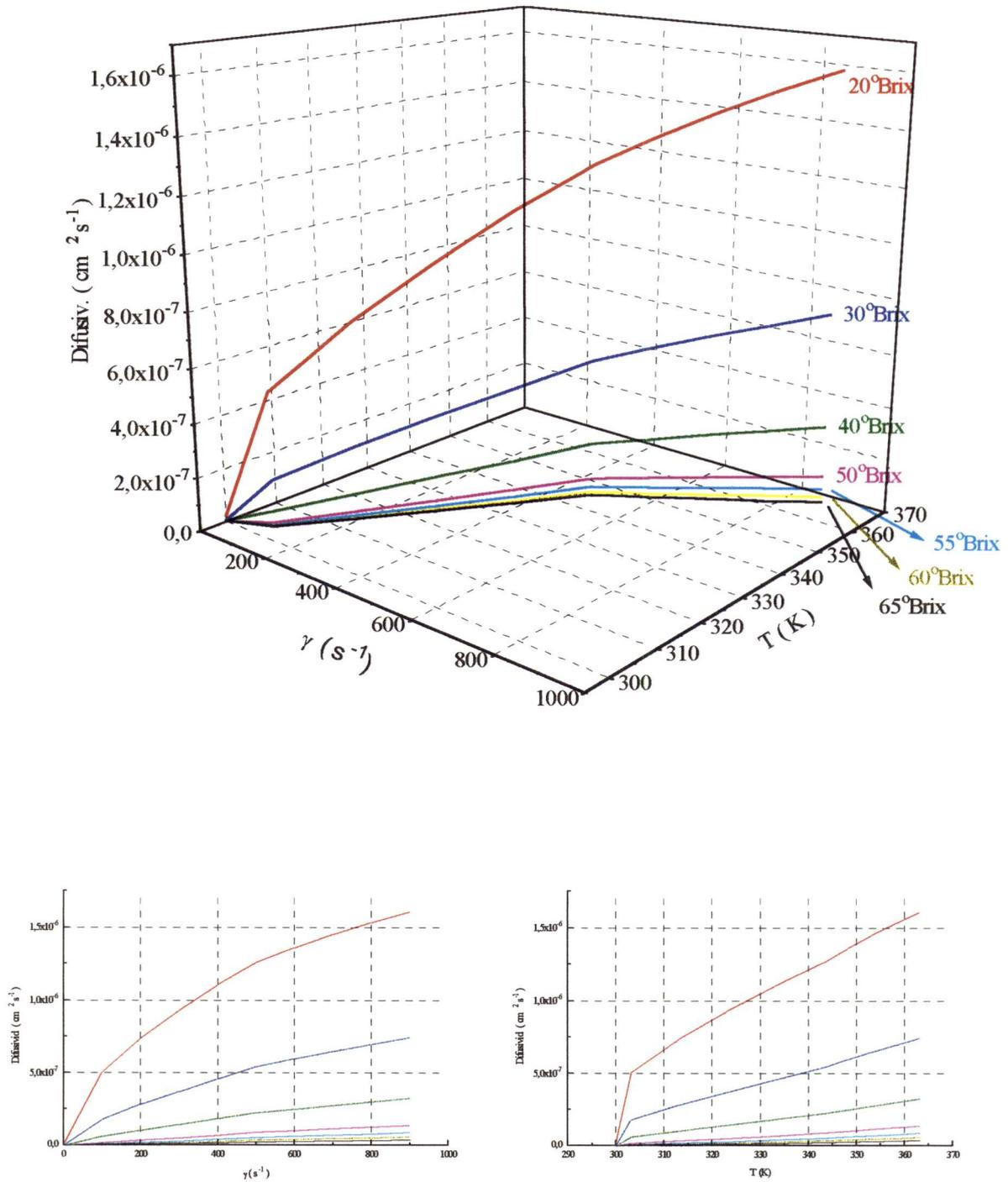
$$\mathcal{D}_{AB} = 1,09 \times 10^{-11} \frac{T}{\mu_{B \text{ ap.}}} \dots\dots\dots(4.4)$$

onde, para a equação de Mizrahi-Berk:

$$\mu_{B \text{ ap.}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K_0^2 \dot{\gamma}^{-1} + 2K_0 K_1 \dot{\gamma}^{m-1} + K_1^2 \dot{\gamma}^{2m-1} \dots\dots\dots(4.5)$$

A figura 4.4 mostra as curvas de difusividade calculada para diferentes valores de tensão de cisalhamento, temperatura e concentração do suco.

O modelo empírico de Wilke-Chang para o cálculo da difusividade está baseado num sistema de um soluto A, em concentrações muito baixas num solvente B. A simplificação adotada por considerar o sistema "hesperidina - suco de laranja" como "hesperidina - água" certamente leva a erros nos valores calculados da difusividade, porém não há uma solução simples para este problema. Além disso, a ampla faixa de temperatura e viscosidade do solvente pode também contribuir para um aumento no percentual de erros conforme comenta REID *et alii* (1977). A determinação experimental da difusividade de hesperidina em suco de laranja, que poderia levar à resultados mais exatos, excede os objetivos deste trabalho e tem as dimensões e complexidade de uma nova pesquisa.



**Figura 4.4** - Difusividade calculada para diferentes valores de tensão de cisalhamento, Brix e temperatura, usando a equação de Mizrahi-Berk

## V - SIMULAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DE HESPERIDINA EM UM EVAPORADOR

Neste capítulo estão reportados os resultados do programa que simula a redução da concentração de hesperidina no suco e a redução no diâmetro interno dos tubos de um evaporador devido ao processo de incrustação. O programa foi escrito a partir do algoritmo da figura 2.7 .

Além das equações de reologia do suco de laranja (capítulo 3) e dos dados físico e químicos da hesperidina (capítulo 4), são valores de entrada do programa a densidade do suco, seu calor específico, e condutividade térmica. Também as equações de densidade molar do sistema binário, vazão mássica, Brix e temperatura em cada estágio foram calculadas.

As propriedades  $\rho$ ,  $C_p$  e  $k$  estão mais estudadas e sua dependência paramétrica na evaporação não é tão importante quanto a reologia. Por esse motivo foram utilizadas informações da literatura. Isso não impede que futuros estudos sejam dirigidos à ampliação dos conhecimentos dessas propriedades.

### 5.1 - Densidade

A densidade de sucos de frutas decresce muito pouco com o aumento da temperatura, sendo que para aplicações industriais são usados valores de densidade aparente de soluções de sacarose como na tabela 5.1 apresentada por CHEN (1993).

Não foram encontrados dados de densidade absoluta para soluções de sacarose que abrangessem toda a faixa de Brix / temperatura de interesse. CHEN (1989) cit. p. CHEN *et alii* (1993), desenvolveu uma equação de conversão de densidade aparente para densidade absoluta a 20°C:

$$\rho = 0,99985 \rho_{AP} + 0,0012046 \dots \dots \dots (5.1)$$

onde  $\rho$  = densidade absoluta e  $\rho_{AP}$  = densidade aparente. A esta temperatura os valores máximo e mínimo de densidade absoluta e aparente são:

- a 0° Brix:  $\rho = 997,1 \text{ kg / m}^3$  e  $\rho_{AP} = 997,2 \text{ kg / m}^3$
- a 65° Brix:  $\rho = 1315,1 \text{ kg / m}^3$  e  $\rho_{AP} = 1315,3 \text{ kg / m}^3$

Como as diferenças são muito pequenas (da ordem de 0,015%), optou-se por desprezá-las e usar os valores de densidade aparente. A partir dos dados da tabela 5.1 obteve-se a equação:

$$\rho_{AP} = 4,86Brix - 0,41T + 1103,87 \dots\dots\dots(5.2)$$

com  $R^2 = 0,9955$  e onde:  $\rho_{AP}$  = densidade aparente em  $\text{kg/m}^3$  e  $T$  = temperatura absoluta (K).

**Tabela 5.1 - Densidade aparente de soluções de sacarose**

°Brix	Densidade aparente ( $\text{kg/m}^3$ )							
	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )							
	0	5	10	15	20	30	60	80
0	999,8	1000,0	999,7	998,1	997,2	991,6	983,0	971,4
5	1019,4	1019,0	1018,5	1017,7	1016,8	1011,1	1002,4	990,5
10	1039,7	1039,4	1038,8	1038,1	1037,1	1031,3	1022,4	1010,3
15	1060,8	1060,5	1059,9	1059,1	1058,1	1052,2	1043,1	1030,8
20	1082,7	1082,3	1081,7	1080,9	1079,9	1073,9	1064,6	1052,0
25	1105,3	1104,9	1104,3	1103,5	1102,5	1096,4	1086,9	1074,0
30	1128,8	1128,4	1127,8	1127,0	1125,9	1119,7	1110,0	1096,9
35	1153,2	1152,8	1152,1	1151,3	1150,2	1143,8	1133,9	1120,5
40	1178,4	1178,0	1177,4	1176,5	1175,4	1168,9	1158,7	1145,1
45	1204,6	1204,2	1203,5	1202,6	1201,5	1194,8	1184,5	1170,5
50	1231,7	1231,2	1230,6	1229,7	1228,5	1221,7	1211,1	1196,8
55	1259,7	1259,3	1258,6	1257,7	1256,5	1249,5	1238,7	1224,1
60	1288,7	1288,3	1287,6	1286,6	1285,4	1278,3	1267,2	1252,3
65	1318,7	1318,2	1317,5	1316,5	1315,3	1308,0	1298,7	1281,4

Fonte: CHEN *et alii* (1993)

### 5.2 - Calor específico

CHEN *et alii* (1993) desenvolveram a seguinte equação genérica para o cálculo do  $C_p$  de suco de laranja na faixa de  $0^{\circ}$  a  $70^{\circ}$  Brix e temperaturas entre  $0^{\circ}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ :

$$C_p = 4,187 \{1 - X_s [0,64 - 0,0018 (T - 293,15)]\} \dots\dots\dots(5.3)$$

onde:  $C_p$  = calor específico em kJ/kg.K;  $X_s$  = fração mássica do teor de sólidos e  $T$  = temperatura absoluta (K).

