

# Análise quantitativa da tixotropia do suco de laranja concentrado congelado

I. G. Branco

Departamento de Engenharia de Alimentos - UNICENTRO  
85010-990 - Guarapuava, PR, Brasil

C. A. Gasparetto

Departamento de Engenharia de Alimentos - UNICAMP  
13081-970 Campinas, SP - Brasil

(Recebido: 10 de outubro de 2001)

*Resumo: Neste trabalho analisa-se, quantitativamente, a tixotropia do suco de laranja concentrado. Os dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação, nas temperaturas de 2,0° C, 4,9° C, 7,0° C e 15,0° C, foram obtidos utilizando o reômetro de cilindros concêntricos com sistema Searle. A variação da tensão de cisalhamento com o tempo foi ajustada ao modelo de Weltmann. Os dados experimentais não se ajustaram bem ao modelo utilizado em questão.*

*Palavras-chave: suco de laranja, tixotropia, baixas temperaturas*

*Abstract: In this study, it was quantitatively analysed the thixotropy of concentrated orange juice. The data of shear stress and shear rate, in the temperatures of 2,0, 4,9, 7,0 and 15,0° C, were determined by using a coaxial cylinder viscometer with Searle system. The variation of shear stress with time was fitted to the Weltmann model. However, experimental data did not fit well to the model used in this case.*

*Key words: orange juice, thixotropy, low temperature*

## 1 Introdução

Suco de laranja concentrado, devido à sua estrutura física e composição, apresenta características não-newtonianas pseudoplásticas, mostrando uma resistência inicial para fluir e/ou dependência do tempo.

A caracterização das propriedades de escoamento dependentes do tempo de alimentos é importante no dimensionamento dos equipamentos e processos, no desenvolvimento de novos produtos, para estabelecer relações entre estrutura e escoamento e para correlacionar parâmetros físicos com avaliação sensorial (FIGONI e SHOEMAKER, 1983).

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

O primeiro trabalho interessante relativo ao estudo da caracterização reológica quantitativa de fluidos tixotrópicos foi desenvolvido por Weltmann (1943) que explica o comportamento observado de distintos materiais quando se aplica um cisalhamento. Esse modelo, desenvolvido de forma empírica, é válido somente para aqueles materiais em que a regeneração estrutural durante o cisalhamento é praticamente inexistente, manifestando-se apenas durante o repouso.

Weltmann (1943) propôs os três métodos mais utilizados para identificação da tixotropia de um material, que são:

- 1) a presença da tixotropia em um material pode ser reconhecida pelo aumento contínuo da degradação estrutural em função do aumento da taxa de deformação;
- 2) a existência da tixotropia em um material pode ser aceita se depois de degradar-se estruturalmente durante o cisalhamento recuperar sua estrutura inicial depois de um tempo de repouso;
- 3) tixotropia em um material pode ser identificada pelo aumento da degradação estrutural em função do tempo de aplicação de uma tensão de cisalhamento a uma determinada taxa de deformação.

Cada um desses métodos é suficiente para determinar se um produto é tixotrópico. Posteriormente, Oriol Pascual (1974), caracterizou um sistema tixotrópico por:

- 1) quando se aplica um cisalhamento em um material, este tem sua estrutura alterada;
- 2) quando se interrompe o cisalhamento, o material recupera sua estrutura inicial com maior ou menor rapidez;
- 3) o reograma de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação apresenta lóbulo de histerese.

Porém essas são variações da caracterização de Weltmann.

Segundo Sherman (1970), o termo tixotropia é usado para descrever transição estrutural reversível isotérmica e é associado com um aumento na tensão de cisalhamento, seguido de uma redução até o valor original.

## 2 Material e métodos

### 2.1 Material e equipamento

O suco de laranja concentrado congelado utilizado foi fornecido pela citr cula CITROVITA, instalada em Catanduva (SP), possuindo concentra o de 64.2<sup>o</sup> Brix e teor de polpa de 10%.

As medidas reológicas foram feitas num reômetro de cilindros conc tricos, tipo [Searle], com 48 velocidades angulares marca Rheotest 2.1, acoplado a um sistema de aquisi o de dados. A temperatura da amostra foi controlada por meio de um banho termostático no exterior do copo.

### 2.2 Métodos

Para a determina o da tixotropia, foi utilizado o modelo empírico modificado de Weltmann (1943), o qual tem como princípio a regenera o estrutural somente durante o período de repouso. O modelo   representado pela equa o

$$\tau = A_1 + B_1 \log t \quad (1)$$

na qual  $\tau$    a tensão de cisalhamento (Pa),  $A_1$    a tensão de cisalhamento necessária, para iniciar a degrada o da estrutura (Pa),  $B_1$    o coeficiente de ruptura tixotrópica (Pa/min), e  $t$    o tempo (minutos).

