

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO ENGENHARIA QUÍMICA

ARIELLE NGO
BEATRIZ AFFONSO DOS SANTOS HADDAD

**Análise Experimental, Modelagem Matemática E Simulação Da Pasteurização
Do Suco De Laranja Natural Em Trocador De Calor A Placas**

SÃO PAULO

2014

ARIELLE NGO

BEATRIZ AFFONSO DOS SANTOS HADDAD

**Análise Experimental, Modelagem Matemática E Simulação Da Pasteurização
Do Suco De Laranja Natural Em Trocador De Calor A Placas**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Engenheiras Químicas.

Área de concentração: Otimização da pasteurização de alimentos líquidos

Orientador: Prof. Dr. Jorge Andrey Wilhelms Gut

SÃO PAULO

2014

DEDICATÓRIA

Às nossas famílias pelo apoio e suporte durante todo o trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jorge Gut pela atenção, apoio, paciência e orientação dedicadas durante este trabalho.

À Ana Fábrika Brugos pelo acompanhamento durante a parte experimental.

Ao técnico do laboratório, Ivan, pela ajuda e pela recepção calorosa.

RESUMO

Dado o aumento da preocupação com hábitos saudáveis nos dias atuais, o desenvolvimento de processos que não alterem as características nutricionais dos alimentos passou a receber maior importância. Além disso, o costume de consumidores, principalmente brasileiros, de ingerir suco de laranja natural, torna as características sensoriais destes alimentos igualmente importantes.

O objetivo final desse trabalho é o estudo da cinética de inativação da enzima Pectinesterase no suco de laranja do tipo Pêra e a validação para este mesmo fluido do modelo matemático proposto no trabalho *GUT, J.A.W. Modelagem matemática e validação experimental da pasteurização de alimentos líquidos em trocadores de calor a placas. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012*. Após a realização de um estudo sobre o mercado atual do suco de laranja, decidiu-se dividir o trabalho em três principais etapas:

- ✓ Estudo da literatura e dos métodos experimentais necessários, relacionados ao suco de laranja e ao processo de pasteurização;
- ✓ Procedimentos experimentais para o processamento térmico do suco (em batelada ou contínuo);
- ✓ Aplicação e validação do modelo matemático proposto.

Palavras-chave: suco de laranja, cinética de inativação, Pectinesterase, pasteurização, modelagem matemática, alimentos líquidos.

ABSTRACT

Nowadays, due to the growth of worries with healthy habits, the development of processes that do not change the nutritional characteristics of food started receiving more attention. Added to that, consumers, especially Brazilians, are used to drink natural orange juice, which makes its sensorial characteristics equally important.

The final objective of this work is the study of the inactivation kinetic of the Pectinesterase enzyme in the orange juice and the validation for the same fluid of the mathematical model proposed at *GUT, J.A.W. Modelagem matemática e validação experimental da pasteurização de alimentos líquidos em trocadores de calor a placas. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.* After the study of the current orange juice market, it was decided to divide this work in three main steps:

- ✓ study of the literature and the experimental methods needed, related to the Orange juice and the pasteurization process
- ✓ experimental procedures for the thermal processing of the orange juice (batch or continuous);
- ✓ Application and validation of the mathematical model proposed.

Key words: orange juice, inactivation kinetic, Pectinesterase, pasteurization, mathematical modeling, liquid foods.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1: Composição de 100g de laranja – Fonte NETLIGHT, 2002 TRIBESS, 2003</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1.2: Fluxograma da fabricação do suco de laranja – Tetra pak, 1998</i>	<i>4</i>
<i>Figura 1.3: Cinturão Citrícola do Brasil - investe.sp.gov.br</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1.4: O suco brasileiro pelo mundo - Citrus.br.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 1.5: Principais produtores de suco e principais clientes - Revistadinheirorural.com.br</i>	<i>12</i>
<i>Figura 3.1 : Formula química do ácido galacturônico normal e esterificado - Bobbio, 1989 apud Coelho, 2008 ..</i>	<i>15</i>
<i>Figura 3.2: Molécula de Pectina com um grau de metoxilação de 50% - ecured.cu.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3.3: Principais componentes estruturais da parede celular primária - Brett e Waldron, 1996 apud Gallão</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3.4: PME ACTION Mecanismo da Pectinesterase - RALPH, 1976</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3.5: Esquema de uma unidade de pasteurização HTST destacando as seções do trocador a placas (Gut et al., 2005).....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 4.1: Laranjas consideradas podres e descartadas para não comprometer o estudo</i>	<i>24</i>
<i>Figura 4.2: Processo de lavagem das frutas.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4.3: Unidade extratora tipo FMC - Volnei (2011)</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4.4 : Etapas da extração na máquina FMC - Volnei (2011).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4.5: Estudo térmico do equipamento utilizado na titulação para a medição da atividade da enzima</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.6: Elaboração da solução de pectina utilizada no laboratório para testes.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4.7 : Equipamentos utilizados para a medição da atividade.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.8: Equipamento de processamento térmico utilizado para o experimento</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.9: Placas e gaxetas utilizadas para o experimento</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.10: Tubo de retenção T1 do pasteurizador FT-43A.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.11: Arranjos das três seções de troca térmica do trocador de calor a placas utilizando nos experimentos</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.12: Controlador da temperatura de saída do tubo de retenção</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.13: Pontos nos quais as temperaturas foram medidas</i>	<i>42</i>

<i>Figura 4.14: Equipamento utilizado com os termopares para a medição das temperaturas instalados.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.15: Aproximação polinomial da variação da viscosidade com a temperatura</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.16: Esquema do processo de pasteurização adotado para o desenvolvimento da modelagem matemática (Gut e Pinto, 2009).....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 5.1: Estudo térmico do equipamento - Modelo de trocas de calor no equipamento vs o tempo</i>	<i>61</i>
<i>Figura 5.2: Estudo térmico do equipamento - Gráfico da evolução da temperatura versus o tempo na condições da experiência.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.3 : Estudo do equipamento - Logaritmo em função do tempo e aproximação por uma reta</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.4 : Medição da atividade - Variação do pH com o volume de NaOH adicionado.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 5.5: Atividade medida para diferentes temperaturas e tempos de processo</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.6: Gráfico de paridade dos valores experimentais e calculados.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 5.7:Distribuição de temperaturas obtidas pelo modelo e comparadas com as experimentais</i>	<i>72</i>
<i>Figura 5.8: Letalidade integrada</i>	<i>73</i>
<i>Figura 5.9:Letalidade prevista pelo modelo</i>	<i>74</i>
<i>Figura 5.10: Queda da atividade residual prevista pelo modelo e ideal.....</i>	<i>75</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1.1: Características desejadas pelos consumidores de suco de laranja.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 1.2: Valores médios do °Brix - Kimball 1991.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 4.1 : Pasteurização – Condições experimentais escolhidas para a pasteurização em batelada.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 4.2: Estudo térmico do equipamento - Constante</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4.3 : Condições do experimento teste com solução para ensaio.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.4: Condições de operação para medição de atividade das amostras pasteurizadas.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.5: Características das placas do pasteurizador.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 4.6: Parâmetros de configuração das seções de troca térmica do pasteurizador a placas FT-43^a (Armfield, Reino Unido).....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 4.7: Identificação e dimensões das conexões existentes na linha do produto do pasteurizador a placas FT-43A (Armfield, Reino Unido)</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4.8: Variação da viscosidade com o tempo (Vandresen, 2007)</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 4.9:Características do suco de laranja para as quais a aproximação polinomial da variação da viscosidade com a temperatura é válida.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 5.1 : Caracterização do suco em batelada - pH.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 5.2 : Caracterização do suco em batelada - Acidez titulável</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 5.3 : Caracterização do suco em batelada - °Brix</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 5.4 : Caracterização do suco em batelada - Sólidos totais</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 5.5 : Caracterização do suco em batelada - Teor de polpa</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 5.6 : Caracterização do suco em continuo - pH.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 5.7 : Caracterização do suco em continuo - Acidez titulável</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 5.8 : Caracterização do suco em continuo - °Brix</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 5.9 : Caracterização do suco em continuo - Sólidos totais.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 5.10 : Caracterização do suco em continuo - Teor de polpa.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 5.11 : Calibração do termômetros - Temperaturas escolhidas</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 5.12 : Estudo térmico do equipamento - Medição das perdas de calor $T=f(t)$.....</i>	<i>62</i>

<i>Tabela 5.13: Resumo das medidas de atividade para amostras pasteurizadas em batelada</i>	67
<i>Tabela 5.14: Resumo das medidas de atividade para amostras pasteurizadas no processo contínuo</i>	67
<i>Tabela 5.15: Parâmetros utilizados para a aproximação do modelo cinético</i>	68
<i>Tabela 5.16: Distribuição dos tempos de residência utilizada para os cálculos</i>	70
<i>Tabela 5.17: Comparação entre temperatura experimental e a temperatura calculada</i>	70
<i>Tabela 5.18: Verificação da conservação de energia e seus desvios</i>	71
<i>Tabela 5.19: Comparação entre valores experimentais e calculados para as trocas térmicas</i>	71
<i>Tabela 5.20: Parâmetros calculados para utilização nos cálculos</i>	71
<i>Tabela 5.21: Parâmetros calculados para utilização nos cálculos</i>	72
<i>Tabela 5.22: Tabela com o F_{ref} e sua contribuição</i>	73
<i>Tabela 5.23: Comparação dos valores experimental, ideal e previsto pelo modelo para AER</i>	75
<i>Tabela 7.1 : Medição da atividade - resultados suco não processado</i>	82
<i>Tabela 7.2 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco não processado</i>	82
<i>Tabela 7.3 : Medição da atividade - resultados suco pasteurizado 5 s</i>	83
<i>Tabela 7.4 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado 5 s</i>	83
<i>Tabela 7.5 : Medição da atividade - resultados suco pasteurizado 60 s</i>	83
<i>Tabela 7.6 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado 60 s</i>	84
<i>Tabela 7.7 : Medição da atividade - resultados suco fervendo 20 min</i>	84
<i>Tabela 7.8 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco fervendo 20 min</i>	84
<i>Tabela 7.9 : Medição da atividade - resultados água destilada</i>	85
<i>Tabela 7.10 : Medição da atividade - média, variância e desvio da água destilada</i>	85
<i>Tabela 7.11 : Medição da atividade - resultados água destilada</i>	86
<i>Tabela 7.12 : Medição da atividade - média, variância e desvio da água destilada</i>	86
<i>Tabela 7.13 : Medição da atividade - resultados suco não processado</i>	87
<i>Tabela 7.14 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco não processado</i>	87
<i>Tabela 7.15 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 72°C e 5 s</i>	87
<i>Tabela 7.16 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 5 s</i>	87

<i>Tabela 7.17 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 72°C e 10 s</i>	88
<i>Tabela 7.18 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 10 s</i>	88
<i>Tabela 7.19 : Medição da atividade - resultados suco pasteurizado a 72°C e 15 s</i>	89
<i>Tabela 7.20 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 15 s</i>	89
<i>Tabela 7.21 : Medição da atividade - resultados suco pasteurizado a 72°C e 20 s</i>	89
<i>Tabela 7.22 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 20 s</i>	89
<i>Tabela 7.23 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 72°C e 30 s</i>	90
<i>Tabela 7.24 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 30 s</i>	90
<i>Tabela 7.25 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 72°C e 60 s</i>	91
<i>Tabela 7.26 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 60 s</i>	91
<i>Tabela 7.27 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 5 s</i>	91
<i>Tabela 7.28 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 5 s</i>	91
<i>Tabela 7.29 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 10 s</i>	92
<i>Tabela 7.30 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 10 s</i>	92
<i>Tabela 7.31 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 15 s</i>	93
<i>Tabela 7.32 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 15 s</i>	93
<i>Tabela 7.33 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 20 s</i>	93
<i>Tabela 7.34 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 20 s</i>	93
<i>Tabela 7.35 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 30 s</i>	94
<i>Tabela 7.36 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 30 s</i>	94
<i>Tabela 7.37 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 60 s</i>	95
<i>Tabela 7.38 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 60 s</i>	95
<i>Tabela 7.39 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 5 s</i>	95
<i>Tabela 7.40 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 5 s</i>	95
<i>Tabela 7.41 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 10 s</i>	96
<i>Tabela 7.42 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 10 s</i>	96
<i>Tabela 7.43 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 15 s</i>	97

<i>Tabela 7.44 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 15 s.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 7.45 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 20 s.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 7.46 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 20 s.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 7.47 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 30 s.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 7.48 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 30 s.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 7.49 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 60 s.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 7.50 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 60 s.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 7.51 : Medição da atividade em contínuo - Suco não processado.....</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 7.52 : Medição da atividade em contínuo - Media, variância e desvio do suco não processado.....</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 7.53 : Medição da atividade em contínuo - Suco processado.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 7.54 : Medição da atividade em contínuo - Media, variância e desvio do suco processado.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 7.55: Número de H⁺ dos ácidos orgânicos.....</i>	<i>103</i>

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

D_p	Diâmetro do orifício da placa (m)
A	Área de troca térmica do trocador
A_{canal}	Área de escoamento no canal (m ²)
AE	Atividade enzimática (U/L)
AEo	Atividade enzimática inicial (U/L)
AER	Atividade enzimática residual
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
A_{placa}	Área de troca térmica de uma placa (m ²)
A_w	Atividade da água
b	Espessura média do canal de escoamento
C	Concentração em vitamina C
C	Seção de resfriamento do pasteurizador
c^*	Referente ao ponto * no diagrama do processo (linha de resfriamento)
C_0	Concentração inicial em vitamina C
CC	Capacidade calorífica da corrente (W/K)
CC*	Razão entre as capacidade caloríficas mínima e máxima (-)
C_p	Calor específico a pressão constante (J/kg.K)
D	Diâmetros
D_e	Diâmetro equivalente
D_{ref}	Parâmetro de inativação térmica, valor-D, tempo de redução decimal em T_{ref} (s)
D_T	Valor-D, tempo de redução decimal em T (s)

DYE	2,6-dichloroindophenol (reagente do Tillman)
Ea	Energia de ativação
ent	entrada
e _{placa}	Espessura da placa (m)
EU	União Europeia
EUA	Estados Unidos de América
exp	Valores experimentais
FCOJ	"Frozen Concentrated Orange Juice" suco de laranja concentrado congelado
FDA	United States Food and Drug Administration
F _{ref}	Tempo de processo isotérmico em T _{ref} , letalidade integrada (s)
frio	Fluido frio ou lado frio do trocador
F _T	Tempo de processo isotérmico em T, valor-F (s)
H	Altura do béquer
h	Coefficiente convectivo de troca térmica (W/m ² .K)
H	Seção de aquecimento do pasteurizador
h*	Referente ao ponto * no diagrama do processo (linha de aquecimento)
HSTS	High temperatura short time (alta temperatura curto tempo)
K	Constante de inércia do equipamento
k	Condutibilidade térmica (W/m.K)
k _{placa}	Condutibilidade térmica da placa (W/m.K)
L	Altura da seção de troca térmica da placa (m)
Lt	Função letalidade (-)

L_{tubo}	Cumprimento do tubo (m)
M	Massa
n	Número de pontos experimentais (-)
N	Número de canais por passe (-)
N_c	Número de canais (-)
NTU	Número de unidades de transferência de calor (-)
Nu	Número de Nusselt (-)
$^{\circ}\text{B}$	Grau Brix
P	Número de passes (-)
p^*	Referente ao ponto * no diagrama do processo (linha do produto)
$p^* - ^*p$	Referente ao trecho $p^* \rightarrow ^*p$ no diagrama do processo (linha do produto)
PE	Pectinesterase
PEU g ou A	Atividade da PE
PEUo g ou Ao	Atividade da PE do suco não processado
Pr	Número de Prandtl (-)
Q	Vazão volumétrica (m^3/s)
q	Taxa de calor trocado, carga térmica (W)
$q_{\text{máx}}$	Carga térmica máxima (W)
quente	Fluido quente ou lado quente do trocador
R	constante dos gases perfeitos
R	Seção de regeneração
Re	Número de Reynolds (-)

ref	Na temperatura de referência
RF	Resistência térmica de incrustação, fouling factor ($m^2.K/W$)
S	área de troca de calor
sai	saída
SEQ	Somatório do erro quadrático (-)
T	Temperatura (K)
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
t_m	Tempo médio de residência (s)
T_{ref}	Temperatura de referência para o processo térmico (K)
U	Coefficiente global de troca térmica ($W/m^2.K$)
UHT	Ultra High Temperature (ultra alta temperatura)
v	Velocidade média de escoamento (m/s)
V	Volume interno (m^3)
V_{ativo}	Volume ativo (m^3)
V_{mix}	Volume do CSTR, volume de mistura (m^3)
V_{morto}	Volume morto (m^3)
V_{plug}	Volume do PFR, volume de escoamento pistonado (m^3)
w	Largura da placa medido entra as gaxetas (m)
W	Vazão mássica da corrente (kg/s)
z	Parâmetro de inativação térmica, valor-z ($^{\circ}C$)
α	Fração inicial da isoenzima termorresistente (-)

ΔT_{tubo}	Queda de temperatura no tubo de retenção (K)
ε	Eficiência térmica do trocador (%)
ε_{cc}	Eficiência térmica do trocador puramente contracorrente (%)
μ	Viscosidade (Pa.s)
ρ	Densidade (kg/m ³)
τ	Tempo espacial, tempo médio de residência teórico (s)
Φ	Parâmetro para a posição relativa das alimentações (-)
ω_C	Variável auxiliar na modelagem do pasteurizador (lado I, resfriamento) (-)
ω_H	Variável auxiliar na modelagem do pasteurizador (lado I, aquecimento) (-)
ω_{R1}	Variável auxiliar na modelagem do pasteurizador (lado I, regeneração) (-)
ω_{R2}	Variável auxiliar na modelagem do pasteurizador (lado II, regeneração) (-)
c1-2	Referente ao trecho c1 → c2 no diagrama do processo (linha de resfriamento)
h1-2	Referente ao trecho h1 → h2 no diagrama do processo (linha de aquecimento)
1	Fração termorresistente da enzima
$k_i, i= 1,2,\dots$	coeficiente de reação
2	Fração termolável da enzima