### 5.3 - Condutividade térmica

RIEDEL (1949) (citado por CHEN *et alii*, 1993) apresentou um modelo genérico para o cálculo da condutividade térmica de sucos de frutas, leite e soluções de açúcar:

$$k = (-6,00 \times 10^{-6} T^2 + 5,08 \times 10^{-3} T - 0,374) (1 - 0,54 X_s) \dots \dots \dots (5.4)$$

onde:  $k$  = condutividade térmica em W/m.K;  $X_s$  = fração mássica do teor de sólidos e  $T$  = temperatura absoluta (K). Esta equação foi desenvolvida para as faixas de concentração entre 0° e 60° Brix e temperaturas entre 1,5° e 80°C.

### 5.4 - Densidade molar do sistema binário

Para os cálculos da densidade molar do sistema binário hesperidina - suco de laranja também foi empregada a hipótese simplificadora de que o suco de laranja comporta-se como uma solução de água e sacarose. Assim:

$$\xi = \xi_{hesperidina} + \xi_{suco} \dots \dots \dots (5.5)$$

onde:  $\xi$  = densidade molar do sistema binário;  $\xi_{hesperidina}$  = densidade molar da hesperidina e  $\xi_{suco}$  = densidade molar do suco.

A partir dos resultados de 4.3.1.1 e de 4.3.1.2, tomando-se por base uma concentração aproximada de hesperidina em suco de laranja de 100 mg/100ml e seu peso molecular de 610,6 obtém-se que  $\xi_{hesperidina} \cong 1,64 \times 10^{-3}$  kgmol hesp/m<sup>3</sup>.

Uma solução de água e sacarose tem densidade molar, calculada a partir da equação 5.2 e também considerando-se as massas moleculares da sacarose e da água:

$$\xi_{suco} = \frac{4,86 Brix - 0,41 T + 1103,87}{3,24 Brix + 18,02} \dots \dots \dots (5.6)$$

Como os valores obtidos a partir da equação 5.6 nas faixas de Brix e temperatura de interesse para esta pesquisa estão aproximadamente entre 18 kgmol/m<sup>3</sup> e 5 kgmol/m<sup>3</sup>, a densidade molar da hesperidina praticamente não exerce influência na densidade molar da solução podendo ser desprezada, obtendo:

$$\xi = \xi_{hesperidina} + \xi_{suco} \cong \xi_{suco} \dots \dots \dots (5.7)$$

### 5.5 - Vazão mássica

Considerando um evaporador TASTE com capacidade de 100.000 lb/h (ou 4,54x10<sup>4</sup> kg/h ) de água evaporada com as características de construção descritas na tabela 2.3 obtemos:

Suco na alimentação: 12° Brix }  
 Suco na saída: 65° Brix } ∴ Vazão na alimentação: 5,56x10<sup>4</sup> kg/h

Assim pode ser construída a tabela 5.2 com os dados de vazão em cada estágio.

**Tabela 5.2:** Vazões de entrada e saída por tubo, por estágio

Estágio	n° tubos	Brix entrada	Vazão de entrada/tubo (kg/s)	Brix saída	Vazão de saída/tubo (kg/s)
1	200	12,0	7,73x10 <sup>-2</sup>	13,1	7,08x10 <sup>-2</sup>
2	256	13,1	5,53x10 <sup>-2</sup>	18,4	3,94x10 <sup>-2</sup>
3	200	18,4	5,03x10 <sup>-2</sup>	28,2	3,29x10 <sup>-2</sup>
4	200	28,2	3,29x10 <sup>-2</sup>	48,5	1,91x10 <sup>-2</sup>
5	200	48,5	1,91x10 <sup>-2</sup>	55,8	1,66x10 <sup>-2</sup>
6	110	55,8	3,02x10 <sup>-2</sup>	61,5	2,74x10 <sup>-2</sup>
7	55	61,5	5,48x10 <sup>-2</sup>	65,0	5,19x10 <sup>-2</sup>

Supondo-se uma variação linear entre as vazões na entrada e saída dos tubos em cada estágio foram calculados os parâmetros da equação:

$$W = f_1 + g_1 Z \dots \dots \dots (5.8)$$

onde:  $W$  = vazão mássica em kg/s;  $Z$  = coordenada de comprimento do tubo (m). Os parâmetros estão na tabela 5.3.

**Tabela 5.3** - Parâmetros da equação 5.8

Estágio	$f_i$	$g_i$
1	$7,73 \times 10^{-2}$	$-5,10 \times 10^{-4}$
2	$5,53 \times 10^{-2}$	$-1,23 \times 10^{-3}$
3	$5,04 \times 10^{-2}$	$-1,38 \times 10^{-3}$
4	$3,29 \times 10^{-2}$	$-1,08 \times 10^{-3}$
5	$1,91 \times 10^{-2}$	$-2,00 \times 10^{-4}$
6	$3,02 \times 10^{-2}$	$-2,20 \times 10^{-4}$
7	$5,48 \times 10^{-2}$	$-2,30 \times 10^{-2}$

**5.6 - Brix e temperatura**

Da mesma forma que para a vazão, são conhecidos os valores de Brix e temperatura na entrada e saída de cada estágio. Para os cálculos supõe-se uma variação linear ao longo do tubo conforme as equações:

$$Brix = i + jZ \dots\dots\dots(5.9)$$

$$T = p + qZ \dots\dots\dots(5.10)$$

sendo os parâmetros dessas duas equações relacionados na tabela 5.4

**Tabela 5.4** - Parâmetros das equações 5.9 e 5.10

Estágio	$i$	$j$	$p$	$q$
1	12,0	0,087	321,55	-0,315
2	13,1	0,417	369,25	-1,181
3	18,4	0,772	354,25	-0,827
4	28,2	1,598	343,75	-1,315
5	48,5	0,575	327,05	-1,008
6	55,8	0,449	318,15	-0,441
7	61,5	0,276	318,15	-0,441

### 5.7 - Velocidades médias

As velocidades médias de escoamento foram calculadas a partir dos tempos de retenção indicados na tabela 2.1 divididos pelo comprimento dos tubos indicado na tabela 2.3. Os valores estão na tabela 5.5.

**Tabela 5.5 - Velocidades médias de escoamento em cada estágio**

Estágio	$v$ (m/s)
1	0,318
2	0,282
3	0,282
4	0,195
5	0,181
6	0,169
7	0,159

### 5.8 - Características dos tubos

As características utilizadas para os tubos de aço inox dos evaporadores segue a "Standards of Tubular Exchangers Manufacturers Association" conforme citado por PERRY & CHILTON (1980), pag. 11.12 :

Diâmetro nominal (pol)	Calibre	Diâmetro interno (pol)	Diâmetro interno (m)
2	13 B.W.G.	1,810	$4,597 \times 10^{-2}$
1½	16 B.W.G.	1,370	$3,480 \times 10^{-2}$

### 5.9 - Viscosidade

Nos evaporadores tipo filme descendente a taxa de deformação é alta. Como o suco é pseudoplástico e esses materiais têm uma tendência assintótica decrescente para a viscosidade aparente à medida que a taxa de deformação cresce, é prática utilizar os dados reológicos para o maior valor de  $\dot{\gamma}$  disponível. Assim, foram empregados valores de viscosidade aparente utilizando a equação de Mizrahi-Berk (3.4) com parâmetros calculados no capítulo 3 e adotada a taxa de deformação de referência de  $900 \text{ s}^{-1}$ .

### 5.10 - Resultados e discussão

Para os cálculos foram computados os dados relativos do segundo ao sétimo estágio, pois devido às condições de temperatura existentes no primeiro estágio, o suco ainda não foi completamente aquecido e, nos evaporadores deste tipo, não ocorre incrustação de hesperidina. As características do suco usado nas simulações foram : pH = 3,8 e concentração inicial de hesperidina de 100 mg/100ml.

Como valores de entrada do algoritmo da figura 2.7 foram usados os seguintes dados:

- Do suco de laranja: propriedades reológicas (capítulo 3), densidade, calor específico e condutividade térmica.
- Dados genéricos: características físicas e químicas da hesperidina (capítulo 4), densidade molar do sistema binário hesperidina-suco, vazão mássica, velocidade de escoamento, Brix e temperatura em cada estágio.

Os resultados foram utilizados para construção dos gráficos apresentados nas figuras 5.1 a 5.12 . As figuras 5.1 a 5.6 mostram a redução da concentração de hesperidina ao longo dos tubos.