As amostras de suco de laranja, analisadas nas temperaturas de 20<sup>o</sup>C, 49<sup>o</sup>C, 70<sup>o</sup>C e 150<sup>o</sup>C, foram deixadas em repouso no copo do reômetro por 20 minutos antes de iniciadas as medidas, o que propiciou o seu relaxamento e equilíbrio de temperatura.

O estudo da varia o da tensão de cisalhamento com o tempo foi obtido cisalhando a amostra a uma taxa de deforma o constante por 30 minutos e as leituras foram realizadas em espaço de tempo de 1 minuto. Os dados foram obtidos em triplicata, sendo que, para cada medida, utilizou-se uma nova amostra. Foi utilizada a média dos dados de tensão de cisalhamento na determina o das constantes  $A_1$  e  $B_1$  do modelo de Weltmann. As taxas de deforma o utilizadas nas diversas temperaturas não foram as mesmas devido ao fato de que, quanto menor a temperatura, mais restrito   o alcance do reômetro, o que impossibilita o estudo da dependência do tempo em elevadas taxas de deforma o e baixas temperaturas, o que pode ser observado pelas tabelas 1, 2, 3 e 4. A partir dos dados obtidos, fez-se uma regressão de tensão de cisalhamento *versus* o logaritmo do tempo e se obteve as constantes de Weltmann  $A_1$  e  $B_1$ , da Eq. (1).

A partir dos valores  $A_1$  e  $B_1$  determinou-se uma equa o que melhor ajusta esses parâmetros em fun o da velocidade angular.

#### 2.2.1 Modelo reológico

Foi utilizado o modelo de Casson para a determina o dos parâmetros reológicos nas temperaturas de 05<sup>o</sup>C, 48<sup>o</sup>C e 70<sup>o</sup>C. Esse modelo foi desenvolvido para

uma suspensão de partículas interagindo em um meio newtoniano. Casson (1959) propôs a seguinte expressão matemática

$$\tau = K_0 + K_C \dot{\gamma} \quad (2)$$

na qual  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação (1/s),  $K_C^2$  é a viscosidade plástica de Casson, e  $K_0$  é a tensão inicial.

A taxa de deformação para comportamento não-newtoniano foi determinada por meio da equação proposta por Krieger e Elrold (1952). Os parâmetros do modelo de Casson foram determinados por regressão linear utilizando-se o *software Origin*.

### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Análise da tixotropia

Os parâmetros do modelo de Weltmann encontram-se nas tabelas 1, 2, 3 e 4. O parâmetro  $A_1$ , que representa a variação da tensão de cisalhamento necessária para iniciar a degradação da estrutura, é representado por uma equação parabólica em função da velocidade angular - do reômetro, a saber:

$$A_1 = a \cdot \omega^2 + b \cdot \omega + c \quad (3)$$

O parâmetro  $B_1$ , que é o coeficiente de ruptura tixotrópica, é representado pelo inverso de uma equação parabólica, a saber:

$$B_1 = \frac{1}{d \cdot \omega^2 + e \cdot \omega + f} \quad (4)$$

| $\omega$ (rpm) | $A_1$ (Pa) | $B_1$ (Pa/min) |
|----------------|------------|----------------|
| 13,5           | 232,5      | 13,59          |
| 27,0           | 345,7      | 15,67          |
| 40,5           | 427,1      | 12,74          |
| 45,0           | 445,6      | 11,18          |

Tabela 1. Modelo de Weltmann  
Temperatura: -7,0 °C

| $\omega$ (rpm) | $A_1$ (Pa) | $B_1$ (Pa/min) |
|----------------|------------|----------------|
| 40,5           | 293,1      | 6,36           |
| 45,0           | 309,5      | 7,287          |
| 67,5           | 468,9      | 38,410         |

Tabela 2. Modelo de Weltmann  
Temperatura: 4,9 °C

| $\omega$ (rpm) | $A_1$ (Pa) | $B_1$ (Pa/min) |
|----------------|------------|----------------|
| 27,0           | 305,3      | 28,03          |
| 40,5           | 352,7      | 13,26          |
| 45,0           | 361,2      | 10,26          |
| 67,5           | 472,8      | 21,48          |
| 81,0           | 507,0      | 13,63          |

Tabela 3. Modelo de Weltmann  
Temperatura: 2,0 °C

| $\omega$ (rpm) | $A_1$ (Pa) | $B_1$ (Pa/min) |
|----------------|------------|----------------|
| 3,0            | 30,64      | 1,272          |
| 27,0           | 100,7      | 7,598          |
| 67,5           | 166,4      | 8,700          |
| 135,0          | 252,1      | 11,75          |
| 243,0          | 355,0      | 14,38          |