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação do Trabalho.....	1
1.2. A Laranja	2
1.2.1. OS NUTRIENTES DA LARANJA	2
1.3. O suco de laranja	3
1.3.2. A NUVEM DO SUCO	6
1.3.3. MICROORGANISMOS QUE PODEM ALTERAR A QUALIDADE DO SUCO	6
1.3.4. REGULAMENTAÇÃO	7
1.3.5. CARACTERIZAÇÃO DO SUCO	8
1.4. Mercado do Suco de Laranja	10
1.4.1. APRESENTAÇÃO GERAL DO MERCADO.....	10
2. OBJETIVOS.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1. Pectina	15
3.2. Pectinesterase.....	17
3.2.1. ALGUNS FATORES E A SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE DA PECTINESTERASE.....	17
3.2.2. CINÉTICA DE INATIVAÇÃO DA ENZIMA.....	19
3.3. Pasteurização.....	21
3.4. Trocadores de calor a placas	21
3.5. Modelagem Matemática dos processos Térmicos Contínuos.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Matéria Prima.....	24
4.2. Caracterização do suco	27
4.2.1. PH.....	27
4.2.2. ACIDEZ TITULÁVEL	27
4.2.3. °BRIX	27
4.2.4. RELAÇÃO °BRIX/ACIDEZ	27
4.2.5. SÓLIDOS TOTAIS.....	28
4.3. Pasteurização em Batelada.....	28
4.3.1. CALIBRAÇÃO DE TERMOPARES	28
4.3.2. PROCESSO EXPERIMENTAL	28
4.4. Medição da Atividade da Enzima	29
4.4.1. ESTUDO TÉRMICO DO REATOR.....	29
4.4.2. TITULAÇÃO,.....	32

4.5. Modelo Cinético	35
4.5.1. D z	35
4.6. Pasteurização Contínua	35
4.6.1. EQUIPAMENTO DE PROCESSAMENTO TÉRMICO	36
4.6.2. PROCESSO EXPERIMENTAL	41
4.7. Modelagem matemática	46
4.7.1. MODELAGEM DA TROCA DE CALOR.....	48
4.7.2. DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA	53
4.7.3. MODELAGEM DO ESCOAMENTO.....	55
4.7.4. MODELAGEM DA LETALIDADE.....	55
<u>5. RESULTADOS</u>	<u>57</u>
5.1. Caracterização do suco	57
5.1.1. SUCO ANTES DO PROCESSAMENTO EM BATELADA	57
5.1.2. SUCO ANTES DO PROCESSAMENTO CONTÍNUO.....	58
5.2. Pasteurização em Batelada	60
5.2.1. CALIBRAÇÃO DE TERMOPARES	60
5.3. Medição da Atividade da Enzima	61
5.3.1. ESTUDO TÉRMICO DO REATOR	61
5.3.2. TITULAÇÃO.....	64
5.4. Modelo Cinético	66
5.4.1. ATIVIDADE DE CADA AMOSTRA	66
5.4.2. REDUÇÃO DECIMAL (D z).....	68
5.5. Pasteurização Contínua	69
5.5.1. TEMPOS MÉDIOS DE RESIDÊNCIA	69
5.6. Modelagem matemática	70
5.6.1. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA E VALIDAÇÃO DO MODELO.....	70
5.6.2. MODELAGEM DA LETALIDADE.....	72
5.6.1. COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE RESIDUAL.....	74
<u>6. CONCLUSÕES</u>	<u>76</u>
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>77</u>

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação do Trabalho

No mercado do suco de laranja o Brasil é o líder e o estado de São Paulo participa de 80% das exportações brasileiras. Para manter-se nessa posição, é necessária uma pesquisa com a finalidade de desenvolver constantemente os processos de fabricação e atender às expectativas dos consumidores.

No que se trata do mercado externo, há uma nova tendência: os consumidores atuais estão se preocupando mais com a sua saúde e, portanto, procuram por produtos que estejam o mais próximo possível das características naturais da fruta. Além disso, o consumidor brasileiro tem o hábito de beber suco de laranja fresco, logo, tende a rejeitar o suco industrial com características sensoriais muito diferentes das quais ele acostumado. *Gould (1996)* e *Nott e Hall (1999)* afirmaram que há uma forte tendência de desenvolvimento na área de preservação de produtos alimentícios. Neste contexto, a indústria de processamento acaba por adotar tecnologias de alta eficiência energética e oferecer produtos seguros e de qualidade. Concluindo, a fabricação de um sumo de laranja minimamente processado seria uma boa alternativa para o desenvolvimento da indústria citrícola.

O suco de laranja é um produto popular devido à sua reputação como um bom para a saúde. Na verdade, ele contém diversos nutrientes, dentre eles, o mais importante é a vitamina C. Infelizmente, esta molécula é rapidamente degradada, sensível à luz e oxida na presença de oxigênio.

Para preservar as qualidades sensoriais do suco é necessário que ele seja submetido a um tratamento térmico chamado pasteurização. Esta etapa elimina parcialmente os microrganismos e uma enzima chamada Pectinesterase, que irá alterar as qualidades sensoriais do suco. Esta enzima também tem a característica de ser mais termorresistente do que qualquer outro agente deteriorante presente no suco. Entretanto, esse processo é muito rigoroso, as temperaturas altas podem favorecer reações como a de Maillard, que alteram a cor do produto e degradam os nutrientes.

Quanto maior o tempo e a temperatura de trabalho, maiores serão as perdas de qualidade sensoriais do suco.

Ávila e Silva (1999) constatam que, no ramo de alimentos, existem muitos estudos de simulação do processamento de alimentos sólidos por condução e, em contrapartida, poucos relacionados à modelagem e otimização para processos de pasteurização de alimentos líquidos. Os autores sugerem que sejam feitos trabalhos que tratem deste assunto com o uso da teoria da distribuição de tempo de residência (DTR). Além disso, reforçam a ideia de que a validação experimental das condições ideais definidas por modelos matemáticos, embora sejam dificilmente realizadas, têm, também, sua importância. A simulação da troca térmica e do escoamento, junto com as cinéticas de inativação e degradação resulta em uma útil ferramenta de otimização destes processos térmicos.

1.2. A Laranja

A laranja é nativa do sul da Ásia, onde foi cultivada em pomares e jardins da Babilônia, das Hespérides e da Palestina. Com a conquista árabe da Idade Média, frutas cítricas começaram a ser cultivadas no Mediterrâneo (Norte da África e Sul da Europa). Em seguida, o fruto cruzou o Atlântico com Cristóvão Colombo e chegou à América por volta de 1493. Foi assim que as frutas cítricas, a laranja e outras foram introduzidas no Brasil (*Brito et al., 2000*).

O Brasil cultiva uma grande variedade de laranjas, as mais usadas na indústria para a fabricação de suco são: a Pêra, a Valência, a Natal e a Halim. Sendo a Pêra a mais usada e representando aproximadamente 38% das laranjas usadas no estado de São Paulo (*Tribess, 2003*).

1.2.1. Os nutrientes da Laranja

A laranja é composta por: flavedo (parte externa e colorida da casca), albedo (porção interna esbranquiçada e esponjosa da laranja) e gomos revestidos por uma membrana e preenchidos por pequenos sacos de suco e sementes (*Brito et al., 2000*).

Depois da operação de extração do suco, temos a polpa que são os gomos de suco rompidos e paredes internas da fruta, que pode ser readicionada ao suco.

A Figura 1.1 indica a composição média de 100g de laranja (62.00 kcal). Por ser um produto orgânico, essa composição pode mudar com vários fatores como: condições de crescimento, clima, maturidade, época do ano (*Tressler & Joslyn, 1961 apud Da Silveira Gomes M. 2006*).

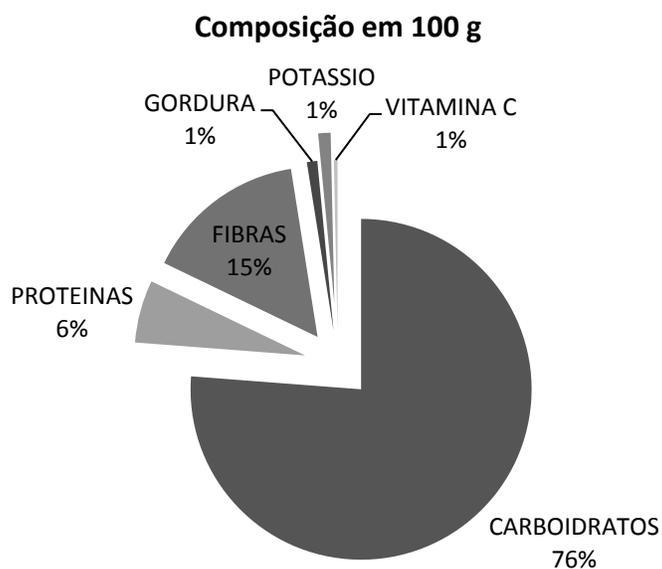


Figura 1.1: Composição de 100g de laranja – Fonte NETLIGHT, 2002 TRIBESS, 2003

1.3. O suco de laranja

Como pode ser visto no fluxograma na Figura 1.2, após a colheita, o fruto vai sofrer várias transformações que nos permitirão obter diferentes tipos de produtos: concentrado, NFC e subprodutos como a polpa e o óleo, que vamos explicar a seguir.

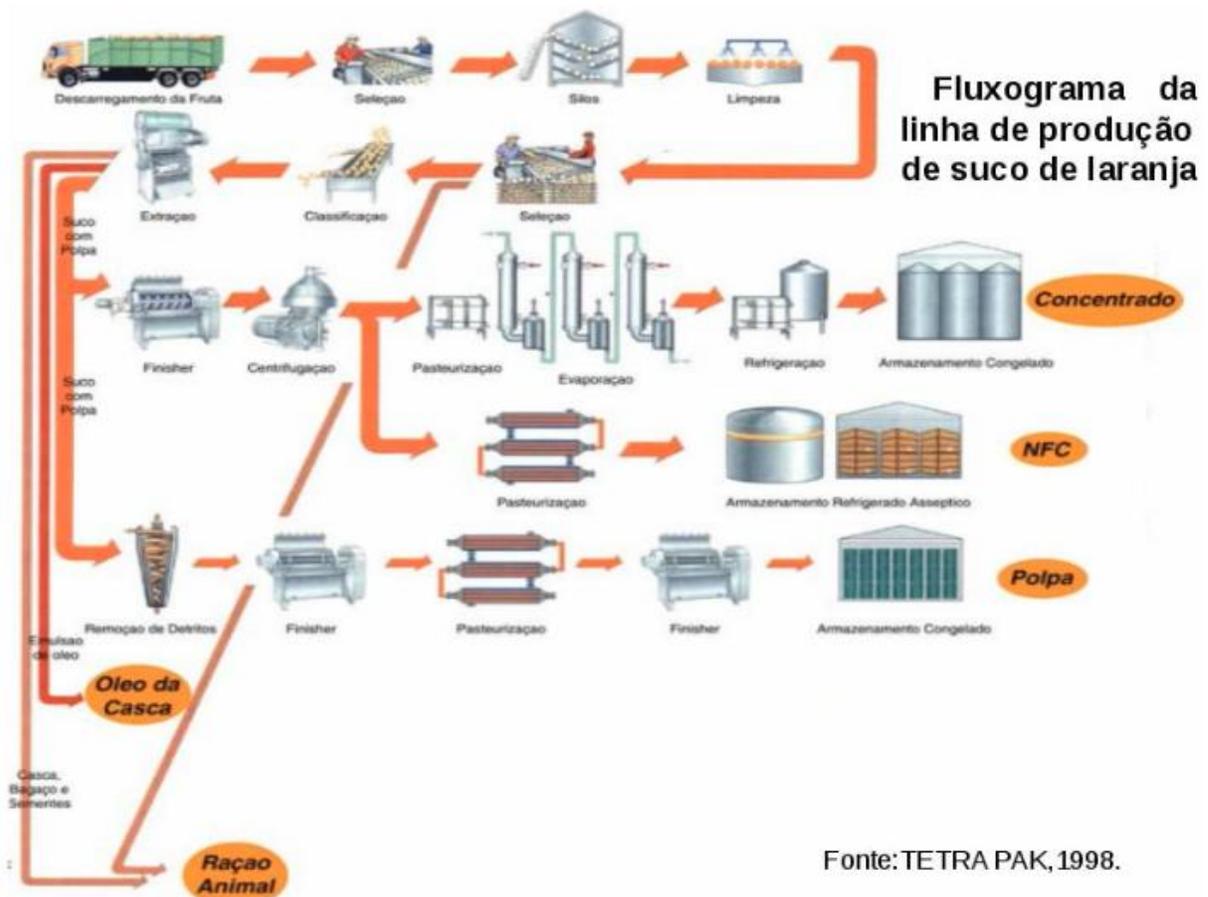


Figura 1.2: Fluxograma da fabricação do suco de laranja – Tetra pak, 1998

1.3.1.1. O suco concentrado congelado (FCOJ – Frozen Concentrated Orange Juice)

A polpa é retirada do suco por centrifugação. Em seguida, o caldo é aquecido para 95°C durante 20 segundos (pasteurização). Logo após, o suco é submetido a um vácuo, que vai permitir que a água evapore sem submeter os sumos a temperaturas muito altas, visando a preservação dos nutrientes neles contidos. Após o passo de concentração, a temperatura do caldo é baixada e este é armazenado em tanques de homogeneização e refrigeração. O suco passa através de um trocador de calor para baixar a sua temperatura para -10°C. Temperatura na qual ele será armazenado para exportação.

1.3.1.2. Suco de laranja reconstituído (RECON RTS)

O objetivo é reconstruir um suco de laranja a partir de suco congelado. Para isso, adiciona-se a água potável ao concentrado congelado, para alterar o teor de sólidos

solúveis de 65°Brix até 11°Brix. Para trazer o sabor de suco de laranja fresco também são adicionados sabor e óleo essencial de laranja e frutas cítricas. A mistura é, então, pasteurizada e embalada em o vácuo.

Esse tipo de produto é destinado não só à exportação, como também ao mercado interno (*Morris, 1996 apud Tribess, 2003*).

1.3.1.3. *Suco de laranja pasteurizado (NFC – Not From Concentrate)*

Após a extração e centrifugação, o suco vai passar por uma etapa de tratamento térmico para remover os microrganismos e as enzimas. Na indústria temos dois tratamentos principalmente usados.

- ✓ *Pasteurização UHT (Ultra High Temperature)*: o produto é aquecido até uma alta temperatura (150°C) durante um tempo muito curto. Isso permite a inativação dos microrganismos e também da enzima Pectinesterase que vai alterar a qualidade de nosso suco. Depois de o suco ser resfriado até 20°C, ele pode ser colocado em garrafas e distribuído à temperatura ambiente, apresentando um longo prazo de conservação. Entretanto, o principal problema é que o processo altera muito as qualidades sensoriais do suco, o que não é popular entre os consumidores.
- ✓ *Pasteurização HTST (High Temperature Short Time)*: O suco é aquecido até 95°C (temperatura mais baixa do que a do processo apresentado acima) durante um tempo muito curto (20 segundos), depois resfriado e colocado em garrafas de vidro ou PET. O suco deve ser mantido em temperatura baixa (4°C) durante as fases de distribuição e comercialização e, assim, pode ser guardado durante 35 dias.

1.3.1.4. *Suco de laranja natural fresco*

Para fazer suco de laranja fresco, este é extraído do fruto e é diretamente colocado em garrafas de PEAD, sem sofrer nenhum tratamento térmico. Desta maneira temos a vantagem de preservar as características organolépticas do suco, além das

enzimas e microrganismos presentes. As garrafas devem ser armazenadas em temperaturas baixas e o suco deve ser consumido dentro de 2 dias após a extração.

Este tipo de suco é muito popular no mercado interno, mas as restrições de conservação limitam o potencial de comercialização do produto. Infelizmente, estudos têm mostrado que uma grande parcela de suco de laranja fresco comercializado no Brasil não atende a segurança e a conservação de contaminação microbiológica (*Somer; Cogan, Manheim, 1994*).

1.3.2. A Nuvem do suco

Suco de laranja tem a particularidade de ser opaco, isto é o que chamamos de nuvem de laranja e é uma característica apreciada pelos consumidores (*Valásquez-Estrada R.M. et al. 2012, Kimball 1991*). O suco de fruta é armazenado em pequenos sacos chamados vacúolos. Para extrair o suco é necessário quebrar esses vacúolos e libertar os vários componentes da nuvem que são partículas finamente divididas de pectina, celulose, hemicelulose, proteínas e lipídios em suspensão (*Kimball, 1991*).

A estabilidade dessa nuvem depende da Pectina, e o equilíbrio dessa nuvem depende também de vários outros fatores como o pH, a umidade, o calor. O fenômeno que nos interessa aqui é a desertificação da pectina pela enzima Pectinesterase (*Kimball 1991*).

1.3.3. Microrganismos que podem alterar a qualidade do suco

Os microrganismos encontrados no suco de laranja não são patogênicos, porém, as condições de seu crescimento podem alterar as qualidades sensoriais do suco. Geralmente, são eles: *Lactobacillus* e *Leconostoc* de tipo resistente em pH baixo. Durante seu crescimento eles vão produzir *diacetil* que dá um sabor de manteiga no suco. Bolors tipo *Aureobasidium pullulans*, *Penicilium* e *Cladosporium* também podem se desenvolver no suco pasteurizado (*Kimball, 1991*).

Para evitar qualquer deterioração da qualidade do suco de laranja, é necessário remover todos os microrganismos. Tem sido demonstrado que o sumo de laranja contém a enzima Pectinesterase, que pode degradar o suco e é mais resistente ao calor do que

todos os outros microrganismos. (Eagerman, Rouse et al, 1976; Tribess, 2003; Murdock et al., 1952; Patrick and Hill 1959). Portanto, se trabalharmos em condições suficientes para desabilitar esta enzima teremos a diminuição do risco de bactérias.

1.3.4. Regulamentação

Segundo *SciELO.br* as características desejadas pelos consumidores do suco de laranja podem ser divididas em quatro categorias apresentadas na Tabela 1.1.

TIPO DE CARACTERÍSTICAS	DETALHES
Físico-Químicas	Ratio °Brix/Acidez, °Brix, vitaminas, ácidos, compostos nitrogenados, porcentagem de polpa e óleo
Organolépticas	Sabores, cor, aroma
Microbiológicas	Limitação da quantidade de microrganismos no suco
Práticas de processo	Autenticidade de produto, controle de pesticidas e metais pesados

Tabela 1.1: Características desejadas pelos consumidores de suco de laranja

Segundo *Rotschild et al. (1975)*, pode-se considerar que temos 100% de inativação da enzima quando se tem uma atividade de Pectinesterase residual menor do que 1.10^{-4} PEU por grama de amostra. Ela pode ser obtida com um tratamento à temperatura de 85°C por 45 segundos.

Segundo (*Awuah et al., 2007*), a FDA United States Food and Drug Administration, existe uma classificação dos alimentos com três categorias existentes no registro federal:

- ✓ Alimentos ácidos: alimentos que têm um pH natural abaixo de 4,6 por exemplo as laranjas;
- ✓ Alimentos acidificadores: é preciso adicionar um ácido para chegar ao $\text{pH} \leq 4,6$ ou não é preciso, se ele tiver uma atividade da água $a_w < 0,85$. Por exemplo, feijão, pepino, repolho, alcachofras, couve-flor, pudins, pimentas, frutas e peixes tropicais.
- ✓ Alimentos de baixa acidez: alimentos que têm um pH natural acima de 4,6 e uma atividade da água acima de 0,85. Por exemplo, a bebidas alcoólicas.