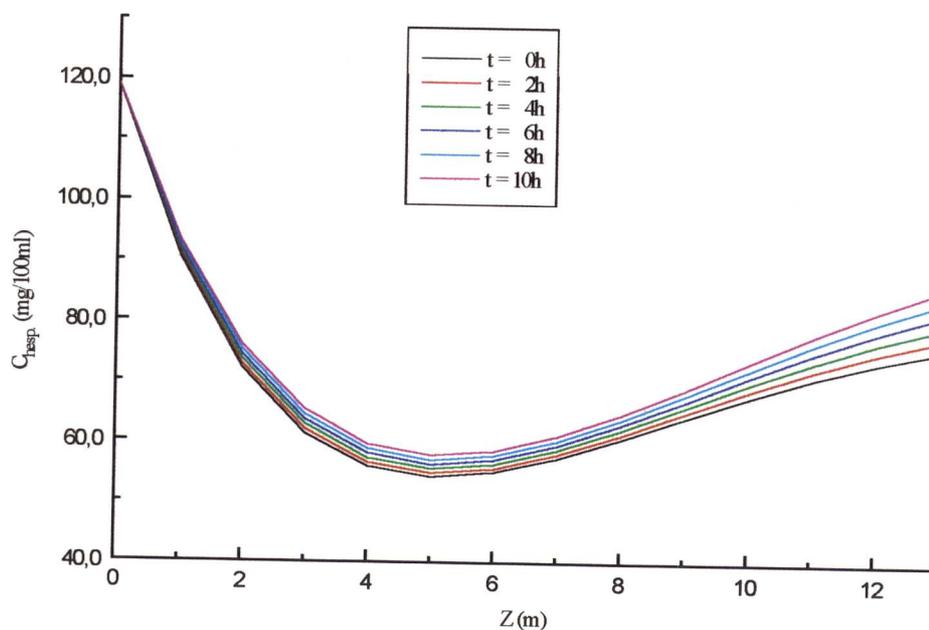


Figura 5.1 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos no segundo estágio

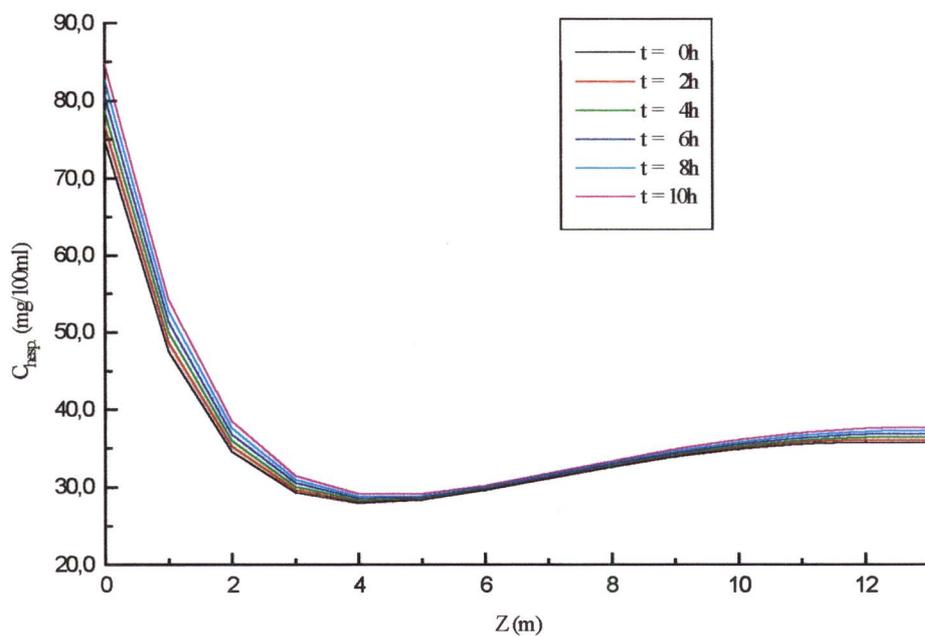


Figura 5.2 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos no terceiro estágio

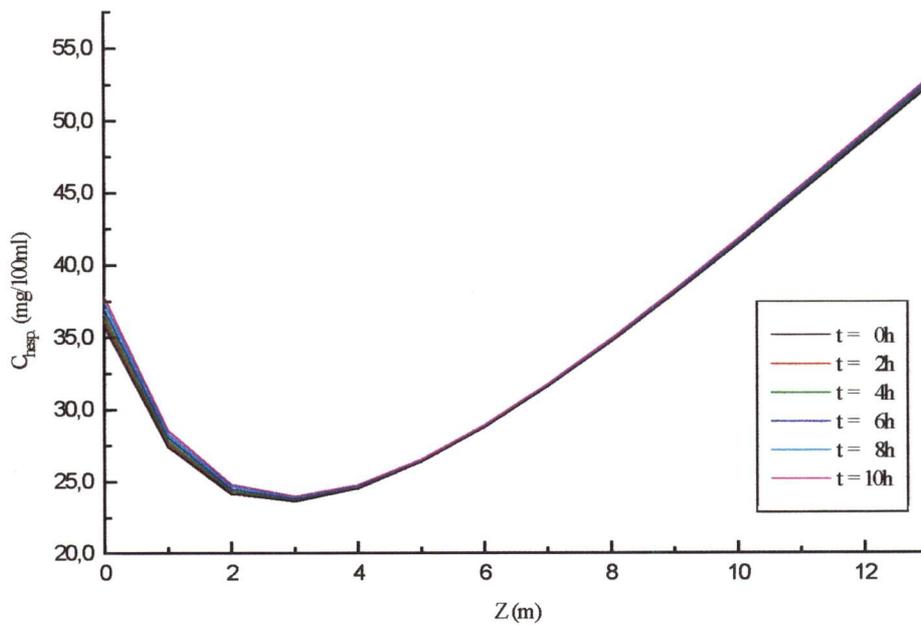


Figura 5.3 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos no quarto estágio

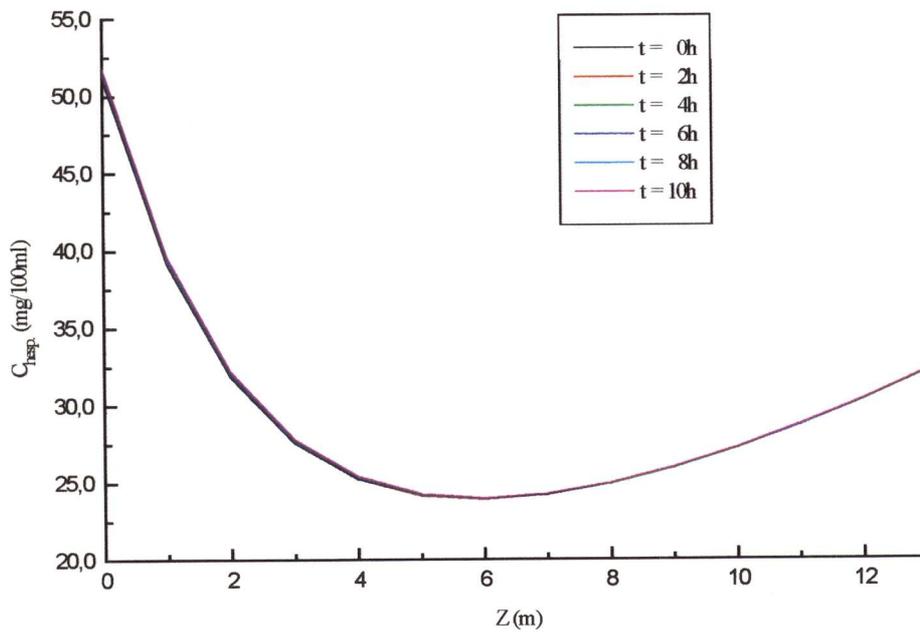
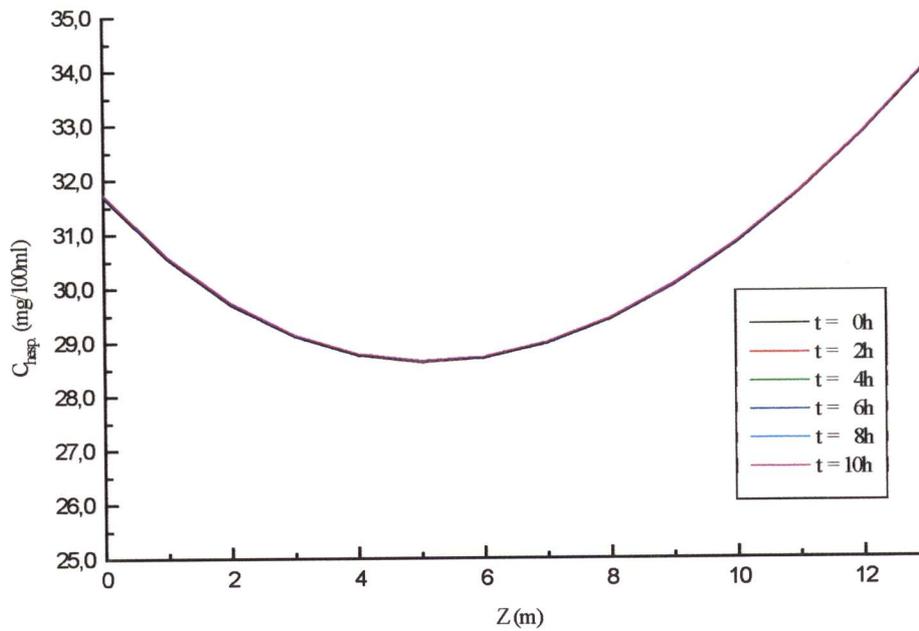
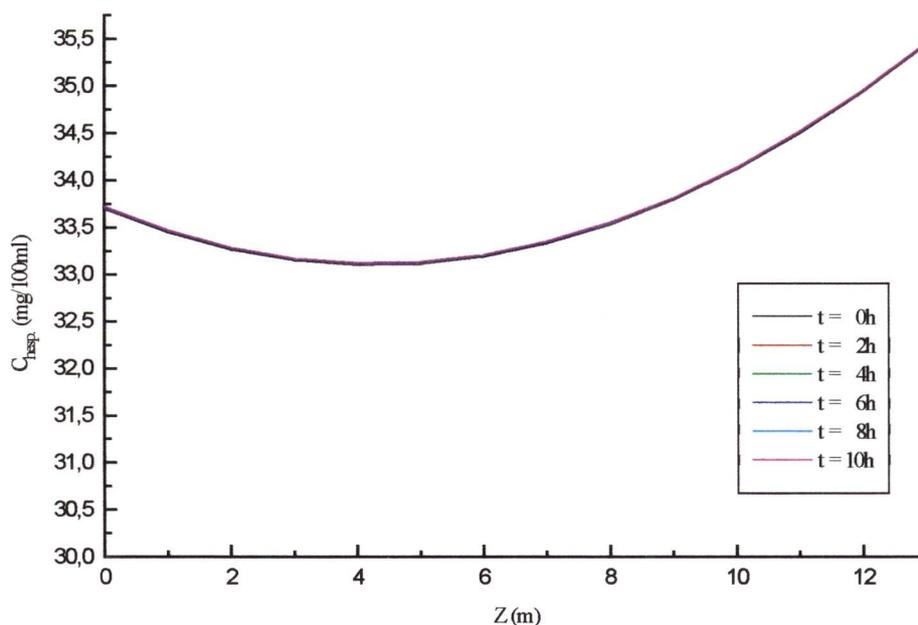