Tabela 4. Modelo de Weltmann  
Temperatura: 15,0 °C

Pode-se perceber, pelas tabelas 1, 2, 3 e 4, que não foi possível estudar o efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo de Weltmann, já que não tiveram um comportamento ordenado. Paredes *et al.* (1988) mostraram, para molhos de salada, que os parâmetros  $A_1$  e  $B_1$  diminuíam com o aumento da temperatura, a uma taxa de deformação constante. Resultados semelhantes obtiveram Alvarez *et al.* (1989) com leite condensado. Esses autores concluíram que houve um bom ajuste ao modelo de Weltmann. Em todas as temperaturas, o parâmetro  $A_1$ , que representa o valor da tensão de cisalhamento necessária para que comece a degradar a estrutura que dá lugar à tixotropia, elevou-se com o aumento da rotação, ou seja, da taxa de deformação aplicada ao suco. O coeficiente de ruptura tixotrópica  $B_1$ , que representa a quantidade de estrutura que se degrada durante o cisalhamento, aumentou com o aumento da taxa de deformação nas temperaturas de  $49^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , mas nas outras temperaturas, o valor do parâmetro  $B_1$  não teve comportamento monotônico.

Essas variações nos valores de  $A_1$  e  $B_1$ , em relação às rotações e temperaturas, podem ser devidas à composição do suco, o qual apresenta sólidos solúveis, polpa, pectina, etc., já que nos trabalhos acima citados os produtos não apresentam essas variáveis na composição. Portanto, para quantificar a tixotropia em produtos com características similares ao estudado neste trabalho, há necessidade de pesquisas mais aprofundadas e atenda da elaboração de modelos que atendam às características de materiais desse tipo.

### 3.2 Parâmetros do modelo de Casson

Pela tabela 5, pode-se observar que os parâmetros  $K_0$  e  $K_C$  aumentaram com a redução da temperatura. O ajuste dos dados experimentais com o modelo em questão foi satisfatório já que o coeficiente de correlação ( $R$ ) encontrado foi elevado em todas as temperaturas estudadas e o desvio padrão ( $SD$ ) foi baixo.

| $T$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $K_0$ ( $\text{Pa}$ ) <sup>1/2</sup> | $K_C$ ( $\text{Pa s}$ ) <sup>1/2</sup> | $R$    | $SD$  |
|--------------------------|--------------------------------------|--|--------|-------|
| 105                      | 3259                                 | 1657                                   | 0.9980 | 0.152 |
| 48                       | 3621                                 | 1962                                   | 0.9984 | 0.161 |
| 70                       | 3736                                 | 2065                                   | 0.9983 | 0.174 |

Tabela 5. Parâmetros do modelo de Casson

A partir dos valores de  $K_0$  e  $K_C$ , encontrou-se uma relação que melhor representa o efeito da temperatura sobre esses parâmetros. Para concentração de  $64,2^\circ\text{Brix}$ , encontrou-se, para o primeiro parâmetro, a equação do tipo exponencial

$$K_0 = \exp \left[ P_1 P_2^T \right] \quad (5)$$

e para o outro parâmetro, encontrou-se a equação do tipo parabólico

$$K_C = P_1 T^2 + P_2 T + P_3 \quad (6)$$

## 4 Conclusão

Na descrição do efeito tixotrópico pelo modelo de Weltmann, só foi possível representar as constantes  $A_1$  e  $B_1$  em função da taxa de deformação, não sendo possível ajustar qualquer dependência com relação à temperatura.

## Referências

- ALVAREZ, A. I.; MELCÓN, E.; COSTELL, E.; ZAPICO, J. Evaluación de la tixotropia en leche condensado. Influencia de la temperatura en el comportamiento reológico. *Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, v. 29, n. 4, p. 519-529, 1989.
- CASSON, N. *Rheology of Dispersed Systems*. London: Pergamon Press. 1959.
- FIGONI, P. I. e SHOEMAKER, C. F. Characterization of structure behaviour of foods from their flow properties. *Journal of Texture Studies*, v. 12, p. 287-305, 1983.
- KRIEGER, I. M. e ELROLD, H. Direct determination of the flow curves of non-Newtonian fluids. II. Shearing rate in the concentric cylinder viscometer. *Journal of Applied Physics*, v. 2, n. 24, p. 134-136, 1952.
- ORIOLO PASCUAL, J. Caracterización de fenómenos tixotrópicos. *Alimentaria*, v. 31, n. 1, p. 19-30, 1974.
- PAREDES, M. D. C.; RAO, M. A.; BOURNE, M. C. Rheological characterization of salad dressing. 1. Steady shear, thixotropy and effect of temperature. *Journal of Texture Studies*, v. 19, p. 247-258, 1988.
- SHERMAN, P. *Industrial Rheology*. New York: Academic Press. 1970.
- WELTMANN, R. N. Breakdown of thixotropic structure as function of time. *Journal of Applied Physics*, v. 14, p. 343-350, 1943.