O microrganismo mais perigoso que pode ser encontrado na alimentação com produtos vegetais é o *Clostridium botulinum*. Seus locais habituais são o solo e a água, e os esporos dele estão em todos os lugares à espera de ótimas condições para desenvolver-se. A toxina botulínica é a toxina natural mais letal do mundo (Toledo, 2000), se este microrganismo é ingerido, a toxina pode se difundir no organismo e bloquear a transmissão neuromuscular, inibindo neurônios motores para a contração muscular. Esta infecção pode causar a morte por paralisia respiratória se nenhum tratamento for implementado (cofemer.fr acesso em Abril 2014).

Existem pesquisas que mostram que esporo de *Clostridium botulinum* não consegue germinar e crescer em alimentos que tem um pH abaixo de 4,6. E, por isso, esse pH foi escolhido como limite de segurança dos alimentos. Para outras categorias de alimentos, a esterilidade comercial é alcançada quando esporos de *C. botulinum* são inativados para satisfazer os requisitos regulamentares (Awuah G.B. et al., 2007).

O suco de laranja é um produto que não pode passar por tratamento térmico acima de 120°C por causa da vitamina C que é muito sensível ao calor. O suco está na categoria dos alimentos ácidos (o pH do suco feito com a laranja Pêra em torno de 3,43 (Site.unitau.br, 2014)) . Portanto, é certo que o *Clostridium botulinum* não pode desenvolver dentro do suco, mas é preciso fazer um tratamento térmico para eliminar os agentes deterioradores, como a enzima Pectinesterase.

1.3.5. Caracterização do Suco

É necessário caracterizar o suco de laranja porque a atividade da Pectinesterase e a cinética de degradação da vitamina C dependem de muitos fatores como o grau de maturidade (Rouse et al.,1962), o período durante o qual a laranja foi colhida (Rouse et al.,1962) e o °Brix (Marshall; Marcy; Braddock, 1985).

Tribess (2003) e Ülgen & Özilgen (1991) mostraram que existe uma correlação forte entre o pH do suco e a cinética desativação da Pectinesterase. Com diferentes pH, o mecanismo da reação de desativação da enzima vai mudar, então a correlação entre os dois é complexa (Ülgen & Özilgen, 1991).

Para a caracterização do suco são quantificados os seguintes fatores:

- ✓ pH
- ✓ Acidez titulável: Os ácidos desempenham um papel vital na qualidade de sucos cítricos, dando a acidez característica de produtos cítricos. Esses ácidos e sais são capazes de substituir muitos dos ácidos e sais perdidos pelo corpo através do exercício rigoroso.
- ✓ °Brix: O suco de frutas cítricas contém uma proporção elevada de sacarose. Este açúcar é um complexo que consiste numa molécula de glicose e uma molécula de frutose (Kimball, 1991). Cada substância dissolvida na água irá influenciar o caminho da luz. O índice de refração representa a relação entre o ângulo de refração de água pura e o ângulo de refração da solução. Quanto mais concentrada a substância, maior a luz é desviada. Esta propriedade é usada para medir rapidamente a concentração de substâncias dissolvidas na água, isso funciona bem para açúcares. O °Brix de uma solução vai indicar a concentração de uma substância ainda mais claro que esta substância prevalece na solução (Boily, 2006).
- ✓ Relação °Brix/Acidez: indicador facilmente mensurável para caracterizar a qualidade do suco e da maturidade do fruto. Na Tabela 1.2: Valores médios do °Brix - Kimball 1991 estão os valores do °Brix procurados na literatura, que permitem fazer uma comparação com os valores que serão obtidos no estudo.

KIMBALL (1991)	GRADE A		GRADE B	
	Unsw	Sw	unsw	sw
Pasteurized Orange juice				
California/ Arizona	11,5 -18,0	12,5 -20,5	10,5 – 23,0	
Other areas	12,5 20,5		10,5 – 23,0	

Tabela 1.2: Valores médios do °Brix - Kimball 1991

- ✓ Sólidos totais: Se o °Brix representa a concentração de açúcar presente no suco de laranja torna-se necessária uma análise para saber quantas outras substâncias insolúveis que contém o suco.

- ✓ Teor de polpa

1.4. Mercado do Suco de Laranja

1.4.1. Apresentação geral do Mercado

O suco de laranja tem extrema importância para o Brasil. Aproximadamente 85% do suco de laranja exportado mundialmente são provenientes de terras brasileiras. Em nenhum outro setor o país exerce uma posição de liderança tão isolada. (*Citrus.br, 2014; investe.sp.gov.br, 2014*).

O cinturão citrícola brasileiro (estado de São Paulo e Triângulo Mineiro – Figura 1.3) corresponde sozinho a um total de 80% de toda a produção de laranja no país (*Citrus.br*), que, por sua vez, é o maior produtor e exportador de suco de laranja, responsável por metade da produção mundial, dos quais 98% são destinados à exportação (*investe.sp.gov.br, 2014*).

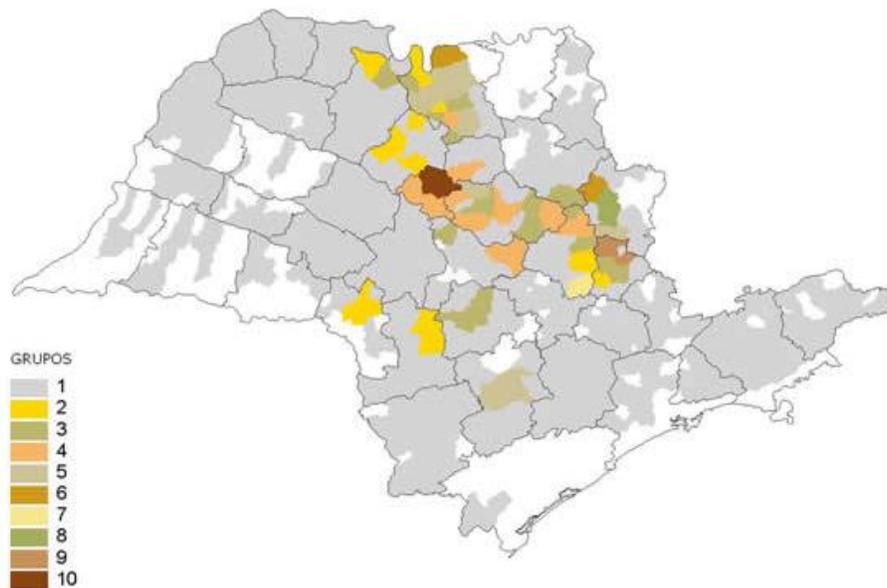


Figura 1.3: Cinturão Citrícola do Brasil - *investe.sp.gov.br*

A produção do suco de laranja é, também, uma das três primeiras atividades agrícolas, em termos de receita bruta, do estado de São Paulo e 98% do suco de laranja produzido nas fábricas paulistas é exportado.

Antigamente, a Flórida era a região que mais produzia suco de laranja no mundo, com seu principal cliente sendo os Estados Unidos de América. Desde 1920, o Brasil

exportou o suco de laranja para a Europa, mas não era o mesmo nível que os norte-americanos. Desde 1960, a produção no Brasil tem experimentado um forte crescimento, o que lhe permitiu tornar-se rival dos EUA e, em seguida, superá-los, nos anos 80.

Hoje, o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de suco de laranja concentrado, representando 53% da produção mundial deste produto. A Figura 1.4 mostra todos os lugares para onde o suco de laranja é exportado e a Figura 1.5 mostra os principais consumidores do suco brasileiro do mundo.



Figura 1.4: O suco brasileiro pelo mundo - Citrus.br

Contudo, desde o ano de 1998, os pomares foram infectados por diversas doenças, o que reduziu os estoques de laranja disponíveis. A diminuição da oferta forçou a indústria de suco de laranja a pagar mais pelo quilo (Zonebourse.com, 2014) e, em paralelo, o preço do suco de laranja concentrado foi sendo desvalorizado.



Figura 1.5: Principais produtores de suco e principais clientes - Revistadinheirorural.com.br

A maior parte de suco de laranja que é comercializado no mercado mundial é na forma concentrada e congelada (FCOJ), pois, desta maneira, é mais fácil de transportá-lo e armazená-lo. A produção é realizada em 90% pelos dois líderes de mercado (Estados Unidos e Brasil). No entanto, o Brasil continua sendo dominante na oferta global. Na Figura 1.5: Principais produtores de suco e principais clientes - Revistadinheirorural.com.br, podemos ver os principais produtores de laranja no mundo e, também, a distribuição dos países consumidores de suco de laranja brasileiro. A população dos países industrializados é o principal consumidor final de suco de laranja. De fato, a América do Norte e a Europa juntos representam 88% do consumo global. Como os Estados Unidos são os próprios produtores de suco de laranja, eles são capazes de atender à demanda interna. Em conclusão, a Europa é o principal cliente de suco de laranja brasileiro (Zonebourse.com, 2014; Citrus.br 2014).

Observou-se que o consumo da Europa Ocidental é relativamente estável, no entanto, um novo mercado está surgindo nos novos países industrializados, como a Rússia, China e Europa Oriental.

Pelo fato de o mercado de suco de laranja ser dominado por dois líderes (Brasil e Estados Unidos) as condições climáticas destes países têm muita influência sobre o preço do produto.

Uma consequência disto pôde ser observada em 2012, quando os preços subiram em função do duro inverno vivenciado pela Flórida, com seus termômetros apresentando temperaturas de -5 °C. (*Zonebourse.com, 2014*). A situação agravou-se quando foi revelado que os Estados Unidos ameaçavam suspender as importações de suco de laranja do Brasil, porque resíduos de *Carbendazim* foram detectados. Sendo este um pesticida utilizado no Brasil e proibido nos Estados Unidos. A presença real do produto, com os limites que excedam o limite imposto pela legislação americana nunca foi provada até hoje. (*leblogalupus.com, 2014*)

Com estas variações do mercado de suco de laranja, causado uma mudança na produção, as empresas tornam-se mais interessadas no mercado interno, onde o consumidor tem expectativas diferentes (*Abecitrus, 2001*).

O mercado interno é constituído principalmente de suco de laranja natural, pasteurizado e do suco industrializado reconstituído, em oposição ao mercado externo que consiste em FCOJ (suco de laranja concentrado congelado), que é rejeitado pelo consumidor brasileiro, habituado ao consumo de suco de laranja fresco, com características sensoriais superiores.

Conclui-se, portanto, que há um mercado interessante, daí o interesse no desenvolvimento de métodos para a pasteurização do suco fresco mantendo as qualidades sensoriais do produto.

2. OBJETIVOS

Tendo em vista a introdução feita no capítulo precedente, este relatório tem como objetivo os seguintes pontos:

- ✓ Extração e caracterização do suco de laranja do tipo Pêra;
- ✓ Pasteurização em batelada do suco de laranja do tipo Pêra a três temperaturas diferentes (72°C, 80°C e 90°C) e seis tempos de residência diferentes (5s, 10s, 15s, 20s, 30s e 60s);
- ✓ Medição da atividade da enzima Pectinesterase nas amostras de suco não processado e processado nas condições apresentadas no item anterior;
- ✓ Estudo da cinética de inativação da enzima Pectinesterase no suco de laranja do tipo Pêra;
- ✓ Pasteurização contínua do suco de laranja em um trocador de calor a placas;
- ✓ Medição da atividade da enzima Pectinesterase nas amostras de suco não processado e processado na pasteurização contínua;
- ✓ Validação do modelo matemático da pasteurização de alimentos líquidos em trocadores de calor a placas desenvolvido na tese do Professor Jorge W. Gut para o suco de laranja (*GUT, J.A.W. Modelagem matemática e validação experimental da pasteurização de alimentos líquidos em trocadores de calor a placas. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012*).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pectina

A pectina é um polímero composto de, no mínimo, 65% de ácido galacturônico normal (à esquerda na Figura 3.1) onde algumas unidades podem ser ligadas com outros grupos químicos como sais de sódio, potássio, cálcio, amônia ou grupo metilo (-CH₃) (a direita na Figura 3.1) (*ippa.info*)

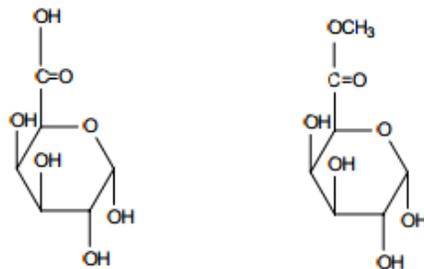


Figura 3.1 : Formula química do ácido galacturônico normal e esterificado - Bobbio, 1989 apud Coelho,2008

A reação para passar da molécula da esquerda para a molécula da direita da Figura 3.1 : Formula química do ácido galacturônico normal e esterificado - Bobbio, 1989 apud Coelho,2008 chama-se esterificação e permite trocar um grupo ácido carboxílico (-COOH) por um grupo éster (-COR) onde o (-R) é um hidrocarboneto, neste caso, o grupo metil-CH₃.

O grau de metoxilação representa a fração de monômeros de ácido galacturônicos esterificados dividido pelo número total de monômeros de ácido galacturônicos da molécula, ilustrado na Figura 3.2: Molécula de Pectina com um grau de metoxilação de 50% - *ecured.cu*. Quando essa proporção fica acima de 50%, a pectina é chamada de altos grupos metoxilação (ATM). Essa característica tem um papel importante, uma vez que permite a formação de um gel (*ippa.info; Coelho,2008*), o que isso vai influenciar, também, na reatividade da pectina com cálcio e outros íons.

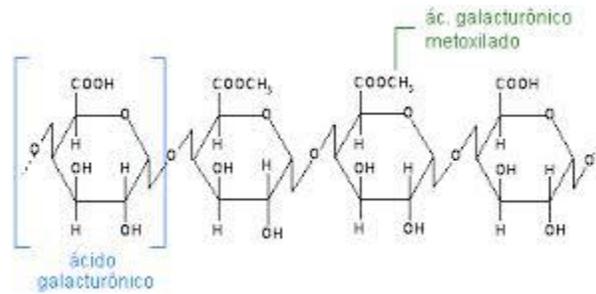


Figura 3.2: Molécula de Pectina com um grau de metoxilação de 50% - eured.cu

A Pectina está presente nos vegetais, localizada nos espaços intercelulares e na composição da parede celular primária. Combinando com hemicelulose forma uma substância chamada protopectina, representada na Figura 3.3. Pode-se notar que as microfibras de celulose são ligadas com hemicelulose. A pectina forma um gel de matriz de ligação (Gallão, 2013)

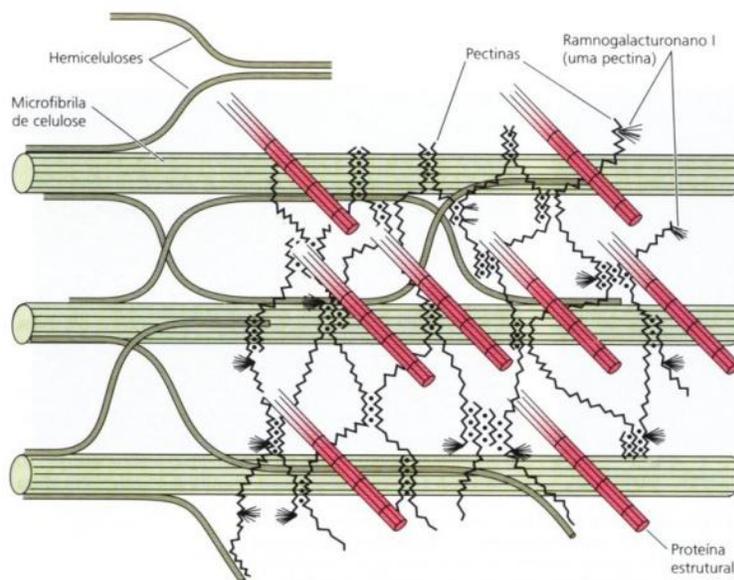


Figura 3.3: Principais componentes estruturais da parede celular primária - Brett e Waldron, 1996 apud Gallão

Essa pectina está mais presente nos vegetais novos. Uma deterioração da pectina resulta em uma perda de consistência (Renard, 2010). No caso do suco de laranja, a pectina é responsável pela nuvem de suco de laranja (Kimball, 1991; Castaldo et al. 1991) e uma degradação deste polímero resultará na clarificação do suco, que não atende as expectativas do consumidor (Tribess, 2003).

3.2. Pectinesterase

A Pectinesterase também chamada de Pectimetilesterase, que é uma enzima naturalmente presente no suco de laranja que pode reagir com os grupos metil da Pectina. Segundo *Rouse (1953)*, a Pectinesterase pode ser encontrada, em ordem de concentração: nos sacos de suco, na membrana, no flavedo, no albedo, nas sementes e no suco (que fica dentro dos sacos e foi centrifugado para eliminar todos os elementos sólidos). Esta análise foi feita em base seca.

Por outro lado, os elementos que contém mais Pectina são, na ordem: as membranas, os sacos de suco e o albedo. O flavedo, as sementes e o suco contém pouca Pectina, o que parece lógico, levando em consideração o papel da Pectina na célula.

Percebe-se que os sacos de suco contêm, ao mesmo tempo, a concentração máxima de Pectinesterase e uma alta concentração de Pectina. Durante a extração do suco é preciso romper os sacos, e tal ação colocará em contato o substrato e a enzima, o que pode levar a uma deterioração da Pectina.

A Pectinesterase reage com o grupo metilo da pectina de acordo com uma reação de equação da Figura 3.4. Os locais carregados negativamente irão reagir com o cátion presente no meio (geralmente de Ca^{2+}) formando um precipitado de pectato de cálcio. Este composto é o que vai precipitar desestabilizando a nuvem de suco de laranja e causando a separação do soro e de partículas pesadas. (*Kimball, 1991*). Essa reação também vai liberar no meio, ácido e metanol (o que vai permitir fazer a análise da atividade da Pectinesterase segundo o *Rouse & Atkins (1955)* em ANEXO IV

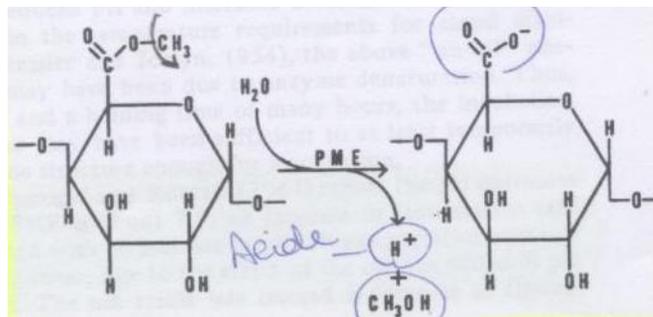


Figura 3.4: PME ACTION Mecanismo da Pectinesterase - RALPH, 1976

3.2.1. Alguns fatores e a sua influência na atividade da Pectinesterase

3.2.1.1. Ácido péctico

O ácido péctico, produto da reação da Pectina com a Pectinesterase tem um efeito inibitório sobre a Pectinesterase que pode ser diminuído pela adição de cátions (Lineweaver & Ballou, 1945 apud Taylor, 1991).