Figura 5.4 - Variação da concentração de hesperidina nos tubos no quinto estágio



**Figura 5.5** - Variação da concentração de hesperidina nos tubos no sexto estágio**Figura 5.6** - Variação da concentração de hesperidina nos tubos no sétimo estágio

Observa-se nas figuras 5.1; 5.2; 5.3; 5.4; 5.5 e 5.6 que a variação da concentração de hesperidina ao longo dos tubos seguiu dois comportamentos distintos. O primeiro ocorreu na parte superior dos tubos, ou seja até os primeiros seis metros, onde a redução da concentração pelo processo de incrustação predominou sobre o aumento da concentração pela evaporação da água, mostrado pela região descendente. Já o segundo tipo de comportamento apareceu na parte inferior das tubulações onde o inverso ocorreu e, apesar do processo de deposição nas paredes ainda existir, ele foi superado pelo aumento de concentração devido à evaporação do solvente. Assim vão existir pontos de máxima deposição em cada estágio que são sempre em  $Z = 0$  m e pontos de mínima deposição que aparecem até  $Z = 6$  m. Esses pontos de mínimo variaram de posição em cada estágio, dependendo das características de temperatura e concentração do suco e da capacidade de evaporação desse estágio.

No segundo estágio (fig. 5.1) e no terceiro estágio (fig. 5.2) apareceram as maiores reduções na concentração inicial de hesperidina, o que significa que o processo de incrustação foi predominante. Isso ocorreu porque nesses estágios o suco está menos concentrado ( $13,1^\circ$ Brix na entrada do segundo estágio e  $18,4^\circ$  Brix na

entrada do terceiro estágio) e as temperaturas são mais elevadas (96°C na entrada do segundo estágio e 81,1°C na entrada do terceiro estágio). Essas condições favoreceram o processo de incrustação controlado pela difusividade.

No quarto estágio (fig. 5.3), ocorre o maior aumento na concentração do suco em um único estágio e o Brix passa de 28,2° na entrada para 48,5° na saída. Assim, a concentração de hesperidina foi maior na saída dos tubos do que na entrada, embora a deposição tenha existido.

No quinto estágio (fig. 5.4), a concentração inicial de hesperidina foi menor, o suco está mais concentrado e a temperatura mais baixa. Também não há grande variação nos valores de Brix (de 48,5° a 55,8°), levando a um comportamento similar ao segundo e terceiro estágios, porém menos pronunciado.

No sexto e sétimo estágios (fig. 5.5 e 5.6), a variação na concentração de hesperidina foi muito pequena, uma vez que a formação de incrustações é mais dificultada pelas condições locais de concentração inicial de hesperidina, temperatura e concentração do suco. Assim, apesar de haver formação de depósitos, prevaleceu o aumento da concentração pela evaporação da água.

Conforme os resultados da simulação, o suco deixa o evaporador a 65° Brix com uma concentração aproximada de hesperidina de 35,0 mg/100ml, o que corresponderia a uma concentração de 7,1 mg/100ml no suco que entra no segundo estágio. Dos 119 mg/100ml originais (**a 13,1° Brix na entrada do segundo estágio**), 94% ficaram retidos. Com uma vazão de  $5,1 \times 10^4$  kg/h de suco na entrada do segundo estágio, após dez horas de operação passaram  $5,1 \times 10^5$  kg de suco e aproximadamente 607 kg de hesperidina. Desses 607 kg de hesperidina, 571 kg ficaram retidos no equipamento, distribuídos entre os tubos do segundo ao sétimo estágios. Esse material é quase todo retirado pelo processo de limpeza CIP.

A redução no diâmetro interno dos tubos está nas figuras 5.7 a 5.12. Elas mostram o espaço livre (luz) de incrustação no interior dos tubos, por onde o suco pode escoar.

As figuras 5.7 a 5.12 são uma consequência das variações das concentrações de hesperidina ao longo dos tubos mostradas nas figuras 5.1 a 5.6. Nas regiões onde há maior concentração, maior é a deposição nas paredes e menor é o diâmetro livre nos tubos.

Na figura 5.7, relativa ao segundo estágio, observa-se a máxima deposição em  $Z = 12,7$  m e mínima em  $Z \approx 4$  m. Convém lembrar que nesse estágio o diâmetro nominal dos tubos é de 1½", enquanto que em todos os outros ele é de 2".

No terceiro e quinto estágios, mostrados nas figuras 5.8 e 5.10, houve máxima deposição em  $Z = 0$  m e mínima deposição em  $Z \approx 3$  m e  $Z \approx 5$  m respectivamente. Já no quarto estágio (figura 5.9), por suas características de grandes diferenças entre os valores de Brix do suco na entrada e saída, ocorreu a maior deposição em  $Z = 12,7$  m e mínima logo no início, em  $Z \approx 2$  m.

As figuras 5.11 e 5.12 que representam o sexto e sétimo estágios, indicam uma variação muito pequena no diâmetro dos tubos, mesmo após dez horas de operação. Isto se deve às condições existentes de Brix e temperatura do suco, além de ter restado pouca hesperidina para incrustar.