3.2.1.2. pH

A sensibilidade da Pectinesterase com a temperatura vai depender do pH da solução. Van Den Broeck (1999), comparou o comportamento da Pectinesterase dentro de solução de ácido cítrico com diferentes pH e chegou à conclusão de que em um pH entre 3,7 e 4,2 a enzima é mais termo resistente do que na água, porém, na solução com um pH inferior à 3,2, a inativação da enzima é mais eficiente.

A Tibess (2006) trabalhou com uma mistura de laranja Pêra e laranja Lima com diversas amostras de suco de diferentes pH (3,6; 3,7; 3,8; 3,9 ; 4,0 e 4,1). Ela conseguiu obter a maior inativação com um pH de 3,6 e temperatura de 85,0°C, que foi o pH mais baixo.

Ülgen & Özilgen (1992) chegou à conclusão de que as condições ótimas de pasteurização são 12min a 75°C e pH 2,7. Nessas condições não observamos atividade da Pectinesterase e os nutrientes do suco de laranja são preservados.

Vários trabalhos chegaram à mesma conclusão, de que quanto mais baixo o pH, mais termossensível é a enzima, podemos citar Rothshild et al. (1975) apud Van Der Broeck (1999), Eagerman and Rouse (1976), and Nath and Rangana (1977) apud Van Der Broeck (1999).

Sun and Wicker (1996) apud Van Der Broeck (1999) estudaram a influência do pH sobre a conformação e a estabilidade da Pectinesterase e chegaram à conclusão de que o pH afetou a estabilidade e acessibilidade de domínios hidrofóbicos para o solvente para as formas termolábeis da Pectinesterase.

3.2.1.3. Ca^{2+}

Van Den Broeck (1999) comparou os coeficientes obtidos de uma amostra onde foi adicionado Ca^{2+} com os coeficientes de inativação de uma amostra normal e percebeu

que há uma diferença. Pode-se deduzir que uma concentração alta em Ca^{2+} acelerará a cinética de inativação.

3.2.1.4. Sacarose

Van Den Broeck (1999) comparou a inativação da Pectinesterase com soluções de 4% e 20% de sacarose. Percebeu, então, que, quando a concentração de sacarose é mais alta, a cinética de inativação da Pectinesterase é mais lenta.

Seguindo *Chan et al. (1964) apud Van Den Broeck (1999)*, a sacarose pode ter um efeito protetor sobre a atividade da Pectinesterase. Ela se comporta como um inibidor não competitivo da Pectinesterase ocupando os sítios ativos, o que permite de estabilizar a enzima e aumentar a resistência dela com a temperatura.

3.2.2. Cinética de inativação da enzima

A unidade de atividade enzimática foi definida como a quantidade de enzima que liberou 1μ equivalente de ácido a partir de pectina por minuto a um pH de 7,5 e 30°C . A unidade foi PEUg e os resultados apresentados sobre estão na forma PEUg / PEUg₀ que nós vamos chamar atividade residual, onde PEUg₀ é a atividade da enzima do suco não processado e PEUg é a atividade da enzima suco processado. (*Atkins & Ro use, 1955*).

De início *Eagerman an Rouse (1976)* tentou aplicar um modelo logarítmico-linear convencional para modelar o que acontece durante o tratamento térmico do suco de laranja. Esse modelo era baseado numa cinética de primeira ordem com uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura. Entretanto, depois, *Versteeg et al (1980)* fizeram uma pesquisa com a laranja Navel e descobriram que tinha três tipos de Pectinesterase que tinham resistências que variavam com a temperatura. Os dois primeiro tipos são termorresistentes até 70°C e a terceira é termorresistente até 80°C .

Alguns anos depois *Wicker & Temelli (1988)* descobriram que na polpa da laranja Valencia também tem esses três tipos de Pectinesterase. O suco de laranja tem vários tipos de Pectinesterase e, portanto, um modelo de cinética de primeira ordem não pode ser usado (*Chen & Wu, 1998*).

Neste trabalho, o modelo cinético adotado para representar a inativação térmica da enzima Pectinesterase é o modelo de cinética de primeira ordem para o sistema de dois componentes (Chen e Wu, 1998; Fujikawa e Itoh, 1996; Murasaki-Aliberti et al., 2009; Tribess e Tadini 2006). De acordo com o modelo de dois componentes, duas isoenzimas com diferentes resistências térmicas contribuem para a atividade enzimática. O parâmetro α representa a fração da atividade enzimática inicial associada à isoenzima termorresistente e $(1 - \alpha)$ representa a contribuição da isoenzima termolábil. A inativação térmica de cada enzima segue cinética de primeira ordem que é caracterizada pelos parâmetros D_{ref} e z , sendo que o primeiro representa o tempo de redução decimal em uma temperatura de referência T_{ref} e o segundo representa o acréscimo de temperatura que promove uma redução decimal no valor de D_{ref} .

O tempo de redução decimal das isoenzimas termorresistentes (subscrito 1) e termolábil (subscrito 2) está relacionado com a temperatura do processo T através das equações abaixo para um dado tempo de processo isotérmico na temperatura $T(F_t)$, a atividade enzimática residual pode ser avaliada através da equação (3.).

$$D_1 = D_{ref1} \cdot \text{alog} \left[\frac{T_{ref} - T}{z_1} \right] \quad 1.$$

$$D_2 = D_{ref2} \cdot \text{alog} \left[\frac{T_{ref} - T}{z_2} \right] \quad 2.$$

$$\text{AER} = \alpha \cdot \text{alog} \left(-\frac{F_T}{D_1} \right) + (1 - \alpha) \cdot \text{alog} \left(-\frac{F_T}{D_2} \right) \quad 3.$$

Para um processo não isotérmico com histórico de temperatura $T(t)$ conhecido, o tempo de processo isotérmico equivalente na temperatura de referência pode ser calculado através das equações abaixo para cada isoenzima:

$$F_{ref1} = \int \text{alog} \left[\frac{(T(t) - T_{ref})}{z_1} \right] \cdot dt \quad 4.$$

$$F_{ref2} = \int \text{alog} \left[\frac{(T(t) - T_{ref})}{z_2} \right] \cdot dt \quad 5.$$

Combinando as equações acima, tem-se o modelo cinético de primeira ordem para o sistema de dois componentes expresso na equação (6.). A dedução detalhada desta equação é apresentada por *Murasaki-Aliberti et al. (2009)*. Este modelo cinético tem cinco parâmetros: α , D_{ref1} , D_{ref2} , z_1 e z_2 .

$$AER = \alpha \cdot \text{alog} \left(- \int_0^t \frac{\text{alog} \left(\frac{T(t) - T_{ref}}{z_1} \right) dt}{D_{ref1}} \right) + (1 - \alpha) \cdot \text{alog} \left(- \int_0^t \frac{\text{alog} \left(\frac{T(t) - T_{ref}}{z_2} \right) dt}{D_{ref2}} \right) \quad 6.$$

3.3. Pasteurização

Como foi dito na seção 1.3, existem duas principais formas de tratamento térmico para alimentos: a pasteurização e a esterilização. A pasteurização contínua destina-se ao tratamento térmico de produtos alimentícios líquidos para a inativação de micro-organismos patogênicos, micro-organismos deterioradores e/ou enzimas indesejáveis. (*Gut, 2012*)

O primeiro deles, caracterizado pelo HTST (*high temperature short time*), é mais leve e procura garantir a segurança e a qualidade do produto final, além de aumentar a sua vida de prateleira, com o menor efeito sobre as características sensoriais e o valor nutricional do alimento (*Lewis e Heppell, 2000*). O segundo, caracterizado pelo UHT (*ultra high temperature*), é mais severo, visa prolongar a vida de prateleira ou inativar esporos termorresistentes.

Jordán et al. (2003) e *Lee e Coates (2003)* estudaram a influência dos processos na perda da qualidade sensorial e nutricional de produtos alimentícios. Eles quantificaram a perda do aroma e as mudanças de cor, no suco de laranja processado.

3.4. Trocadores de calor a placas

O uso de trocadores é aconselhado para o processamento contínuo de pasteurização de alimentos que possuem baixa viscosidade e não apresentam material particulado. Existem algumas vantagens deste tipo de equipamento (*Kakaç e Liu, 2002*):

- ✓ fácil higiene interna;

- ✓ alta eficiência térmica;
- ✓ turbulência induzida no escoamento em baixa velocidade;
- ✓ no caso de fabricação em aço inoxidável, viabilidade econômica
- ✓ boa distribuição de temperatura
- ✓ construção compacta e modular.

Este equipamento é constituído de seções (Figura 3.5) de forma que o fluido seja aquecido, mantenha a temperatura de processo por um tempo determinado e seja resfriado novamente. O trocador possui uma seção de regeneração onde, basicamente, a entalpia do produto já aquecido é recuperada para pré aquecer o produto que acaba de entrar no equipamento.

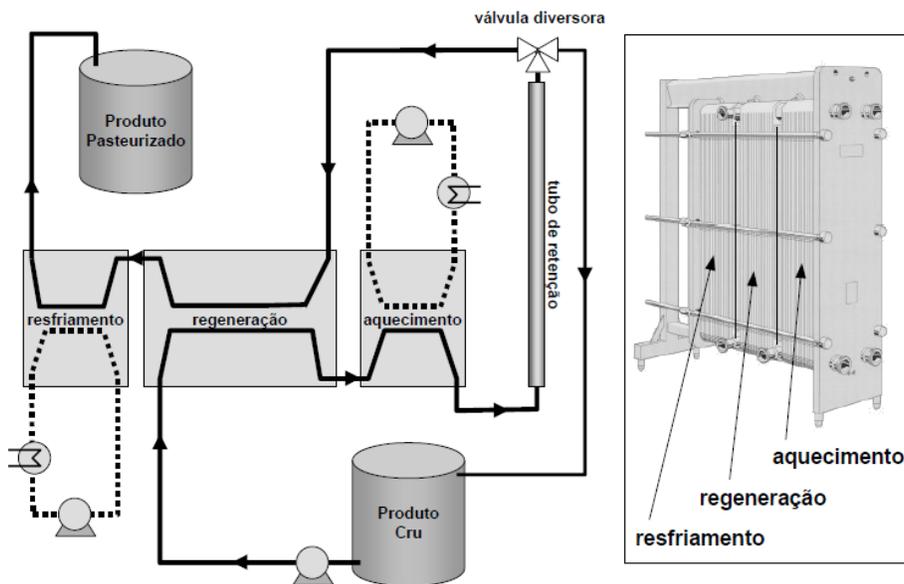


Figura 3.5: Esquema de uma unidade de pasteurização HTST destacando as seções do trocador a placas (Gut et al., 2005)

Para a escolha de temperatura e tempo de residência ideais do processo, é necessário um estudo do micro-organismo patogênico mais termorresistente no alimento. O tubo de retenção do equipamento tem o tamanho necessário para que o tempo de residência seja atendido.

Um controle do processo é bastante interessante, uma vez que é necessário evitar grandes perdas térmicas no tubo de retenção e garantir que o alimento não saia menos processado do que esperado (Ibarrola et al., 2002).

Embora a hipótese de que a inativação do micro-organismo alvo acontece apenas no tubo de retenção seja irreal, ela garante a segurança do processo e torna o dimensionamento mais simples. Entretanto, como consequência, o produto sairá sobreprocessado e com algumas de suas características sensoriais comprometidas.

3.5. Modelagem Matemática dos processos Térmicos Contínuos

Grijnspeerdt et al. (2003) afirmou que uma modelagem rigorosa do processo é necessária para que se possa simular e otimizar o tratamento térmico que ocorre no pasteurizador visando determinar condições ótimas de operação para minimizar os efeitos indesejáveis do aquecimento, garantir a qualidade microbiológica do alimento e reduzir os custos operacionais. Para a correta modelagem, são fundamentais modelos térmico e hidráulico rigorosos do equipamento e dados de cinética de inativação térmica e de propriedades termo-físicas confiáveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na seção 4, que segue, especificaremos os materiais e equipamentos utilizados. Serão descritos os procedimentos experimentais da pasteurização em batelada, da medição da atividade e da pasteurização contínua no trocador de calor a placas. Além disso, apresentaremos de maneira resumida os modelos cinéticos e matemáticos utilizados, baseados no trabalho: *GUT, J.A.W. Modelagem matemática e validação experimental da pasteurização de alimentos líquidos em trocadores de calor a placas. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.*

4.1. Matéria Prima

As laranjas usadas para fazer os testes foram compradas no supermercado nos dias 24 de abril (para o teste em batelada) e 31 de julho (para o teste contínuo). Para a pasteurização em batelada, foram comprados 5 kg de laranja Pêra de um mesmo fornecedor, vindos do mesmo pomar, deste modo temos certeza de todas as laranjas têm características similares e, da mesma forma, para a pasteurização contínua, foram comprados 40 kg de laranja Pêra. Em ambos os casos foram separadas as frutas podres, que poderiam comprometer de alguma forma o resultado do estudo.



Figura 4.1: Laranjas consideradas podres e descartadas para não comprometer o estudo

As laranjas foram lavadas com água da torneira e mergulhadas durante 20 minutos em água com um pouco de água sanitária para retirar tudo o que está acumulado na

casca da fruta e que pode contaminar nosso suco e alterar os resultados: produtos químicos, sujeiras, bactérias, etc. Como mostra a Figura 4.2 abaixo.



Figura 4.2: Processo de lavagem das frutas

O suco foi extraído com a máquina FMC disponível no laboratório com o mesmo processo usado na indústria de suco. (Volnei, 2011)



Figura 4.3: Unidade extratora tipo FMC - Volnei (2011)

(a) Cortador superior: corta um disco na parte superior da fruta para permitir a separação da casca e das porções internas.

(b) e (c) Copo superior e copo inferior: sustentam a parte exterior da fruta através do ciclo de extração para evitar que a fruta levante durante a extração.

(d) Cortador inferior: corta um disco na parte inferior da fruta, para permitir que as porções internas entrem no tubo filtro.

(e) Tubo filtro: separa o suco dos outros elementos internos da fruta, com base no tamanho das partículas da polpa.

(f) Coletor de suco: recebe o suco com a polpa.

(g) Tubo de orifício: exerce pressão dentro do tubo filtro, recolhe e separa as membranas e sementes.

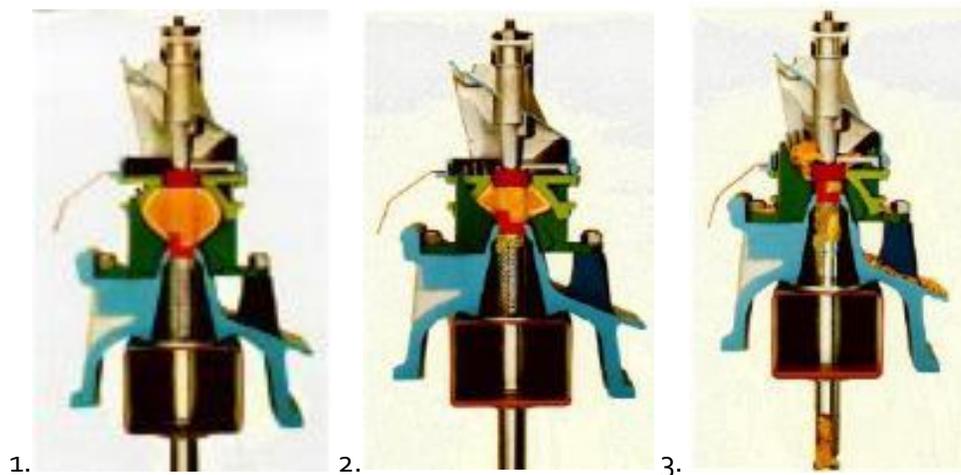


Figura 4.4 : Etapas da extração na máquina FMC - Volnei (2011)

4.1.1.1. Etapa nº1: fase inicial do ciclo de extração (Figura 4.4 fotos 1 e 2)

Nesta fase, o copo superior vai exercer uma pressão sobre a laranja de forma que os cortadores inferior e superior podem cortar sua casca. A pressão sobre o fruto vai aumentar de tal maneira que o conteúdo da laranja vai entrar no tubo filtro e o bagaço fica na parte de cima, entre o copo superior e o cortador superior. (Volnei, 2011)

4.1.1.2. Etapa nº2: Filtração das partes interna da fruta (Figura 4.4 fotos 2 e 3)

O tubo de orifício vai se mover para cima e exercer uma pressão sobre o conteúdo do tubo separando o suco e a polpa das partículas maiores, como as sementes, por exemplo. Uma mudança do diâmetro dos poros do tubo filtrante pode permitir de controlar o teor de polpa do suco. (Volnei, 2011)

4.2. Caracterização do suco

Esta etapa será feita tanto para o suco a ser processado em batelada, quanto ao suco que irá passar pelo pasteurizador a placas.

4.2.1. pH

O pH foi medido com pH-Stat Radiometer modelo PHM-290 do laboratório, o pHmetro foi calibrado todas as manhãs com soluções tampão da marca MERCK de pH igual a 4,00 (20°C), 7,00 (20°C) e 10,00 (25°C). Sabendo que o pH tem uma dependência bastante forte com a temperatura, foi necessário remover as soluções tampão da geladeira pelo menos 1 hora antes de realizar a calibração, de modo que elas tenham tempo de atingir a temperatura ambiente. Desta forma, tem-se uma porcentagem de confiança foi muito melhor.

4.2.2. Acidez titulável

A medição da acidez titulável foi realizada conforme o método da AOAC, conduzido no mesmo equipamento, o pH-Stat Radiometer modelo PHM-290, até atingir o pH igual a 8,2 (referente ao pH de mudança de coloração do indicador fenolftaleína, seguindo o método (AOAC, 1995) descrito no ANEXO I. Os cálculos usados para chegar à valor da acidez titulável estão descritos neste mesmo anexo.

4.2.3. °Brix

O °Brix foi medido com um refratômetro Carlzeiss Jena (711849), modelo I, precisão 0,1°Brix, depois foram feitas as correções de acidez e temperatura seguindo o método (Kimball, 1991) descrito no ANEXO II.

4.2.4. Relação °Brix/Acidez

A relação °Brix/Acidez será calculada dividindo-se o °Brix corrigido e a acidez titulável.

$$B/A \text{ ratio} = \frac{^{\circ}\text{Brix}}{\text{Acidez total}} \quad 7.$$

4.2.5. Sólidos totais

A medição dos sólidos totais será feita através da análise dos sólidos totais cujo método está descrito no ANEXO III.

4.3. Pasteurização em Batelada

4.3.1. Calibração de Termopares

Para ter certeza de que o termopar está medindo a temperatura correta do meio, é necessário fazer a curva de calibração dos termômetros. Usaremos um banho termostático com água e mediremos diferentes temperaturas com um termômetro ASTM (American Society for Testing and Material, uma empresa privada que testa a precisão do material de laboratório e pode fazer certificado de precisão). Dessa forma é possível ter certeza de que a temperatura medida com esse equipamento é confiável.