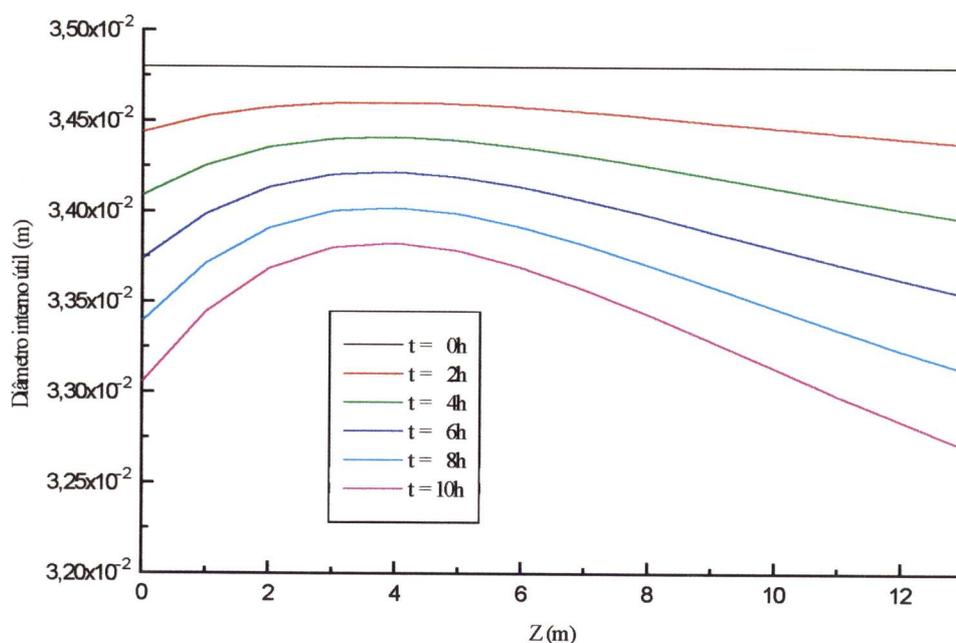
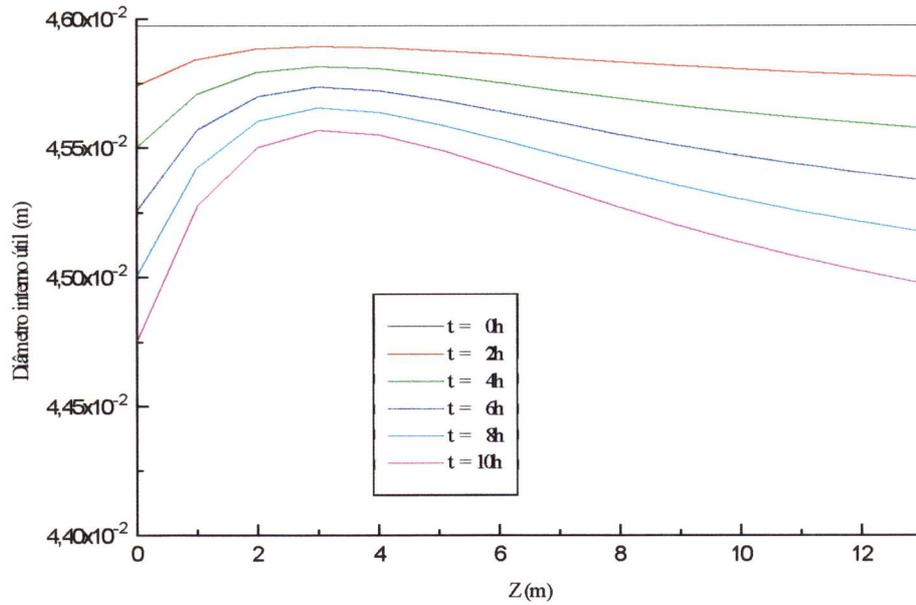
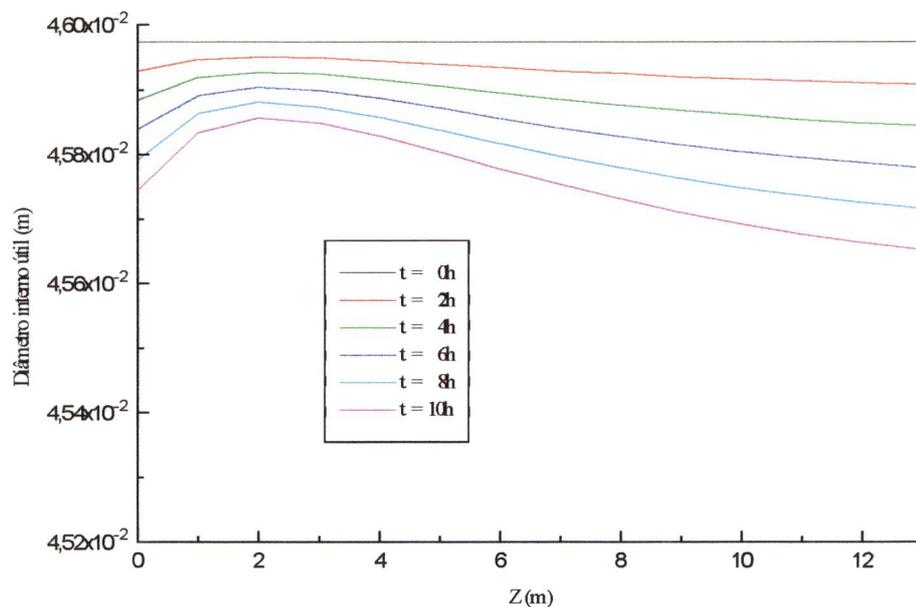


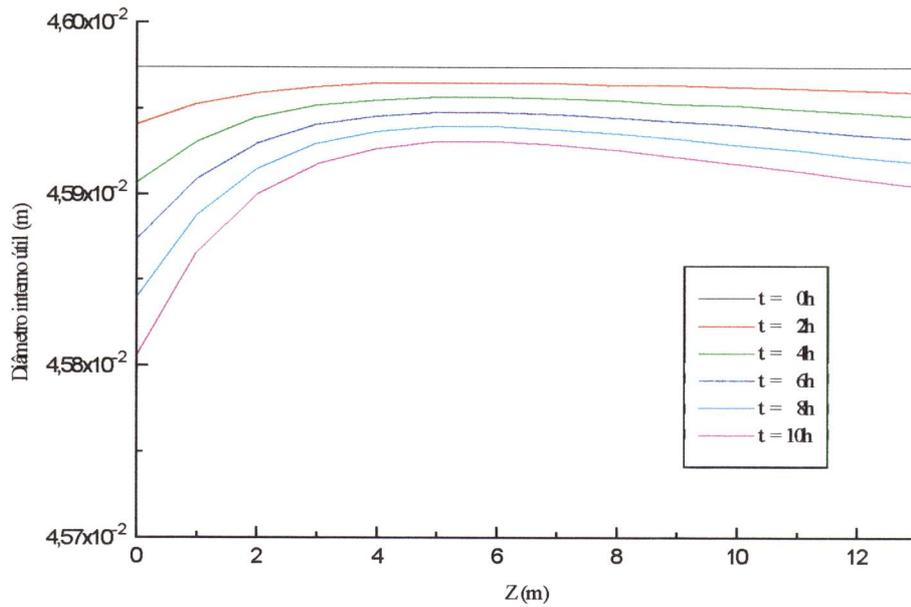
Figura 5.7 - Variação do diâmetro interno dos tubos do segundo estágio pela incrustação de hesperidina



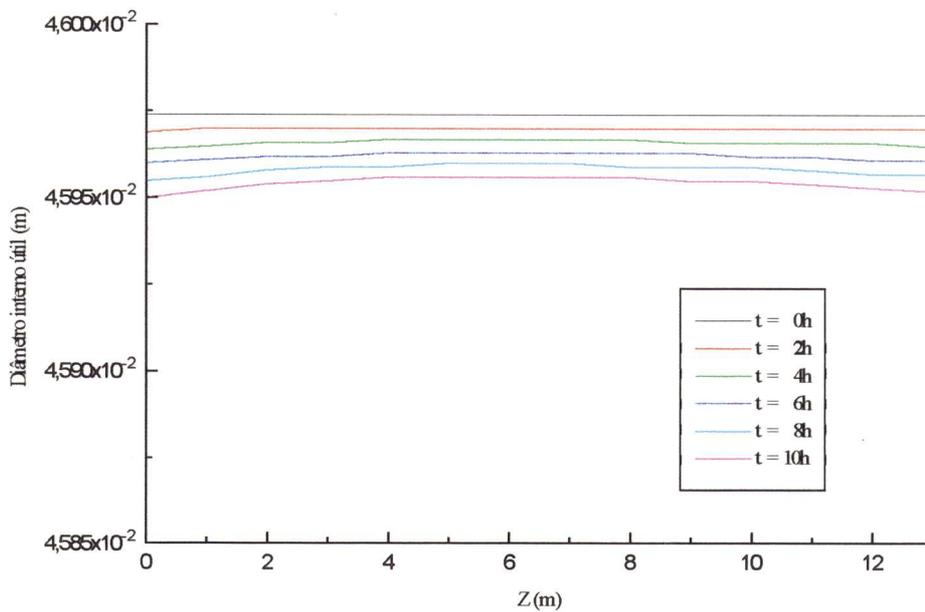
**Figura 5.8** - Variação do diâmetro interno dos tubos do terceiro estágio pela incrustação de hesperidina



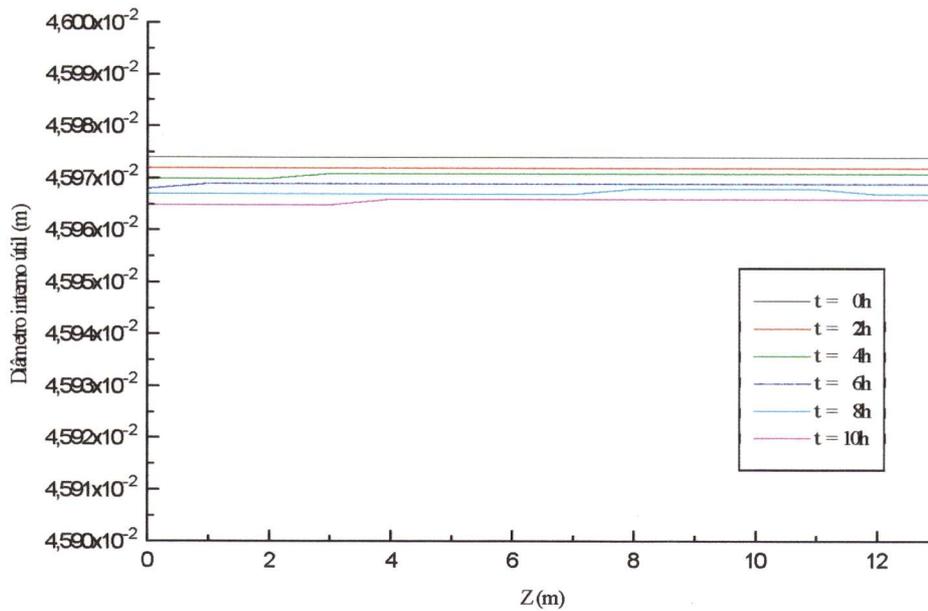
**Figura 5.9** - Variação do diâmetro interno dos tubos do quarto estágio pela incrustação de hesperidina