Após esta etapa, vamos comparar a temperatura medida pelo o termômetro ASTM e os termopares.

Na prática, esses termopares vão ser usados para seguir a evolução das temperaturas de nossas amostras durante a pasteurização na 72°C, 80°C e 90°C, portanto, nossa curva de calibração deve estar mais precisa para as temperaturas deste intervalo.

Para a análise foram escolhidas as temperatura de equilíbrio termodinâmico da água com gelo ($\pm 0^\circ\text{C}$), temperatura ambiente ($\pm 24^\circ\text{C}$) e temperatura intermediária que seria ($\pm 50^\circ\text{C}$)

4.3.2. Processo Experimental

Para fazer a pasteurização será usado o banho termostático do pasteurizador a placas porque ele é pequeno e confiável. As amostras serão colocadas em um pequeno saco plástico produzido em laboratório, utilizando um gabarito e um soldador. Temos, assim, a certeza de ter sacos de plástico com as mesmas características geométricas. Tais sacos foram feitos em tamanho pequeno, destinando-se a receber, no máximo, 8 mL de amostra, de maneira que o perfil de temperatura no interior da amostra será praticamente homogêneo, uma vez que os efeitos de superfície serão reduzidos.

Dentro que todos os sacos de plástico serão colocados termopares para acompanhar a evolução da temperatura, cada pasteurização será feita em duplicata.

Cada amostra será imersa no banho termostático e o cronômetro será iniciado assim que o suco de laranja atingir uma temperatura suficientemente perto da temperatura de pasteurização desejada. Depois de realizar a pasteurização, a amostra é imersa num banho de gelo durante, pelo menos, 30 minutos, para evitar toda atividade residual. No final, todas as amostras serão congeladas a -4°C e mantidas para uma medição posterior da atividade de Pectinesterase.

Para a pasteurização as temperaturas devem estar entre 70°C e 100°C (ufrgs, 2004). Na Tabela 4.1 : Pasteurização – Condições experimentais escolhidas estão agrupados a temperaturas e tempos de pasteurização que iremos estudar. As temperaturas escolhidas ficam dentro do intervalo e são remotas, pode-se, assim, conhecer bem o comportamento da enzima.

CONDIÇÕES DE PASTEURIZAÇÃO	
Tempo (s)	0 – 5 – 10 – 15 – 20 – 30 – 60
Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)	72 – 80 – 90

Tabela 4.1 : Pasteurização – Condições experimentais escolhidas para a pasteurização em batelada

Vale lembrar que, para traçar o modelo da cinética de desativação de Pectinesterase, é necessário ter, pelo menos, seis pontos equivalentes a seis tempos de pasteurização diferentes (Tribess, 2003). De acordo com Tribess (2003), a maior parte da enzima é desativada durante os primeiros 10 segundos, por isso decidimos fazer mais medições durante os primeiros 20 segundos (intervalo menor entre uma medição ou outra) para obter uma melhor descrição do que acontece no início do processo.

4.4. Medição da Atividade da Enzima

4.4.1. Estudo Térmico do Reator

Para fazer a análise da atividade da Pectinesterase é necessário manter a uma temperatura de $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. A solução ideal para atingir tal objetivo seria de usar um banho termostático, entretanto, a configuração do laboratório não

permite a utilização deste banho e do pH-Stat Radiometer modelo PHM-290 simultaneamente. Para resolver este problema, decide-se isolar um béquer de vidro com uma camada de isopor, tornando-o o mais adiabático possível. Depois, para avaliar a utilização desse equipamento, é preciso fazer um estudo das trocas de calor, que será descrita a seguir.

Coloca-se o béquer nas condições determinadas para a medição da atividade da Pectinesterase, ou seja, com a mesma agitação, o mesmo pHmetro e todos as outras condições do processo, como podemos observar na Figura 4.5.

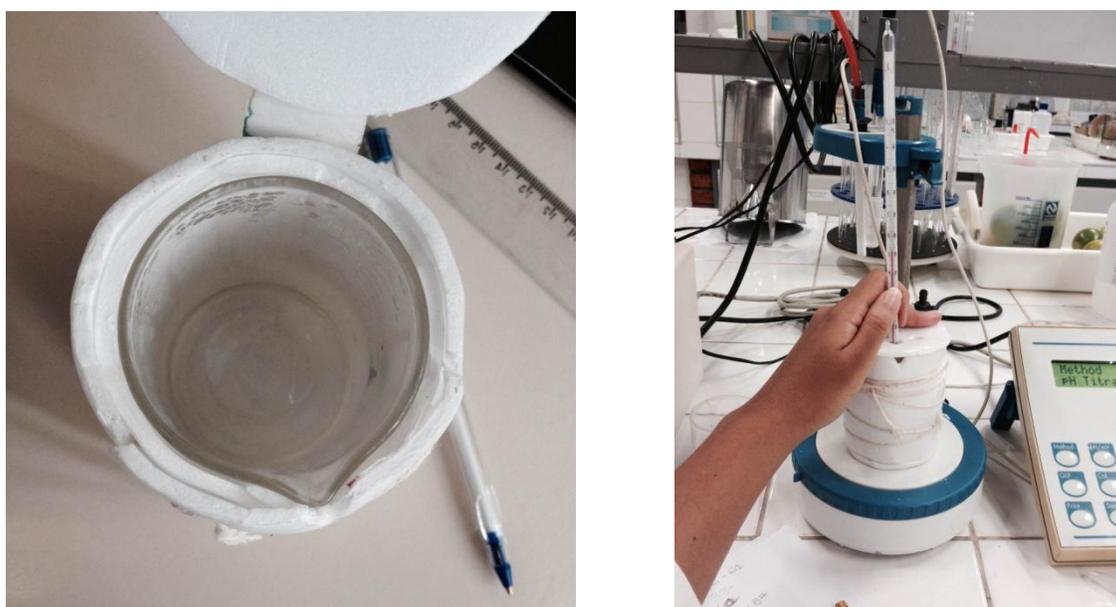


Figura 4.5: Estudo térmico do equipamento utilizado na titulação para a medição da atividade da enzima

Pesa-se, então, uma massa de água m_i para ser esquentada. A seguir, a água fervente é colocada no béquer e a evolução da temperatura com o tempo t é medida.

As constantes que serão usadas para cálculos estão apresentadas na Tabela 4.2.

CONSTANTES	ABREVIÇÃO	UNIDADE	VALOR
Temperatura ambiente	T_{amb}	$^{\circ}C$	$26 \pm 0,1$
Temperatura inicial da água	$T_{inicial}$	$^{\circ}C$	$34 \pm 0,1$
Massa da água	$m_{\acute{a}gua}$	g	65,02
Calor específico da água	C_p	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	4,18
Diâmetro do vidro, interior do béquer	d_v	m	$0,055 \pm 0,001$

Diâmetro do isopor, exterior do béquer	d_i	m	$0,07 \pm 0,001$
Altura do béquer	h	m	$0,087 \pm 0,001$
Área de troca de calor	S	m^2	0,015

Tabela 4.2: Estudo térmico do equipamento - Constante

Para fazer a análise da atividade foram utilizados 50 ml de reagente constituído por água com 0,1% de Pectina e com 0,12% de cloreto de sódio. Foi, também, acrescentada uma amostra de 1 mL de suco de laranja. Assim, pode-se considerar que essa solução se comporta como se fosse apenas água. Então para modelar as perdas de calor entre o equipamento e o meio ambiente, utiliza-se água e o calor específico dela.

O sistema considerado é o sistema total {béquer + isopor + água + peixe}. Da primeira lei da termodinâmica:

$$\text{ACÚMULO} = \text{ENTRA} - \text{SAI} + \text{PRODUZ} - \text{CONSOME} \quad 8.$$

Considerando-se que a fonte de calor é desligada, as entradas do sistema são consideradas zero.

Considerando que o sistema é composto de apenas água e, por isso, não há nenhuma reação, os termos de produção e consumo são igualmente nulos.

$$\text{ACÚMULO} = - \text{SAI} \quad 9.$$

Balanço de energia:

$$(mCp)_{\text{água}} \times \frac{dT}{dt} = -US (T - T_{\text{amb}}) \quad 10.$$

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{US}{(mCp)_{\text{água}}} (T - T_{\text{amb}}) \quad 11.$$

$$\frac{dT}{(T - T_{\text{amb}})} = - [K] dt \quad \text{com } [K] = \frac{US}{(mCp)_{\text{água}}} \quad 12.$$

Integrando, temos:

$$\ln \frac{(T - T_{amb})}{(T_i - T_{amb})} = - [K]dt$$

13.

4.4.2. Titulação,

Para a medição da atividade da Pectinesterase, o método de *Rouse & Atkins* (1955) presente no ANEXO V será utilizado.

A medição da atividade das enzimas é um procedimento muito crítico visto que muitos fatores podem interferir no resultado final. Foi necessário de treinar inúmeras vezes para ter-se a certeza de que tudo fosse perfeitamente controlado.

Devido ao alto custo do reagente Pectina da Sigma fez-se uma solução aproximada da Pectina seguindo este mesmo método, que será chamada de solução de Pectina de treinamento.



Figura 4.6: Elaboração da solução de pectina utilizada no laboratório para testes

4.4.2.1. *Etapa n°1: Aquecimento*

Com 50 ml de solução de Pectina de treinamento dentro de um béquer de 80 ml, foram adicionados 0,58 g de cloreto de sódio (conforme as proporções indicadas no método de *Rouse & Atkins* (1955) (ANEXO V)). Aqueceu-se esta solução com uma manta de aquecimento e agitação até 34°C.

Uma vez que a temperatura de 34 °C foi atingida, acrescentou-se 1 ml de suco medindo com uma proveta de 10 ml e a solução de Pectina de treinamento dentro do béquer isolado com isopor. Essa temperatura de 34°C foi escolhida porque se notou que o experimento está sujeito a muitas perdas de calor durante as etapas de transferência da amostra do béquer de aquecimento até o béquer isolado e também durante a fase de ajuste do pH, onde será adicionada uma solução de hidróxido de sódio fria.

4.4.2.2. *Etapa nº2: Ajuste do pH*

O pH será ajustado com uma solução de 0,2 mol.L⁻¹ até atingir um valor o mais próximo possível de 7,000 usando uma bureta e o equipamento pH-Stat Radiometer modelo PHM-290.

Na prática, atingiu-se, no máximo, um pH próximo de 6,9., percebe-se que é muito difícil de atingir o pH 7,000 porque nessa região a solução estudada tem um $\frac{dpH}{dV_{NaOH}}$ muito grande, o que significa que quando se adiciona um volume muito pequeno de hidróxido de sódio o pH varia muito

4.4.2.3. *Etapa nº3: Medição da atividade*

Segundo o ANEXO V, a medição da atividade começa quando a temperatura está a 30°C e o pH igual a 7,000. Foi utilizado o pH-Stat Radiometer modelo PHM-290, com o método E, que permite manter o pH 7,000 durante 30min, ajustando-o com uma solução de hidróxido de sódio a 0,05mol.L⁻¹. O equipamento completo pode ser visto na Figura 4.7.

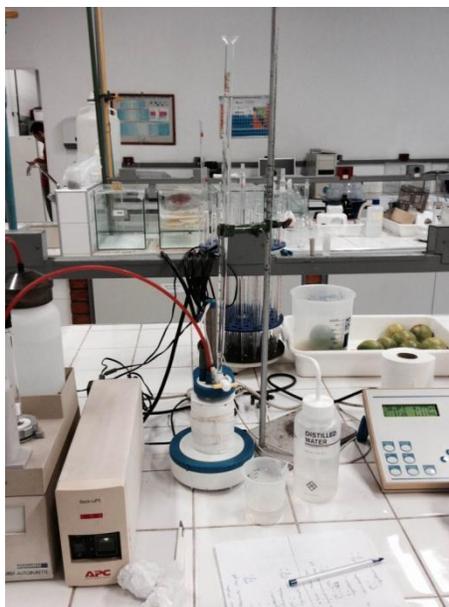


Figura 4.7 : Equipamentos utilizados para a medição da atividade

4.4.2.1. Condições Operacionais

4.4.2.1.1. Pectina em treinamento

Para a fase de testes, com o intuito de treinar o procedimento e não desperdiçar produto ou amostras de suco, foram feitas algumas análises com a solução de Pectinesterase em treinamento, feita com as cascas das laranjas utilizadas para extrair o suco seguindo o ANEXO V. Para testar essa solução, fez-se as análises de atividade com uma amostra de suco natural, suco pasteurizado 5s a 90°C, suco pasteurizado 60s a 90°C e suco fervendo 20 min. As condições do experimento estão apresentadas na Tabela 4.3 : Condições do experiment, abaixo.

CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO	
Extração do suco	Espremida em Juicer
Solução de Pectina de treinamento	50 mL
Cloreto de sódio	0,58g
Amostra de suco de laranja	1 mL
Concentração de NaOH	0,05 mol.L ⁻¹
Tempo de medição	30min

Tabela 4.3 : Condições do experimento teste com solução para ensaio

4.4.2.1.2. Suco processado em batelada

Para as análises do suco processado de fato, as condições de experimento são levemente diferentes e podem ser conferidas na Tabela 4.4: Condições de operação, que segue.

ANÁLISE DA ATIVIDADE		
Volume de solução de Pectina	50,0	mL
Volume da amostra de suco de laranja	4,0	mL
Concentração NaOH	0,05	mol/L
Tempo medição	30	min
pH atingido	7,500	-

Tabela 4.4: Condições de operação para medição de atividade das amostras pasteurizadas

4.5. Modelo Cinético

4.5.1. Dz

Dado o histórico de temperatura experimental $T(t)$, as integrais da equação (6.) foram avaliadas numericamente através do método dos trapézios. Estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos foram usadas para ser possível calcular o valor predito de ERA. Para cada indicador enzimático foi calculado o somatório do erro quadrático na predição da atividade residual através da equação (14.) abaixo, considerando um conjunto de n ensaios experimentais:

$$SEQ = \sum_0^n (AER_{calc} - AER_{calc})^2 \quad 14.$$

O somatório do erro quadrático foi minimizado utilizando a função Solver do software *Excel (Microsoft, EUA)*, que adota um algoritmo de otimização GRG2 (programação matemática com gradiente reduzido generalizado), tendo como variáveis os cinco parâmetros cinéticos do modelo. Antes de usar o solver, uma exploração manual sobre os valores dos parâmetros foi realizada para melhorar a estimativa inicial e detectar ensaios com erros grosseiros. Gráficos de paridade foram usado para avalia a distribuição do erro de predição e a qualidade do ajuste do modelo.

4.6. Pasteurização Contínua

4.6.1. Equipamento de Processamento Térmico

Para a validação da modelagem matemática do processamento térmico contínuo, utilizamos o mesmo equipamento de escala laboratorial da tese em que nos baseamos. Sendo ele o pasteurizador a placas FT-43A (Armfield, Reino Unido), desenvolvido para pasteurização de leite a 72 °C, com capacidade nominal 20 L/h, apresentado na Figura 4.8: Equipamento de processamento térmico.



Figura 4.8: Equipamento de processamento térmico utilizado para o experimento

As características das placas deste equipamento estão evidenciadas na Tabela 4.5: Características das placas do pasteurizador, que segue.



Figura 4.9: Placas e gaxetas utilizadas para o experimento

CARACTERÍSTICA	SÍMBOLO	VALOR	UNIDADE
----------------	---------	-------	---------

Comprimento da parte úmida	L	0,0835	m
Largura da parte úmida	W	0,0600	m
Espessura do canal	B	0,0015	m
Diâmetro do orifício	D_p	0,0080	m
Espessura da placa	e_{placa}	0,0010	m
Fator de alargamento	Φ	1,0000	-
Área de troca térmica	$A_{placa} = L \cdot W$	0,00501	$m^2/placa$
Condutividade térmica do metal	k_{placa}	13,4000	$W/K.m$

Tabela 4.5: Características das placas do pasteurizador

O tubo de retenção utilizado foi o padrão para o processamento do leite (15 s a 72 °C) que tem volume interno de 75 mL e os diâmetros interno e externo são 1,07 cm e 1,27 cm. (Gut, 2012)



Figura 4.10: Tubo de retenção T1 do pasteurizador FT-43A

Os trocadores de calor do sistema estão agrupados em um mesmo pedestal e são separados por conexões confeccionadas em material polimérico, como pode ser visto na Figura 4.9: Placas e gaxetas utilizadas. Além disso, suas entradas e saídas estão na parte superior dos pacotes de placas e eles possuem arranjos de passes simétricos em série e em contracorrente; ou seja:

- ✓ cada passe é constituído por apenas um canal
- ✓ os fluidos entram em lados opostos do pacote de placas
- ✓ os lados quente e frio possuem o mesmo número de passes.

A Tabela 4.6: Parâmetros de configuração das seções de troca térmica do pasteurizador a placas FT-43^a (Armfield, Reino Unido) resume os parâmetros de configuração das seções de troca térmica que serão utilizados nos cálculos, de acordo com a configuração utilizada, apresentada na Figura 4.11.

PARÂMETRO	AQUECIMENTO	REGENERAÇÃO	RESFRIAMENTO
N_c	12	20	8
P	6	10	4
Φ	3	3	3

Tabela 4.6: Parâmetros de configuração das seções de troca térmica do pasteurizador a placas FT-43^a (Armfield, Reino Unido)

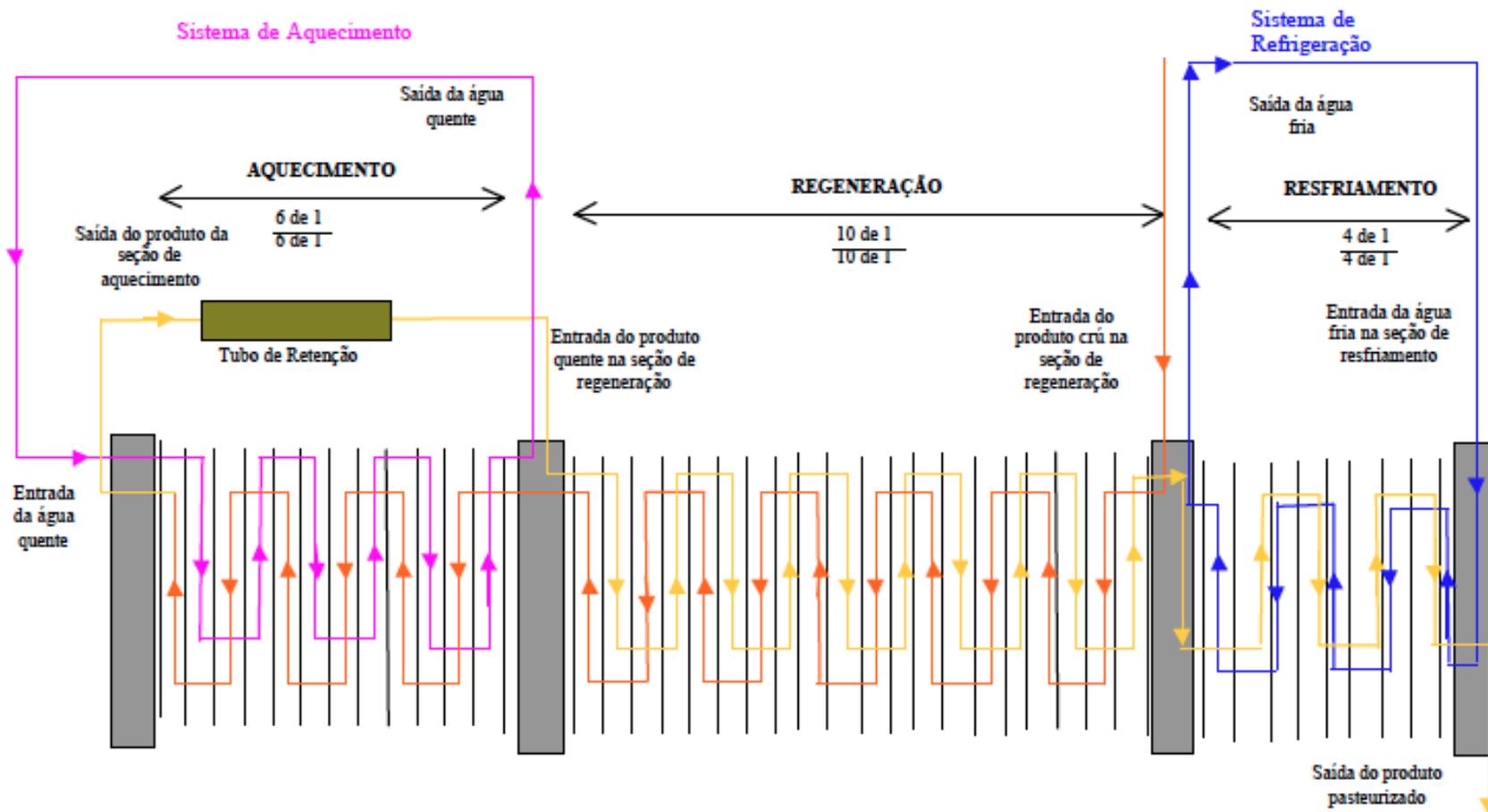


Figura 4.11: Arranjos das três seções de troca térmica do trocador de calor a placas utilizando nos experimentos

Durante os ensaios, o circuito de aquecimento foi mantido com uma bomba centrífuga e um banho aquecido com resistência elétrica de 1,5 kW ligada ao controlador de temperatura do equipamento, que mantinha a temperatura de saída do tubo de retenção a 85°C.



Figura 4.12: Controlador da temperatura de saída do tubo de retenção

O circuito de água gelada foi mantido com um gerador de água gelada FT-61 (Armfield, Reino Unido) com bomba centrífuga interna e temperatura mínima de operação de 4 °C. Em ambos os circuitos de utilidade utilizaremos água destilada a uma vazão de 1,0 L/min, ajustada regularmente.

Para o cálculo de letalidade, os volumes internos das seções são importantes, por estarem ligados ao tempo de residência médio ou tempo espacial.

- ✓ O volume interno do tubo de retenção é 75 mL (Gut, 2012).
- ✓ Os volumes dos trocadores de calor dependem da geometria do canal, do arranjo de passes e número de placas, correlações foram ajustadas para representar o aumento quase que proporcional dos parâmetros volumétricos do modelo de associação PRF+CSTR. De acordo com Gut (2012), temos:

$$V_{\text{plug}}(\text{mL}) = 0,0690 \cdot P^2 + 4,65 \cdot P \quad 15.$$

$$V_{\text{mix}}(\text{mL}) = -0,0262 \cdot P^2 + 2,16 \cdot P \quad 16.$$

$$V_{\text{ativo}} = V - V_{\text{morto}} = V_{\text{plug}} + V_{\text{mix}} \quad 17.$$

O volume interno das conexões de entrada e de saída do tubo de retenção também são importantes para a letalidade do processo, pois a temperatura é alta nestes trechos. A tabela abaixo apresenta os volumes internos destas duas conexões, baseados nas dimensões apresentadas.

CONEXÃO	V (ML)
Mangueira de entrada do tubo de retenção	34,0
Mangueira de saída do tubo de retenção	37,0

Tabela 4.7: Identificação e dimensões das conexões existentes na linha do produto do pasteurizador a placas FT-43A (Armfield, Reino Unido)

4.6.2. Processo Experimental

Para validar a distribuição de temperatura dada pelo modelo matemático de simulação para o processo de pasteurização HTST estudado, foi realizado um ensaio para obtenção das temperaturas no estado estacionário de operação do equipamento e os resultados foram comparados com aqueles preditos pelo modelo apresentado na seção 4.7. Retomando a Figura 4.16, que esquematiza o processo de pasteurização modelado, pode-se identificar os pontos correspondentes no equipamento estudado conforme Figura 4.13.

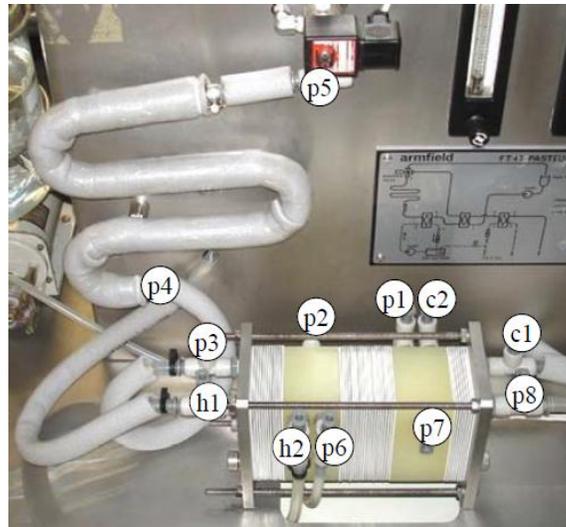


Figura 4.13: Pontos nos quais as temperaturas foram medidas

De início, os ensaios foram realizados usando água mineral como fluido produto, para limpar o equipamento. O set-point definido para a posição p5 foi de 85°C. Vazões de utilidades foram mantidas em 1,0 L/min. Os trocadores mantiveram a configuração padrão apresentada na seção 4.6.1. Em um segundo momento, trocamos o fluido produto para o suco de laranja do tipo Pêra e começamos a registrar as temperaturas a cada segundo por, no mínimo, um minuto, para determinação de média e desvio padrão do estado estacionário de operação.

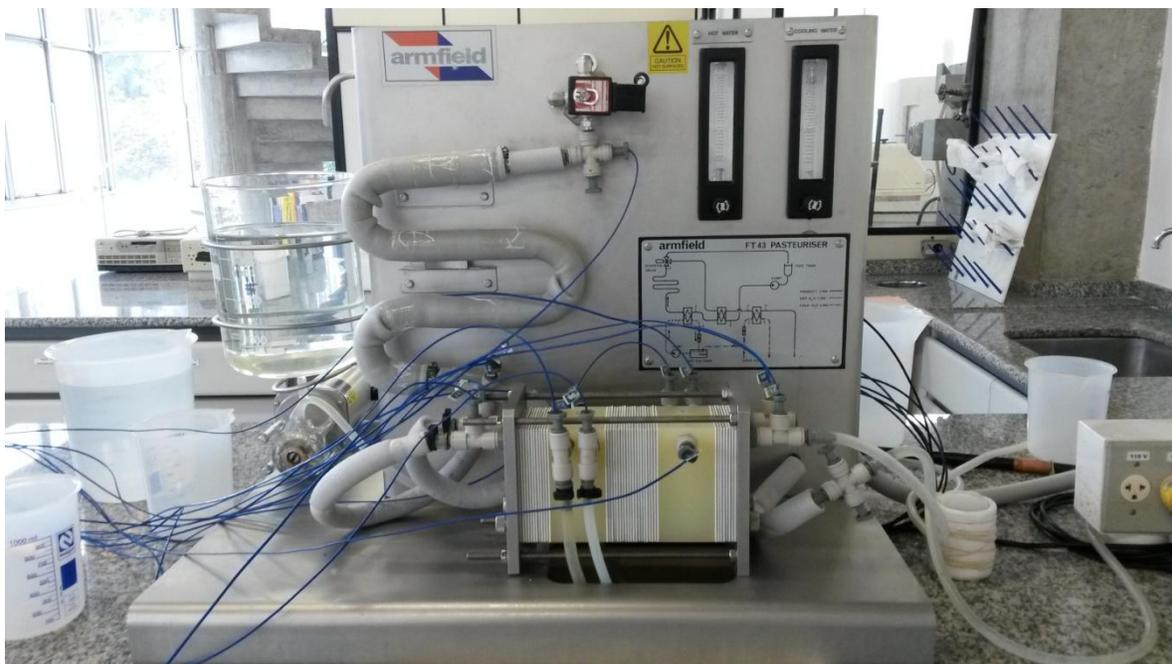


Figura 4.14: Equipamento utilizado com os termopares para a medição das temperaturas instalados

A modelagem matemática de troca térmica que será apresentada na seção 4.7.1 será aplicada para simulação do processo de modo a determinar a distribuição de temperatura do produto alimentício no percurso p2 -> p8. As características do equipamento descritas na seção 4.6.1 (dimensões, configuração, arranjo, volumes, ΔT_{tubo}) foram usadas como parâmetros do modelo. As propriedades termo-físicas da água e do suco foram calculadas nas temperaturas experimentais de entrada e de saída de cada trecho e valores médios foram adotados para a modelagem.

Para as propriedades da água usamos:

$$\rho \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 2,080 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 6,668 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,04675 \cdot T + 999,9$$

18.

0 ≤ T ≤ 90°C
(Schwier, 1992)

$$C_p \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 5,201 \cdot 10^{-7} \cdot T^4 - 2,153 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 4,176 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 2,617 \cdot T + 4227$$

19.

0 ≤ T ≤ 260°C
(Perry ET AL. 1997)

$$\mu \text{ [Pa. s]} = \frac{1}{\left\{ 21,482 \cdot \left[(T - 8,435) + (8078,4 + (T - 8,435)^2)^{\frac{1}{2}} \right] - 1200 \right\}}$$

20.

0 ≤ T ≤ 100°C
(Bennet e Myers, 1982)

$$k \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 0,5692 + \frac{T}{538} - \frac{T^2}{1,333 \cdot 10^5}$$

21.

0 ≤ T ≤ 90°C
(Schwier, 1992)

Para as propriedades do suco, fizemos uso das relações estudadas em *TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A.L. & YAMASHITA, F. Thermophysical Properties of Brazilian Orange Juice as Affected by Temperature and Water Content. Universidade Estadual Paulista e Universidade Estadual de Londrina, 1998.*, que varia com a temperatura e com a atividade da água no suco. São elas:

$$\rho \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 1428,5 - 454,9 \cdot X_w - 0,231 \cdot T \quad 22.$$

$$C_p \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 1424,34 + 2673,19 \cdot X_w + 2,446 \cdot T \quad 23.$$

$$k \left[\frac{\text{W}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right] = 0,0797 + 0,5238 \cdot X_w + 0,000580 \cdot T \quad 24.$$

Porém, para a viscosidade, não encontramos nenhum estudo propriamente do suco de laranja natural, uma vez que este se comporta como um fluido newtoniano. Entretanto, a partir das medidas de viscosidade em diferentes temperaturas apresentadas no trabalho *VANDRESEN, S. Caracterização Físico-Química e Comportamento Reológico de Sucos de Cenoura e Laranja e suas Misturas. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, 2007,* apresentadas na Tabela 4.8:, plotou-se um gráfico que foi aproximado por um polinômio de segundo grau que pode ser usado para sucos de laranja com características próximas às aquelas apresentadas na Tabela 4.9:

Temperatura (°C)	Viscosidade (Pa.s)
8	2,35E-03
15	2,03E-03
25	1,60E-03
35	1,19E-03
45	9,56E-04
55	7,42E-04
65	6,02E-04
75	5,06E-04
85	4,71E-04

Tabela 4.8: Variação da viscosidade com o tempo (Vandresen, 2007)

Correlação para a Viscosidade do Suco de Laranja

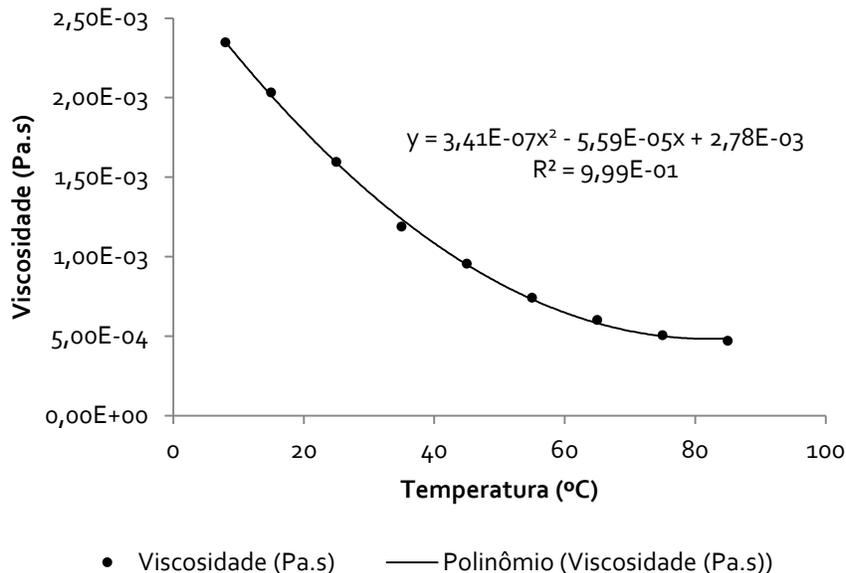


Figura 4.15: Aproximação polinomial da variação da viscosidade com a temperatura

PARÂMETROS	VALOR
pH	3,23 ± 0,01
Acidez Titulável (ácido málico/100g)	0,96 ± 0,01
Cinzas (%)	0,51 ± 0,01
Açúcares Redutores (g/100 mL)	4,53 ± 0,13
Açúcares Totais (g/100 mL)	9,22 ± 0,03
Sólidos solúveis (°Brix)	10,83 ± 0,06
Sólidos Totais (%)	11,68 ± 0,01
Densidade (g.cm-3)	1,037 ± 0,01
Pectato Cálcio (%)	0,23 ± 0,01
Proteínas (g/100 mL)	0,67 ± 0,02
Fibras Totais (%)	0,29 ± 0,04

Tabela 4.9: Características do suco de laranja para as quais a aproximação polinomial da variação da viscosidade com a temperatura é válida

Para sucos de laranja com características próximas às apresentadas na tabela acima, temos, portanto:

$$\mu [\text{Pa.s}] = 3,41 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 5,59 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,78 \cdot 10^{-3}$$

25.

$$00 \leq T \leq 85^\circ\text{C}$$

4.7. Modelagem matemática

Na Figura 4.16 está representado um esquema do processo de pasteurização considerado neste trabalho. O tratamento do suco de laranja será composto por três seções de troca térmica (aquecimento, regeneração (recuperação de calor do produto pasteurizado que deixa o tubo de retenção) e resfriamento). Entre cada uma destas etapas existem grades conectoras responsáveis pela homogeneização do fluido.

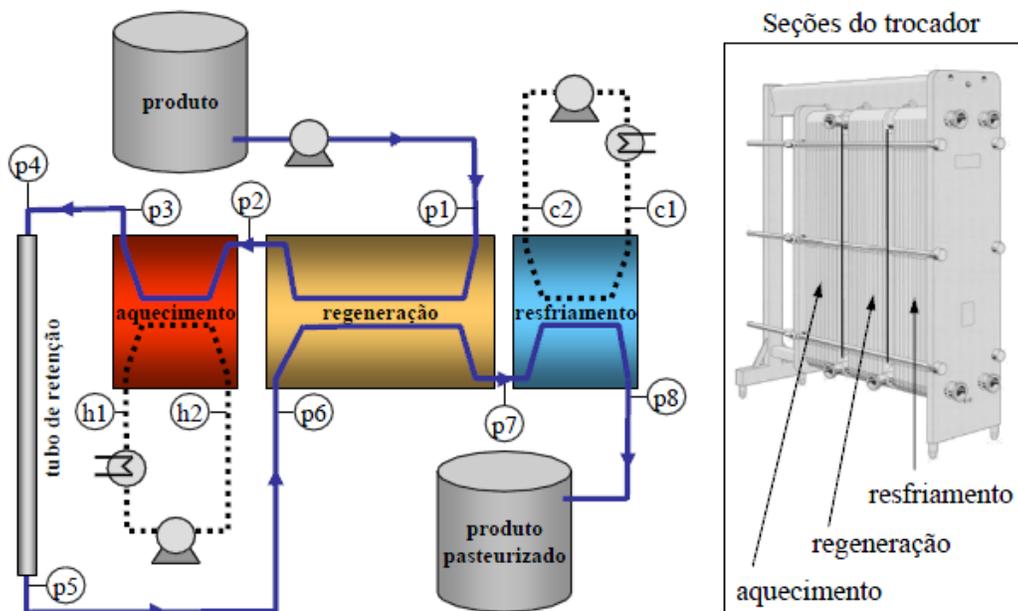


Figura 4.16: Esquema do processo de pasteurização adotado para o desenvolvimento da modelagem matemática (Gut e Pinto, 2009)

Visualizando a figura acima é possível entender melhor o trajeto do suco a ser tratado:

- ✓ p1 → p2: o produto é preaquecido na seção de regeneração;
- ✓ p2 → p3: seção de aquecimento do produto até a temperatura;

- ✓ $p_3 \rightarrow p_4$ e $p_5 \rightarrow p_6$: conexões tubulares de entrada e saída do tubo de retenção, respectivamente. Devem ser consideradas pois possuem altas temperaturas (Gut, 2012);
- ✓ $p_4 \rightarrow p_5$: tubo de retenção, que deve ter comprimento suficiente para que o tempo de residência proporcione o efeito letal desejado;
- ✓ $p_6 \rightarrow p_7$: o produto passa novamente pela seção de regeneração para recuperação de calor e início de resfriamento;
- ✓ $p_7 \rightarrow p_8$: o produto é resfriado na seção de resfriamento e sai do equipamento.

Para as utilidades, temos:

- ✓ $h_1 \rightarrow h_2$: caminho percorrido pelo fluido de aquecimento (usualmente, água quente pressurizada, aquecida diretamente ou indiretamente com vapor);
- ✓ $c_1 \rightarrow c_2$: caminho percorrido pelo fluido de resfriamento (geralmente, água gelada ou uma mistura de água e etileno glicol).

A temperatura de saída do tubo de retenção (ponto p_5) é monitorada por um controlador que altera a temperatura do fluido de aquecimento (ponto h_1) de modo a manter T_{p_5} na temperatura de processamento escolhida.