**Figura 5.10** - Variação do diâmetro interno dos tubos do quinto estágio pela incrustação de hesperidina



**Figura 5.11** - Variação do diâmetro interno dos tubos do sexto estágio pela incrustação de hesperidina

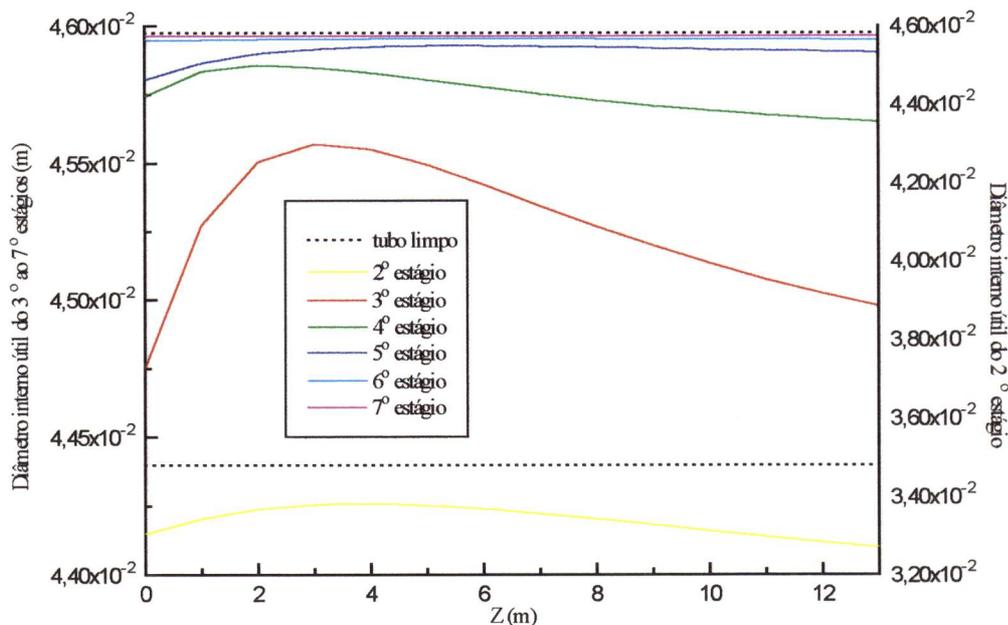


**Figura 5.12** - Variação do diâmetro interno dos tubos do sétimo estágio pela incrustação de hesperidina

A figura 5.13 mostra a redução do diâmetro interno nos tubos dos diferentes estágios após dez horas de operação. A partir da integração das curvas dessa figura obteve-se a redução no volume dos tubos nos diferentes estágios em relação ao volume dos tubos limpos, após esse tempo.

A maior redução no diâmetro (7,77%) ocorreu no segundo estágio devido à maior deposição de hesperidina e menor diâmetro dos tubos (1½"). No terceiro estágio ainda havia uma grande concentração de hesperidina para incrustar (como visto na figura 5.2), entretanto como os tubos têm um diâmetro maior (2") a redução foi de apenas 2,96 %.

No quarto e no quinto estágios a redução foi significativamente menor, de apenas 0,93% e 0,27% respectivamente. Já no sexto e sétimo estágios, como foi explicado anteriormente, as condições locais de temperatura e de concentração do suco não favorecem o processo de deposição e pouca hesperidina restou no suco para incrustar; assim a redução de volume dos tubos foi de 0,08% e 0,04% respectivamente.

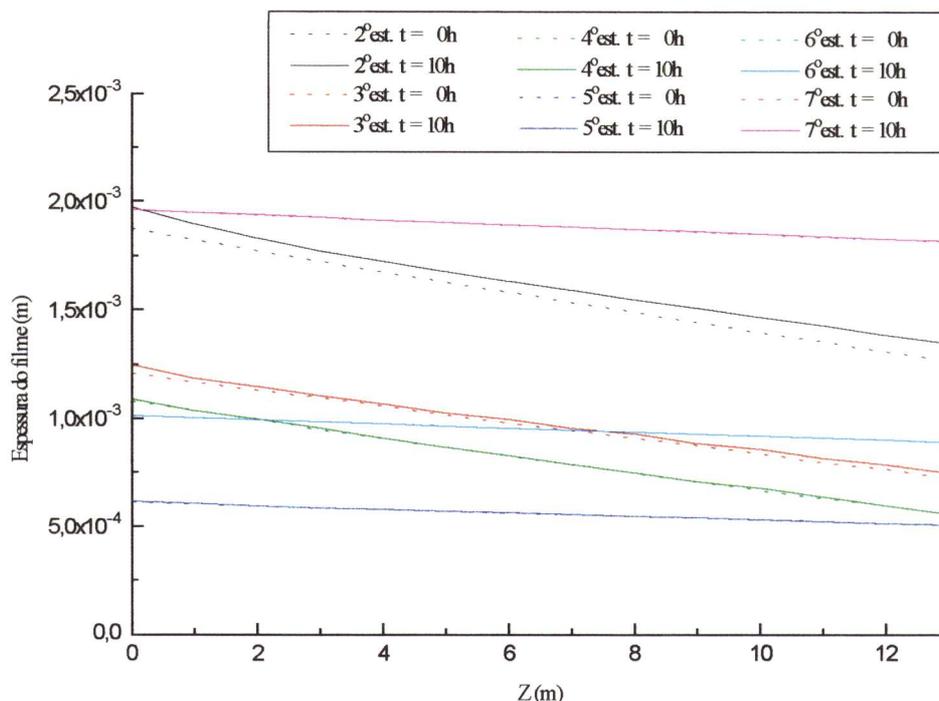


**Figura 5.13** - Redução no diâmetro dos tubos dos diferentes estágios após dez horas de operação do evaporador.

A figura 5.14 mostra a variação da espessura da película de suco nos diversos estágios. Para cada estágio foram construídas duas curvas: uma no início do processo representada por uma linha pontilhada e outra após dez horas de operação, representada por uma linha cheia.

Apenas no segundo e terceiro estágios pode-se visualizar a diferença entre as linhas pontilhada e cheia, uma vez que é nesses estágios onde ocorreu a maior incrustação de hesperidina. Nos outros estágios, como houve pouca incrustação, as linhas se sobrepõem.

A explicação para a existência de um filme mais espesso onde houve incrustação é simples pois, a redução no diâmetro do tubo induz uma película maior para manter a mesma vazão. Também pode-se observar que as películas têm espessuras decrescentes, não apenas ao longo dos tubos, mas entre os estágios, até o quinto. No sexto e sétimo estágios as películas são mais espessas porque há um número menor de tubos.



**Figura 5.14** - Variação da espessura do filme ao longo dos tubos nos diferentes estágios.

Na tabela 5.6 aparecem os números de Reynolds, calculados de acordo com a equação 2.13, em diversos pontos do segundo ao sétimo estágios no início do processo, ou seja, a  $t = 0h$ . Não foram mostrados os valores calculados para outros tempos, uma vez que as variações que ocorreram em função das incrustações formadas não alteram as observações feitas a seguir.

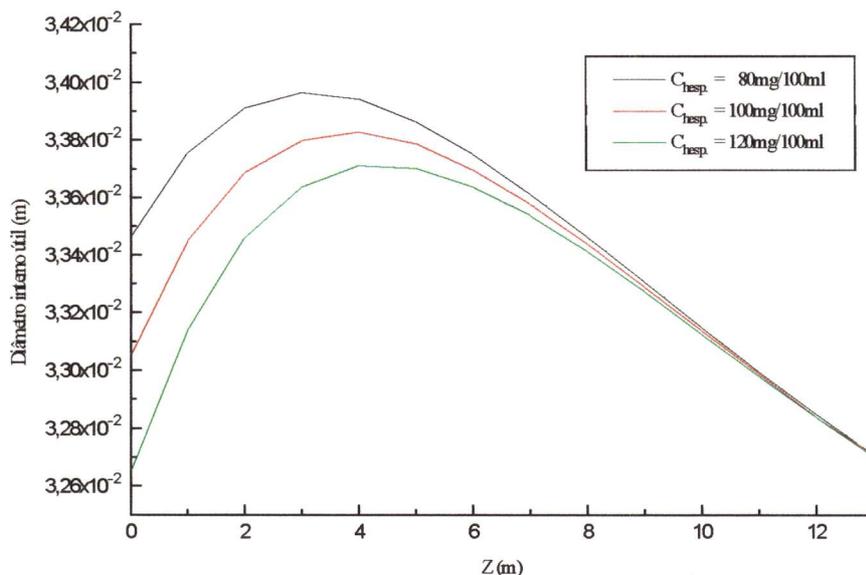
Na parte superior do segundo estágio, nas regiões de maior tendência a acúmulo de incrustações, o número de Reynolds indicou um escoamento turbulento. Entretanto isso não invalidou as equações utilizadas nos cálculos de incrustação, como a analogia de Chilton - Colburn (2.14) pois, de acordo com BIRD *et alii* (1960) a equação ainda funciona razoavelmente bem em regiões de escoamento turbulento. Na parte inferior dos tubos o escoamento já foi laminar com ondulações. No terceiro e quarto estágios o escoamento indicado pelos valores de Reynolds também foi laminar com ondulações. Do quinto ao sétimo estágio o escoamento pôde ser considerado laminar.