Para o modelo adotado, são consideradas as seguintes condições:

- ✓ Regime permanente;
- ✓ Escoamento pistonado (perfil chato de velocidade, sem dispersão axial);
- ✓ Queda de temperatura apenas no tubo de retenção por causa da troca de calor com o ambiente;
- ✓ Fluidos homogêneos, monofásicos e com propriedades termo-físicas avaliadas na temperatura média do trecho.

Na tese que serviu de base para este trabalho (GUT, J.A.W. *Modelagem matemática e validação experimental da pasteurização de alimentos líquidos em trocadores de calor a placas. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,*

2012) foram desenvolvidos três modelos matemáticos nos quais a influência de algumas hipóteses foi explorada.

- ✓ Modelo 1: variação linear de temperatura entre os pontos p_1 a p_8 . Trocadores de calor com eficiência térmica de arranjo puramente contracorrente;
- ✓ Modelo 2: semelhante ao Modelo 1, mas calculando a eficiência térmica dos trocadores com base no arranjo de passes;
- ✓ Modelo 3: semelhante ao Modelo 2, mas com variação não linear de temperatura dentro dos trocadores de calor.

Até a conclusão do presente relatório, não foi possível validar os modelos 2 e 3 para o suco de laranja. Trabalharemos, portanto, considerando apenas o modelo 1 e comentaremos a viabilidade de utilizá-lo para o processamento de suco de laranja.

As seções que seguem contém o desenvolvimento das modelagens referentes à transferência de calor, à distribuição de temperatura, ao escoamento, ao tempo de residência e à distribuição de letalidade. Todas desenvolvidas por *Gut (2012)*.

4.7.1. Modelagem da troca de calor

As equações abaixo resultam nas cargas térmicas das três seções do trocador (sendo regeneração, aquecimento e resfriamento representadas, respectivamente, pelos subscritos R , H e C) e levam em consideração considerando a variação de entalpia dos fluidos que entram e saem dos trocadores e a eficiência de troca térmica (*Gut e Pinto, 2009*). Nelas, temos:

- ✓ $CC = W.C_p$ (capacidade calorífica do fluido);
- ✓ $\varepsilon = q/q_{\max}$ (eficiência térmica do trocador de calor);
- ✓ q_{\max} (carga térmica máxima que pode ser atingida no trocador, considerando área infinita com máxima variação de temperatura pelo fluido com menor capacidade calorífica).

Para identificar o trecho a que cada variável se refere, foi feito uso de subscritos como p_{1-2} que é a capacidade calorífica do produto no trecho $p_1 \rightarrow p_2$.

$$\begin{aligned}
q_R &= CC_{p1-2} \cdot (T_{p2} - T_{p1}) = \\
&= CC_{p6-7} \cdot (T_{p6} - T_{p7}) =
\end{aligned}
\tag{26}$$

$$= \varepsilon_R \cdot \min(CC_{p1-2}; CC_{p6-7}) \cdot (T_{p6} - T_{p1})$$

$$\begin{aligned}
q_H &= CC_{p2-3} \cdot (T_{p2} - T_{p3}) = \\
&= CC_{h1-2} \cdot (T_{h1} - T_{h2}) =
\end{aligned}
\tag{27}$$

$$= \varepsilon_H \cdot \min(CC_{p2-3}, CC_{h1-2}) \cdot (T_{h1} - T_{p2})$$

$$\begin{aligned}
q_C &= CC_{p7-8} \cdot (T_{p7} - T_{p8}) = \\
&= CC_{c1-2} \cdot (T_{c1} - T_{c2}) =
\end{aligned}
\tag{28}$$

$$= \varepsilon_C \cdot \min(CC_{p7-8}, CC_{c1-2}) \cdot (T_{p7} - T_{c1})$$

Normalmente, as temperaturas conhecidas são as iniciais de cada fluido, sendo elas T_{p1} , T_{h1} , T_{c1} . Além disso, se conhece as capacidades caloríficas médias dos fluidos. Portanto, para resolver os sistemas de equações definido pelas equações acima e determinar as outras temperaturas, deve-se conhecer as eficiências térmicas das três seções de troca (ε_R , ε_H e ε_C), tornando possível e a queda de temperatura no tubo de retenção (ΔT_{tubo}) para que seja possível resolver as equações abaixo, que assumem conexões isotérmicas de entrada e saída do tubo de retenção.

$$T_{p4} = T_{p3} \tag{29}$$

$$T_{p5} = T_{p4} - \Delta T_{\text{tubo}} \tag{30}$$

$$T_{p6} = T_{p5} \tag{31}$$

A queda de temperatura que ocorre no tubo de retenção devido à troca térmica entre o produto e o ar ambiente foi considerada como sendo $\Delta T_{\text{tubo}} = 2 \text{ }^\circ\text{C}$, valor baseado no estudo de *Gut, 2012*.

A eficiência térmica de um trocador depende de seu arranjo de escoamento e a hipótese adotada pelo modelo estudado de que o arranjo é puramente contracorrente

simplifica sua determinação, que não costuma ser simples. Para o arranjo contracorrente (ϵ_{cc}) temos a equação (32.) abaixo que leva em consideração CC^* (razão entre as capacidades caloríficas mínima e máxima), equação (34.). Os subscritos $frio$ e $quente$ referem-se referem aos lados do trocador. Para outros arranjos de escoamento, $\epsilon < \epsilon_{cc}$. (Hewitt ET AL., 1994; Shah e Sekulik, 1998).

$$\text{SE } CC^* < 1, \quad \epsilon_{cc} = \frac{1 - \text{EXP}[-NTU \cdot (1 - CC^*)]}{1 - CC^* \cdot \text{EXP}[-NTU \cdot (1 - CC^*)]} \quad 32.$$

$$\text{SE } CC^* = 1 \quad \epsilon_{cc} = \frac{NTU}{(NTU + 1)} \quad 33.$$

$$CC^* = \frac{\min(CC_{quente}; CC_{frio})}{\max(CC_{quente}; CC_{frio})} \quad 34.$$

Onde NTU (número de unidades de transferência de calor) é uma variável adimensional avaliada pela seguinte relação:

$$NTU = \frac{U \cdot A}{\min(CC_{quente}; CC_{frio})} \quad 35.$$

No caso de um trocador de calor a placas, tem-se que:

$$A = (N_c - 1) \cdot A_{placa} \quad 36.$$

O coeficiente global de troca térmica pode ser calculado considerando uma associação em série de resistências térmicas, como vemos em:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{quente}} + \frac{1}{h_{frio}} + \frac{e_{placa}}{k_{placa}} + RF_{quente} + RF_{frio} \quad 37.$$

No caso do estudado neste relatório, a resistência da camada de incrustação, RF (fator de incrustação ou fouling factor) tanto do lado quente como do lado frio é considerado nulo. Fatores de incrustação típicos para trocadores de calor a placas são reportados por Marriott (1971), por que pode está limpa.

O coeficiente de convecção do fluido depende da velocidade do fluido no canal.

$$v = \frac{W}{(\rho \cdot N \cdot A_{\text{canal}})} \quad 38.$$

A equação (38.) acima assume distribuição uniforme do fluxo entre os canais que compõem um passe do trocador para o cálculo da velocidade média (v). A_{canal} é dado pela equação (39.), considerando as dimensões b (espessura) e w (largura).

$$A_{\text{canal}} = b \cdot w \quad 39.$$

As correlações empíricas entre os números adimensionais de Nusselt, Reynolds e Prandtl, definidos nas equações que seguem, são a forma mais comum de obtenção do coeficiente de convecção do fluido, porém, para trocadores de calor a placas, tais correlações são dependentes do tipo de corrugação da placa e do ângulo de inclinação nas ranhuras (*Raju e Bansal, 1983; Shah e Focke, 1988; Kakaç e Liu, 2002, Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003*).

$$\text{Nu} = \frac{h \cdot D_e}{k} \quad 40.$$

$$\text{Re} = \frac{D_e \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad 41.$$

$$\text{Pr} = \frac{C_p \cdot \mu}{k} \quad 42.$$

D_e é o diâmetro equivalente do canal do trocador apresentado na equação (43.).

$$D_e = \frac{4 \cdot b \cdot w}{2 \cdot (b + \Phi \cdot w)} \quad 43.$$

Em caso de fluidos não newtonianos do tipo lei de potência pode ser adotado o conceito de viscosidade generalizada apresentado por Carezzato ET AL.

O desempenho térmico do trocador de calor utilizado foi estudado por *Miura (2006)* que ajustou a equação (44.) apresentada abaixo como correlação para determinação do coeficiente de convecção nos canais do trocador para arranjo de passes em série ($N=1$). A correlação é válida para água com $120 \leq \text{Re} \leq 1950$.

$$Nu = 0,0263 \cdot Re^{0,867} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}$$

44.

Para que seja possível a resolução do sistema de equações que avalia as trocas térmicas e as Temperaturas dos pontos p_4 , p_5 e p_6 são necessárias as eficiências térmicas das três seções de troca térmica (ϵ_R , ϵ_H e ϵ_C). A hipótese de escoamento puramente contra corrente (Para que seja possível a resolução do sistema de equações que avalia as trocas térmicas e as Temperaturas dos pontos p_4 , p_5 e p_6 são necessárias as eficiências térmicas das três seções de troca térmica ($\epsilon = \epsilon_{cc}$) é viável para trocadores de calor a placas com:

- ✓ arranjo simétrico (mesmo número de passes e canais por passe nos dois lados do trocador)
- ✓ elevado número de canais por passe e entradas em lados opostos do pacote de placas com $\Phi = 3$ para número ímpar de passes ou $\Phi = 4$ para número par de passes. caso em que o fluxo é contracorrente na maioria dos canais do pacote de placas (*Pignotti e Tamborenea, 1988; Kandlikar e Shah, 1989; Gut et AL. 2004*).

Segundo *Gut e Pinto (2009)*, reordenando o sistema de equações mencionado, podemos obter as temperaturas nos diversos pontos do trajeto do produto alimentício (p_2 a p_8). Para a resolução do modelo apresentado por eles, considera-se que as temperaturas de alimentação T_{p1} , T_{h1} e T_{c1} sejam conhecidas. No nosso caso, especificamos a temperatura de processamento T_{p5} que é uma variável controlada, deixando livre a temperatura de alimentação do produto T_{p1} e, portanto, alteramos a sequência de resolução das equações, como vemos abaixo:

Dos pontos p_4 a p_1 , temos:

$$T_{p4} = T_{p5} + \Delta T_{\text{tubo}} \quad 45.$$

$$T_{p3} = T_{p4} \quad 46.$$

$$T_{p2} = \frac{(T_{p3} - \omega_H \cdot T_{h1})}{(1 - \omega_H)} \quad 47.$$

$$T_{p1} = \frac{[T_{p2} \cdot (1 - \omega_R \cdot (1 - \omega_H)) - \omega_R \cdot (\omega_H \cdot T_{h1} - \Delta T_{\text{tubo}})]}{1 - \omega_{R1}} \quad 48.$$

Dos pontos p5 a p8, temos:

$$T_{p6} = T_{p5} \quad 49.$$

$$T_{p7} = \omega_{R2} \cdot T_{p1} + (1 - \omega_{R2}) \cdot T_{p6} \quad 50.$$

$$T_{p8} = \omega_C \cdot T_{c1} + (1 - \omega_C) \cdot T_{p7} \quad 51.$$

Para as variáveis auxiliares ω , temos:

$$\omega_{R1} = \varepsilon_R \cdot \frac{\min(CC_{p1-2}; CC_{p6-7})}{CC_{p1-2}} \quad 52.$$

$$\omega_{R2} = \varepsilon_R \cdot \frac{\min(CC_{p1-2}; CC_{p6-7})}{CC_{p6-7}} \quad 53.$$

$$\omega_H = \varepsilon_H \cdot \frac{\min(CC_{h1-2}; CC_{p2-3})}{CC_{p2-3}} \quad 54.$$

$$\omega_C = \varepsilon_C \cdot \frac{\min(CC_{c1-2}; CC_{p7-8})}{CC_{p7-8}} \quad 55.$$

Para a resolução dos modelos matemáticos, as temperaturas de alimentação T_{p5} , T_{h1} e T_{c1} foram especificadas de acordo com valores experimentais. Adotou-se $\Delta T_{\text{tubo}} = 2$ °C. O modelo foi implementado e resolvido usando o software Excel (Microsoft, EUA), pois envolver apenas equações algébricas.

4.7.2. Distribuição de tempo de residência

Para a avaliação de processos térmicos contínuos de alimentos líquidos, o conhecimento da distribuição do tempo de residência (DTR) no processo é tão importante quanto o conhecimento da distribuição de temperatura, especialmente na

etapa de retenção (Rao e Loncin, 1974b; Torres et al., 1998; Ibarrola et al., 2002, Gut et al., 2005).

Torres e Oliveira (1998a, 1998b) e Torres et al.(1998) apresentam um extensa revisão sobre a análise de DTR no processamento de alimentos líquidos e destacam a sua importância por AA otimização de processos. A otimização não pode ser alcançada apenas escolhendo o par temperatura/tempo mais adequado, mas também pelo controle das características do escoamento no tubo de retenção.

O tempo médio de residência experimental pode diferir do tempo médio de residência teórico, denominado tempo espacial τ e definido na equação (56.).

$$\tau = V/Q \quad 56.$$

Devido à formação de zonas de estagnação ou de recirculação dentro do equipamento, o seu volume “útil” para escoamento torna-se inferior ao volume interno, resultado em $t_m < \tau$. Desta forma, define-se o volume ativo do equipamento através das equações abaixo (Gut, 2012):

$$t_m = \frac{V_{ativo}}{Q} \quad 57.$$

$$V_{ativo} = V_{plug} + V_{mix} \quad 58.$$

Para as conexões de entrada e saída do tubo de retenção, utiliza-se os volumes apresentados na Tabela 4.7.

Para o tubo de retenção, Gut (2012) aproximou a seguinte equação:

$$t_m = \frac{65.3}{Q} \quad 59.$$

Para o modelo considera-se que a temperatura do produto varia linearmente de um ponto a outro ao longo do tempo de residência. Pontos adicionais podem ser adicionados ao trajeto do produto para contemplar outras conexões.

4.7.3. Modelagem do escoamento

A combinação da distribuição de temperatura com os valores dos tempos de residência em cada trecho do processo fornece o histórico de temperatura média $T(t)$ do produto no processo de pasteurização (*Gut, 2012*)

4.7.4. Modelagem da Letalidade

Tendo as distribuições de temperatura e de tempo de residência ao longo do percurso do produto alimentício podemos determinar a chamada letalidade integrada, no nosso caso, sobre a enzima Pectinesterase.

Geralmente a cinética de degradação térmica no processamento de alimentos é expressa pela cinética de 1ª ordem com parâmetros cinéticos D_{ref} e z válidos para determinada faixa de temperatura e condições de processamento. O parâmetro D_{ref} representa o tempo na temperatura de referência para ter uma redução de 90% na concentração do atributo, enquanto que z representa o aumento de temperatura necessário para ter uma redução de 90% no valor de D_T , intervalo de tempo necessário para ter uma redução de 90% (uma década logarítmica ou redução decimal) sobre a concentração de um atributo. (*Toledo, 2007*).

Um histórico de temperatura não isotérmico, como é o nosso caso neste estudo, pode ser aproximado por uma sequência de processos isotérmicos de duração infinitesimal dt . Cada um destes processos provoca uma alteração no atributo que é equivalente a de um processo isotérmico realizado na temperatura de referência e com duração $d F_{ref}$.

Segundo *Gut (2012)*, temos, para a letalidade:

$$Lt(t) = \text{alog} \left[\frac{T(t) - T_{ref}}{z} \right] \quad 60.$$

A integração de $d F_{ref}$ no tempo de processamento fornece F_{ref} (letalidade integrada), que representa o tempo de processo isotérmico que é equivalente ao processo não isotérmico para o impacto sobre o atributo avaliado.

$$F_{\text{ref}} = \int_0^t dF_{\text{ref}} = \int_0^t Lt. dt = \int_0^t \text{alog} \left[\frac{T(t) - T_{\text{ref}}}{z} \right] . dt \quad 61.$$

Através da integração numérica da função letalidade, calculada ao longo do histórico de temperatura (*Toledo, 2007*) e considerando o perfil de temperatura linear, é possível resolver analiticamente a equação (61.), acima, a partir das equações abaixo (*Gut e Pinto, 2009*). O valor de F_{ref} do processo é obtido pelo somatório de F_{ref} dos trechos individuais do histórico de temperatura.

$$T(t) = T_{\text{ent}} + \frac{(T_{\text{sai}} - T_{\text{ent}}) \cdot t}{t_m} \quad 62.$$

$$F_{\text{ref}} = \frac{z \cdot t_m \cdot \left\{ \text{alog} \left[\frac{T_{\text{sai}} - T_{\text{ref}}}{z} \right] - \text{alog} \left[\frac{(T_{\text{ent}} - T_{\text{ref}})}{z} \right] \right\}}{[(T_{\text{sai}} - T_{\text{ent}}) \cdot \ln(10)]} \quad 63.$$

E, em caso de $T_{\text{ent}} = T_{\text{sai}}$, temos:

$$F_{\text{ref}} = \text{alog} \left[\frac{(T(t) - T_{\text{ref}})}{z} \right] t \quad 64.$$

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização do suco

Tanto o suco que foi pasteurizado em batelada, quanto o suco que foi pasteurizado no trocador de calor a placas foram caracterizados conforme os métodos indicados na seção 4.7. Dessa forma, podemos especificar melhor quais condições são abrangidas pelo nosso estudo. Os resultados são apresentados a seguir.