**Tabela 5.6** - Números de Reynolds calculados do segundo ao sétimo estágio

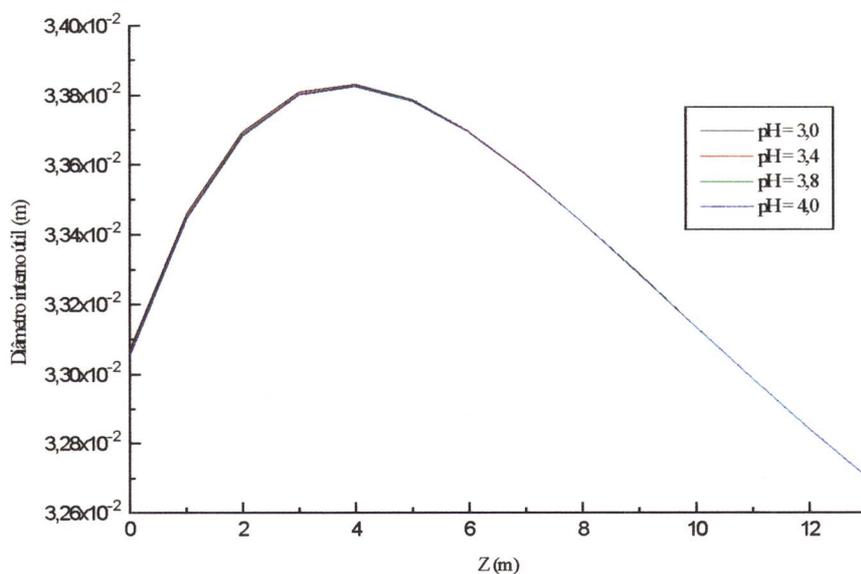
Z (m)	Reynolds calculado					
	segundo estágio	terceiro estágio	quarto estágio	quinto estágio	sexto estágio	sétimo estágio
0	1821,50	824,20	222,67	15,10	9,69	9,85
1	1732,00	752,15	184,38	13,87	9,09	9,43
2	1644,70	684,98	152,08	12,73	8,53	9,03
3	1559,60	622,54	124,96	11,68	8,00	8,65
4	1477,00	564,64	102,29	10,70	7,50	8,28
5	1396,90	511,08	83,41	9,80	7,03	7,92
6	1319,20	461,66	67,76	8,97	6,59	7,58
7	1244,10	416,16	54,83	8,21	6,18	7,25
8	1171,70	374,36	44,18	7,50	5,79	6,94
9	1101,80	336,03	35,46	6,85	5,42	6,64
10	1034,60	300,96	28,34	6,25	5,07	6,35
11	970,03	268,94	22,55	5,69	4,75	6,07
12	908,07	239,75	17,85	5,19	4,44	5,80

Para avaliar os efeitos da variação da concentração inicial de hesperidina e do pH do suco no processo de incrustação, foram construídas as figuras 5.15 e 5.16. A figura 5.15 mostra que um aumento de 100 mg/100ml para 120 mg/100ml de hesperidina no suco resultou num aumento de aproximadamente 0,51% na hesperidina incrustada no 2º estágio após 10 horas. Já a redução na concentração inicial para 80 mg/100ml resultou numa diminuição de 0,55% na hesperidina incrustada após 10 horas.

A figura 5.16 mostra que sucos com diferentes pHs tiveram aproximadamente a mesma quantidade de hesperidina incrustada no segundo estágio após 10 horas, evidenciando que o pH do suco teve pouca influência na quantidade de hesperidina que incrustou.



**Figura 5.15** - Variação na hesperidina incrustada nos tubos do segundo estágio após 10 horas de processamento, com a variação na concentração inicial de hesperidina no suco.



**Figura 5.16** - Variação na hesperidina incrustada nos tubos do segundo estágio após 10 horas de processamento, com a variação do pH do suco.

## VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. A influência da concentração de sólidos solúveis (indicada neste trabalho pelo valor do Brix) e da temperatura do suco nos parâmetros das equações de reologia de suco de laranja pode ser descrita por modelos do tipo Arrhenius e de regressão polinomial. A faixa de aplicabilidade pretendida com esta pesquisa foi bem ampla para permitir que uma única equação pudesse ser empregada no algoritmo. Em outros estudos nos quais a faixa de interesse for menor, esses parâmetros podem ser conseguidos com maior precisão através de múltiplas equações. Observa-se, entretanto a dificuldade para obter resultados a temperaturas superiores a 70°C nas condições experimentais empregadas, devido à evaporação da água na amostra. Também para sucos muito diluídos com viscosidade baixa, há problemas pelo limite inferior da sensibilidade do aparelho.

2. O processo de incrustação de hesperidina em evaporadores de suco de laranja ocorre pela perda das interações deste flavonóide com os elementos do suco que influenciam sua solubilização. Como a evaporação do óleo essencial de laranja ocorre logo no início do processo, dentro do evaporador a água do suco é o único elemento responsável pela solvatação das moléculas de hesperidina. Uma vez que sua solubilidade em água é baixa, mesmo nos pHs comuns do suco de laranja, este fica supersaturado de hesperidina, favorecendo a incrustação.

3. Os cálculos deste estudo mostraram que a maior parte da hesperidina incrusta no segundo e terceiro estágios do evaporador considerado, onde as condições do processo e as características físico-químicas do suco favorecem a difusão de hesperidina para as paredes dos tubos.

4. Os altos valores de hesperidina em algumas amostras de suco industrial podem indicar um processo de remoção do material incrustado, fenômeno que não foi levado em conta no algoritmo. Uma vez que a incrustação ocorre na região de escoamento mais turbulento dentro do evaporador, há remoção dos cristais, que passam pelos estágios subseqüentes junto com o suco. No final do processo, como o óleo essencial é readicionado ao concentrado, pode haver redissolução dos cristais até o máximo da capacidade de solubilização no suco. Os cristais em excesso aparecem como "pontos brancos" e são caracterizados como defeitos. Incorporar ao algoritmo uma equação equivalente à taxa de remoção do material incrustado exigiria um estudo

adicional da natureza desse processo, bem como mais dados experimentais junto à indústria.

5. As amostras de incrustação fornecidas pela indústria mostraram que a hesperidina arrastou polpa do suco que ficou presa junto com os cristais. Essas amostras apresentaram diferentes teores de hesperidina provavelmente porque em uma limpeza "CIP" a hesperidina é ressolubilizada pelo álcali; assim os aglomerados polpa e hesperidina que se desprendem dos tubos e ficam retidos nos filtros de linha vão variar quanto à quantidade de hesperidina, dependendo do tempo decorrido após a última limpeza. Uma sugestão para estudos posteriores seria verificar a influência do teor de polpa no processo de incrustação.

6. As amostras que foram raspadas dos tubos de um evaporador no final da safra mostraram que, a longo prazo, apenas a limpeza "CIP" não é suficiente para remover todas as incrustações. A queima gradual do material incrustado pelas altas temperaturas nos primeiros estágios fez com que ele se tornasse rígido e fortemente aderido às paredes dos tubos. Sua espessura variou entre 1 e 5 mm e provavelmente causou alterações significativas no coeficiente de transferência de calor, reduzindo a eficiência do evaporador.

7 . A variação do pH do suco teve pouca importância no processo de incrustação sendo que, mantidas as condições no interior do evaporador, o processo foi influenciado apenas pela concentração inicial de hesperidina no suco.

8. Como a maior quantidade de hesperidina fica retida nos primeiros estágios de um evaporador, estudos posteriores poderão se concentrar aí, simplificando a pesquisa.

9. Como a quantidade de matéria incrustada dentro do intervalo de tempo transcorrido entre dois ciclos de limpeza é pequena, o maior problema que resulta da deposição de hesperidina em evaporadores de suco de laranja é a incorporação de cristais ao suco concentrado, que diminui seu valor comercial. Apenas a longo prazo, ou seja, ao longo de uma safra anual, é que o problema da redução do coeficiente de transferência de calor deve ser considerado.

10. Uma vez que a presença de hesperidina cristalizada é um fator que prejudica a qualidade comercial do suco, reduzindo seu valor, consideramos que os resultados deste trabalho podem ajudar no ajuste dos evaporadores. É importante lembrar que esse ajuste de operação e seu consequente controle automático determinam a qualidade final do suco.

## VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMSTALDEN, L.C.; GASPARETTO, C.A. Deposição de hesperidina em superfícies de equipamentos de troca térmica. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, v. 2, p. 1451-5, 1994.
- ATTAWAY, J.A.; BARRON, R.W.; BLAIR, J.G.; BUSLIG, B.S.; CARTER, R.D.; DOUGHERTY, M.H.; FELLERS, P.J.; FISCHER, J.F.; HILL, E.C.; HUGGART, A.M.; MARAULJA, M.D.; PETRUS, D.R.; TING, S.V.; ROUSE, A.M. Some new analytical indicators of processed orange juice quality. **Proc. Fla. State Hortic. Soc.**, v.82, p. 192-203, 1972.
- BEN-SHALOM, N.; PINTO, R.; KANNER, J.; BERMAN, M. A model system of natural orange juice cloud : effect of calcium on hesperidin-pectin particles. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 4, p. 1030-2, 1142, 1985.
- BERRY, R.E.; VELDHUIS, M.K. Processing of oranges, grapefruit and tangerines. In : NAGY, S.; SHAW, P.E.; VELDHUIS, M.K. **Citrus science and technology**. Westport, The AVI Publishing Company, 1977. Cap. 4, v.2, p. 177-252.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.C.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport phenomena**. New York, J. Wiley, 1960.
- BRAUSE, A. Verfahren zum Nachweis von Fruchtsaftverfälschungen - Perspektiven 1991. **Fluessiges - Obst**, v. 59, n. 4, p. 178-82, 1992.
- BROWN, M.G.; KILMER, R.L.; BEDIGIAN, K. Overview and trends in the fruit juice processing industry. In : NAGY, S.; CHEN, C.S.; SHAW, P.E. **Fruit juice processing technology**. Auburndale, Agscience, 1993. Cap. 1, p. 01-22.
- CHARM, S.E. Viscosimetry of non-newtonian food materials. **Food Research**, v. 25, p. 351-3, 1960.

- CHARM, S. E. Flow of fluid products. In : **The fundamentals of food engineering**. Westport, The AVI Publishing Company, 1963. p. 54.
- CHEN, C.S. Physical and rheological properties of fruit juices. In : NAGY, S.; CHEN, C.S.; SHAW, P.E. **Fruit juice processing technology**. Auburndale, Agscience, 1993. Cap. 3, p. 56-82.
- CHEN, C.S.; CARTER, R.D.; BUSLIG, B.S. Energy requirements for the TASTE citrus evaporator. In : FRAZZALARE, R.A.; SMITH, C.B. **Changing energy use futures**. New York, Pergamon Press, 1979. v. 4.
- CHEN, C.S.; SHAW, P.E.; PARISH, M.E. Orange and tangerine juices. In : NAGY, S.; CHEN, C.S.; SHAW, P.E. **Fruit juice processing technology**. Auburndale, Agscience, 1993. Cap. 5, p. 110-65.
- CRANDALL, P.G.; CHEN, C.S.; CARTER, R.D. Models for predicting viscosity of orange juice concentrate. **Food Technology**, v. 36, n. 5, p. 245-52, 1982.
- CUTRALE. **Métodos de análise da empresa Cutrale de Araraquara - SP**. 1994.
- CUTRALE. **Características de construção de evaporador de suco de laranja**. 1995.
- DAVIS, W.B. Determination of flavonones in citrus fruits. **Analytical Chemistry**, v. 19, p. 476, 1947.
- DRAPER, N. R.; SMITH, **Applied regression analysis**. 2. ed. New York. J. Wiley . 1981. 709 p.
- ECKERT, E.R.G.; DRAKE, R.M. **Heat and mass transfer**. 2. ed., New York, Mc Graw-Hill, 1959. Cap. 12, p. 334-40 : Condensation and evaporation.

- EZELL, G. Viscosity of concentrated orange and grapefruit juices. **Food Technology**, v. 13, n. 1, p. 9-13, 1959.
- FISHER, J.F. A high-performance liquid chromatographic method for the quantitation of hesperidin in orange juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 1459-60, 1978.
- HOLDSWORTH, S.D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v. 2, n. 4, p. 393-418, 1971.
- HOROWITZ, R.M.; GENTILI, B. Flavonoid constituents of citrus. In : NAGY, S.; SHAW, P.E.; VELDHUIS, M.K. **Citrus science and technology**. Westport, The AVI Publishing Company, 1977. Cap. 10, v.1, p. 397-426.
- HOUJIU, W.; CALVARANO, M.; DI GIACOMO, A. Some flavanones in the peel of ten citrus species and varieties in China. **Essenze derivati agrumari**, v. 61, n. 2, p. 103-12, 1991.
- IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; ESPLUGAS, S. Rheology of clarified fruit juices. III : Orange juices. **Journal of Food Engineering**, v. 21, n. 4, p. 485-94, 1994.
- KERN, D.Q.; SEATON, R.E. A theoretical analysis of thermal surface fouling. **Chemical Engineering Progress**, v. 4, n. 5, p. 258-65, 1959.
- KNUDSEN, J.G. Fouling of heat exchangers : are we solving the problem ? **Chemical Engineering Progress**, v. 81, n. 2, p. 63-9, 1984.
- LECLERCQ-PERLAT, M.N.; LALANDE, M. A review on the modeling of the of porous contaminants deposited on heat transfer surfaces. **International Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 74-93, 1991.

- MAEDA, H.; TAKAHASHI, Y.; MIYAKE, M.; IFUKU, Y. Studies on the quality improvement of citrus juices and utilization of peels with ion exchange resins. II. Changes in hesperidin content of satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) juice during processing. **Journal of Japanese Society of Food Science and Technology**, v. 32, n. 3, p. 202-7, 1985a.
- MAEDA, H.; TAKAHASHI, Y.; MIYAKE, M.; IFUKU, Y. Studies on the quality improvement of citrus juices and utilization of peels with ion exchange resins. III. Removal of hesperidin from satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) juice with adsorbents. **Journal of Japanese Society of Food Science and Technology**, v. 32, n. 5, p. 344-8, 1985b.
- MERCK INDEX. **An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals**. 10. ed. Rahway. Merck & CO, Inc. 1983.
- MIZRAHI, S. A review of the physicochemical approach to the analysis of the structural viscosity of fluid fruit products. **Journal of Texture Studies**, v. 10, n. 1, p. 67-82, 1979.
- MIZRAHI, S.; BERK, Z. Flow behaviour of concentrated orange juice. **Journal of Texture Studies**, v. 1, n. 3, p. 342-55, 1970a.
- MIZRAHI, S.; BERK, Z. Physicochemical characteristics of orange juice cloud. **Journal of Food and Agriculture**, v. 21, n. 5, p. 251-3, 1970b.
- MIZRAHI, S.; BERK, Z. Flow behaviour of concentrated orange juice : mathematical treatment. **Journal of Texture Studies**, v. 3, n. 1, p. 69-79, 1972.
- MIZRAHI, S.; FIRSTENBERG, R. Effect of orange juice composition on flow behaviour of six-fold concentrate. **Journal of Texture Studies**, v. 6, n. 4, p. 523-32, 1975.

- MORESI, M.S.; SPINOSI, M. Engineering factors in the production of concentrated fruit juices. 1. Fluid physical properties of orange juices. **Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 265-76, 1980.
- MOULY, P.P.; ARZOUYAN, C.R.; GAYDOU, E.M.; ESTIENNE, J.M. Differentiation of citrus juices by factorial discriminant analysis using liquid chromatography of flavanone glycosides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 70-9, 1994.
- NORMAS analíticas do Instituto Adolfo Lutz : **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 2. ed. São Paulo, Melhoramentos, 1976. p.19,21.
- OGAWA, H.; FUKUHISA, K.; FUKUMOTO, H.; FUKUTANI, K. Changes in soluble hesperidin content in clarified satsuma mandarin juice. **Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi**, v. 37, n. 3, p. 214-9, 1990.
- OOGHE, W.C; OOGHE, S.J.; DETAVERNIER, C.M.; HUYGHEBAERT, A. Characterization of orange juice (*Citrus sinensis*) by flavanone glycosides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 10, p. 2183-90, 1994.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de engenharia química**. 5. ed. Rio de Janeiro. Guanabara Dois S.A. 1980.
- REED, J.B.; HENDRIX Jr., C.M.; HENDRIX, D.L. **Quality control manual for citrus processing plants**. Florida, Intercity, 1986. v. 2, 250 p.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. **The properties of gases and liquids**. 3. ed. New York, Mc Graw-Hill, 1977. Cap. 11, p. 544-601 : Diffusion coefficients.
- REITZER, B.J. Rate of scale formation in tubular heat exchangers. **I & EC Process Design and Development**, v. 3, n. 4, p. 345-8, 1964.

- SANDU, C.; LUND, D. Fouling of heat transfer equipment by food fluids : computation models. **Food Process Engineering**, AIChE Symposium Series, v. 78, n. 218, p. 12-30, 1982.
- SARAVACOS, G.D. Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. **Journal of Food Science**, v. 35, n. 2, p. 122-5, 1970.
- SCHRAMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry**. Karlsruhe, Gebrueder HAAKE GmbH, 1994. 289 p.
- SMOLENSKY, D.C.; VANDERCOOK, C.E. Discrepancies of the Davis method in estimating hesperidin content in orange juice. **Journal of Food Science**, v. 47, n. 6, p. 2058-9, 1982.
- SON, H.S.; KIM, H.S.; KWON, T.B. Isolation, purification and hypotensive effect of bioflavanoids in *Citrus sinensis*. **Journal of the Korean Society of Food and Nutrition**, v. 21, n. 2, p. 136-42, 1992.
- TABOREK, J.; AOKI, T.; RITTER, R.B.; PALEN, J.W. Fouling : the major unresolved problem in heat transfer. **Chemical Engineering Progress**, v. 68, n. 2, p. 59-67, 1972.
- TING, S.V.; ROUSEFF, R.L. **Citrus fruits and their products**. New York, Marcel Dekker, 1986. 293 p.
- VELDHUIS, M.K. Orange and tangerine juices. In : NAGY, S.; SHAW, P.E.; VELDHUIS, M.K. **Citrus science and technology**. Westport, The AVI Publishing Company, 1977. Cap. 4, v.2, p. 177-252.
- VELDHUIS, M.K. Orange and tangerine juices. In : TRESSLER, D.K. & JOSLYN, M.A. **Fruit and vegetable juice - Processing Technology**. Westport, The AVI Publishing Company, Inc., 1961. Cap. 25. p. 838-73.

VITALI, A.A.; RAO, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice : serum viscosity and effect of pulp content. **Journal of Food Science**, v. 49, n. 3, p. 876-81, 1984a.

VITALI, A.A.; RAO, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice : effect of temperature and concentration. **Journal of Food Science**, v. 49, n. 3, p. 882-8, 1984b.