5.1.1. Suco antes do processamento em batelada

5.1.1.1. *pH*

AMOSTRA	1	2
pH inicial	3,539	3,556
Média	3,5475	
Variância	7,22.10 ⁻⁵	
Desvio	0,85 %	

Tabela 5.1 : Caracterização do suco em batelada - pH

5.1.1.2. *Acidez titulável*

AMOSTRA	1	2
V (mL)	11,809	12,059
Acidez	0,50385	0,51452
Média	0,50918	
Variância	2,84.10 ⁻⁵	
Desvio	0,53%	

Tabela 5.2 : Caracterização do suco em batelada - Acidez titulável

5.1.1.3. *°Brix*

AMOSTRA	1	2
°Brix	7,8	7,8
Temperatura (°C)	17,6	
Correção em temperatura	-0,15046084	
Acidez titulável média	0,50918	
Correção em acidez	0,023685589	

°Brix corrigido	7,67
Média	7,67
Variância	0
Desvio	0

Tabela 5.3 : Caracterização do suco em batelada - °Brix

5.1.1.4. *Sólidos totais*

AMOSTRA	1	2
Massa capsula (g)	30,5421	31,2986
Massa amostra (g)	4,8663	4,9345
Massa capsula + béquer (g)	35,4084	36,2331
Tempo de secagem (h)	15	
Sólidos totais	8,07 %	8,16 %
Média	8,12 %	
Variância	2,07.10 ⁻⁷	
Desvio	0,05 %	

Tabela 5.4 : Caracterização do suco em batelada - Sólidos totais

5.1.1.5. *Teor de polpa*

AMOSTRA	1	2
Volume inicial (mL)	15	15
Volume de polpa depois da centrifugação (mL)	1,5	1,5
% de polpa	10 %	10 %
Média	10 %	
Variância	0	
Desvio	0 %	

Tabela 5.5 : Caracterização do suco em batelada - Teor de polpa

5.1.2. Suco antes do processamento contínuo

5.1.2.1. *pH*

AMOSTRA	1	2
pH inicial	3,744	3,664
Média	3,704	

Variância	1,60.10 ⁻³
Desvio	4 %

Tabela 5.6 : Caracterização do suco em contínuo - pH

5.1.2.2. *Acidez titulável*

AMOSTRA	1	2
V (mL)	13,6	13,5
Acidez	0,58027	0,57600
Média	0,57813	
Variância	4,55.10 ⁻⁶	
Desvio	0,21%	

Tabela 5.7 : Caracterização do suco em contínuo - Acidez titulável

5.1.2.3. *°Brix*

AMOSTRA	1	2
°Brix	9,5	9,5
Temperatura (°C)	24	
Correção em temperatura	-0,282446773	
Acidez titulável média	0,57813	
Correção em acidez	0,024983177	
°Brix corrigido	9,81	
Média	9,81	
Variância	0	
Desvio	0	

Tabela 5.8 : Caracterização do suco em contínuo - °Brix

5.1.2.4. *Sólidos totais*

AMOSTRA	1	2
Massa capsula (g)	30,5422	31,9412
Massa amostra (g)	5,25649	5,2304
Massa capsula + béquer (g)	35,8065	37,1684
Tempo de secagem (h)	20	
Sólidos totais	10,20 %	10,23 %

Média	10,21 %
Variância	$2,11.10^{-8}$
Desvio	0,01 %

Tabela 5.9 : Caracterização do suco em contínuo - Sólidos totais

5.1.2.5. Teor de polpa

AMOSTRA	1	2
Volume inicial (mL)	15	15
Volume de polpa depois da centrifugação (mL)	2,25	2,10
% de polpa	15 %	14 %
Média	14,5 %	
Variância	$2,50.10^{-5}$	
Desvio	0,50 %	

Tabela 5.10 : Caracterização do suco em contínuo - Teor de polpa

5.2. Pasteurização em Batelada

5.2.1. Calibração de Termopares

As temperaturas obtidas pelos termopares e pelo termômetro ASTM estão apresentadas na Tabela 5.11 : Calibração do termômetros - Temperaturas escolhidas.

$T_{real} (°C)$	$T_1 (°C)$	$T_2 (°C)$
$1,3 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
$24,5 \pm 0,1$	$24,3 \pm 0,1$	$24,4 \pm 0,1$
$51,3 \pm 0,1$	$50,1 \pm 0,1$	$50,2 \pm 0,1$
$61,3 \pm 0,1$	$60,2 \pm 0,1$	$60,5 \pm 0,1$
$71,6 \pm 0,1$	$70,1 \pm 0,1$	$70,5 \pm 0,1$
$77,4 \pm 0,1$	$75,6 \pm 0,1$	$75,9 \pm 0,1$
$82,0 \pm 0,1$	$81,6 \pm 0,1$	$81,6 \pm 0,1$
$85,6 \pm 0,1$	$86,8 \pm 0,1$	$87,3 \pm 0,1$
$89,8 \pm 0,1$	$91,4 \pm 0,1$	$91,7 \pm 0,1$

Tabela 5.11 : Calibração do termômetros - Temperaturas escolhidas

Usando esses dados é possível traçar a curva de temperatura real em função da temperatura indicada pelo termômetro. Fazendo uma aproximação linear de tais curvas,

é possível obter as equações de calibração para cada um dos termômetros. A região de trabalho é destacada na Figura 5.1: Estudo térmico do equipamento - Modelo de trocas de calor no equipamento vs o tempo, abaixo.

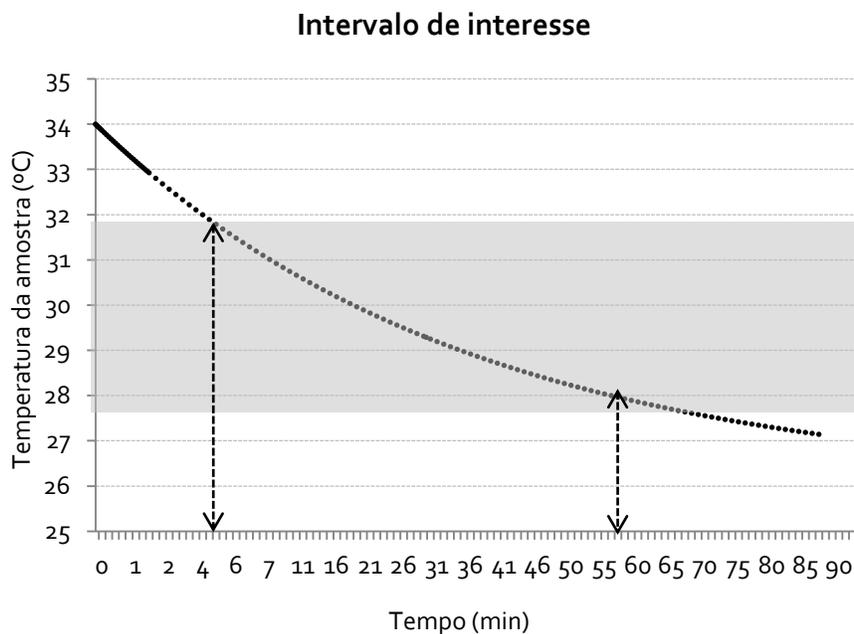


Figura 5.1: Estudo térmico do equipamento - Modelo de trocas de calor no equipamento vs o tempo

As equações de calibração obtidas que serão utilizadas para corrigir as temperaturas medidas foram:

$$T_{real} = 1,001 \times T_1 - 0,1252 \quad 65.$$

$$T_{real} = 1,005 \times T_2 - 3,749 \times 10^{-2} \quad 66.$$

5.3. Medição da Atividade da Enzima

5.3.1. Estudo térmico do reator

Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.12 : Estudo térmico do equipamento - Medição das perdas de calor $T=f(t)$ e plotados na Figura 5.2: Estudo térmico do equipamento - Gráfico da evolução da temperatura versus o tempo na condições da experiência. Com este gráfico podemos ver que, no início, as trocas de calor entre o equipamento e o ambiente são altas, quando a diferença de temperatura entre o

ambiente e o equipamento também é considerável. Este comportamento é consistente com a teoria de trocas de calor, uma vez que o motor da troca de calor é o delta de temperatura ΔT , quanto maior a diferença de temperatura, mais significativa a troca de calor.

TEMPO	TEMPERATURA	TEMPO	TEMPERATURA	TEMPO	TEMPERATURA	TEMPO	TEMPERATURA
s	°C	s	°C	s	°C	s	°C
0	66,0 ± 0,1	180	64,5 ± 0,1	420	62,0 ± 0,1	1320	55,0 ± 0,1
10	66,0 ± 0,1	200	64,2 ± 0,1	440	61,9 ± 0,1	1440	54,0 ± 0,1
20	66,0 ± 0,1	220	64,0 ± 0,1	460	61,7 ± 0,1	1560	53,0 ± 0,1
30	66,0 ± 0,1	240	64,0 ± 0,1	480	61,5 ± 0,1	1680	52,5 ± 0,1
40	66,0 ± 0,1	260	63,8 ± 0,1	540	61,0 ± 0,1	1800	51,5 ± 0,1
50	66,0 ± 0,1	280	63,5 ± 0,1	600	60,5 ± 0,1	1920	51,0 ± 0,1
60	66,0 ± 0,1	300	63,2 ± 0,1	660	60,0 ± 0,1	2040	50,0 ± 0,1
80	65,9 ± 0,1	320	63,0 ± 0,1	780	58,9 ± 0,1	2280	49,0 ± 0,1
100	65,5 ± 0,1	340	63,0 ± 0,1	840	58,0 ± 0,1	2400	48,7 ± 0,1
120	65,2 ± 0,1	360	62,8 ± 0,1	960	57,0 ± 0,1	2760	47,0 ± 0,1
140	65,0 ± 0,1	380	62,5 ± 0,1	1080	56,2 ± 0,1	2963	46,0 ± 0,1
160	65,0 ± 0,1	400	62,2 ± 0,1	1200	55,5 ± 0,1	-	-

Tabela 5.12 : Estudo térmico do equipamento - Medição das perdas de calor $T=f(t)$

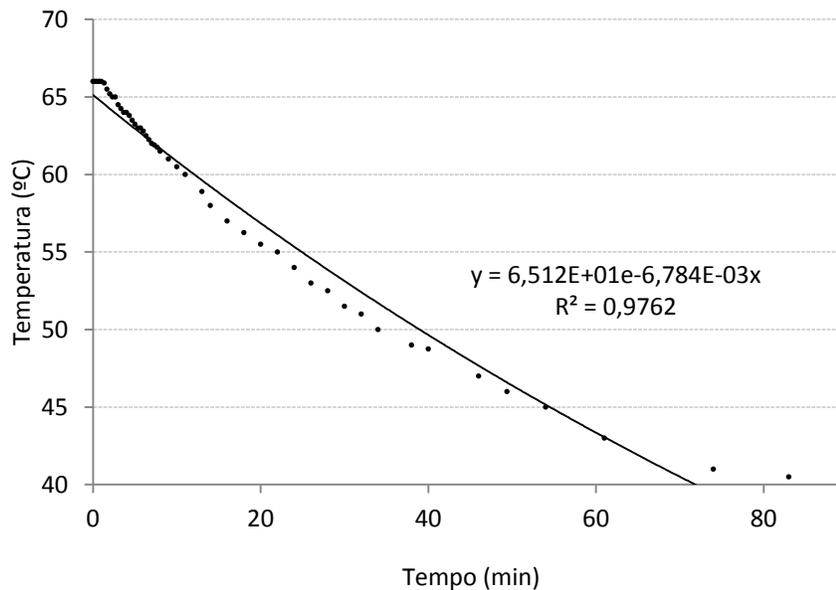


Figura 5.2: Estudo térmico do equipamento - Gráfico da evolução da temperatura versus o tempo na condições da experiência

Traçando o gráfico de $\ln\left(\frac{T-T_{amb}}{T_i-T_{amb}}\right)$ em função do tempo para ambos os casos obtemos o gráfico apresentado na Figura 5.3 : Estudo do equipamento - Logaritmo em função do tempo e aproximação por uma reta, a seguir.

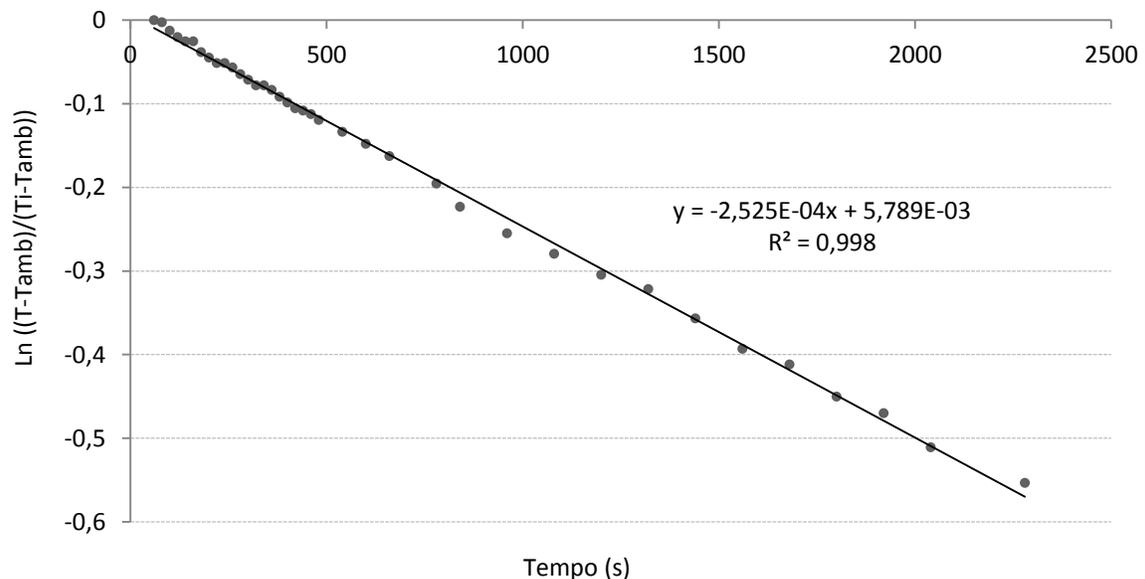


Figura 5.3 : Estudo do equipamento - Logaritmo em função do tempo e aproximação por uma reta

O gráfico foi aproximado por uma reta nos fornecendo o coeficiente angular que, neste caso, é a nossa constante K, também chamada de “Constante de inércia do equipamento”.

$$K = 2,525 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Com o valor de K é possível modelar as perdas de calor entre o equipamento e o meio ambiente. Considerando-se que durante toda a duração das experiências a temperatura do ambiente fica entre 24°C e 28°C, modela-se a evolução da temperatura com o tempo, plotando no gráfico da Figura 5.1: Estudo térmico do equipamento - Modelo de trocas de calor no equipamento vs o tempo.

Conforme o método experimental (*Technical Bulletin, Rouse & Atkins, 1955*), o ideal seria permanecer em torno de 30 ° C por 30 min. Podemos considerar que um intervalo de 30°C ± 2°C é aceitável, seguindo nosso modelo, o equipamento pode ficar 56-4= 52min.

5.3.2. Titulação

5.3.2.1. *Ajuste do pH*

Foi anotado o pH em função do volume de NaOH adicionado e traçadas as curvas. O gráfico da Figura 5.4 : Medição da atividade - Variação do pH com o volume de NaOH adicionado evidencia bem este fenômeno. Tal experiência foi repetida diversas vezes para garantir que todas as vezes teriam o mesmo comportamento, entretanto, não é relevante adicionar todas as curvas feitas aqui.

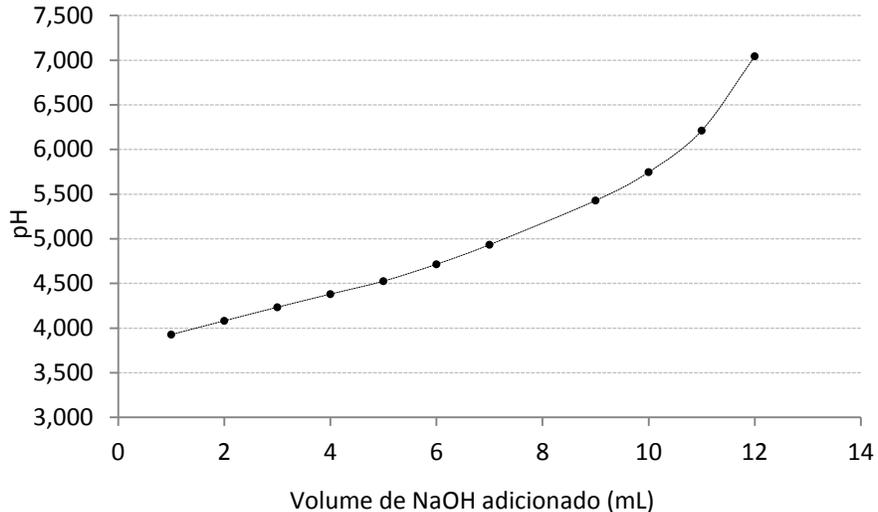


Figura 5.4 : Medição da atividade - Variação do pH com o volume de NaOH adicionado

Foi observado que essa etapa é determinante para a análise da atividade, uma pequena diferença representa variações consideráveis nos resultados observados para atividade entre duas amostra de um mesmo sumo de laranja. Tal fato pode ser visto através da análise dos resultados do suco não processado da Tabela 0.1 : Medição da atividade - resultados suco não processado do APÊNDICE I. Para a mesma amostra, chegamos ao pH 7,105 no máximo e no 7,002 no mínimo e para estes valores obtivemos uma atividade de 11,22 e 17,35, o que, para nossa população representa um desvio de 2,51, que é considerando grande para nossa análise.

Para resolver esse problema, chegava-se o mais perto possível do pH 7,000 com a solução de hidróxido de sódio a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, e depois se utilizava a solução de hidróxido de sódio a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com uma pequena conta-gotas, para fazer um ajuste mais fino. *Rem: Smogyi & Romani (1964)* mostraram que o pH ótimo para a Pectinesterase cítrica é 7,5.

5.3.2.2. *Pectina em Treinamento*

Os resultados do experimento são apresentados nas tabelas presentes no APÊNDICE I. As medidas foram feitas em triplicata com suco natural, o suco pasteurizado 55 a 90°C , o suco pasteurizado gos a 90°C e o suco fervendo.

5.4. Modelo Cinético

5.4.1. Atividade de cada amostra

Os resultados do experimento em batelada são apresentados nas tabelas presentes nos APÊNDICE II e, para o experimento contínuo, os resultados estão APÊNDICE III.

A Tabela 5.13: a seguir compila todas as atividades calculadas, além da atividade residual calculada para cada uma das amostras.

t (s)	T (°C)	V (ml)		(PE.u.)g (mol/ mol.min)		(PE.u.g)/(PE.u.)go		(PE.u.g)/(PE.u.)go média
água destilada		0,1580	0,2500	0,6583	1,0417	-	-	-
não processado		4,0160	3,9940	16,7333	16,6417	1,0000	1,0000	1,0000
0	72,00	4,0160	3,9940	16,7333	16,6417	1,0000	1,0000	1,0000
5	72,00	0,3970	0,3530	1,6542	1,4708	0,0989	0,0884	0,0936
10	72,00	0,4990	0,3740	2,0792	1,5583	0,1243	0,0936	0,1089
15	72,00	0,4820	0,4050	2,0083	1,6875	0,1200	0,1014	0,1107
20	72,00	0,3430	0,2940	1,4292	1,2250	0,0854	0,0736	0,0795
30	72,00	0,3440	0,3060	1,4333	1,2750	0,0857	0,0766	0,0811
60	72,00	0,3420	0,3320	1,4250	1,3833	0,0852	0,0831	0,0841
0	80,00	4,0160	3,9940	16,7333	16,6417	1,0000	1,0000	1,0000
5	80,00	0,3180	0,2920	1,3250	1,2167	0,0792	0,0731	0,0761
10	80,00	0,3300	0,3120	1,3750	1,3000	0,0822	0,0781	0,0801
15	80,00	0,2930	0,3160	1,2208	1,3167	0,0730	0,0791	0,0760
20	80,00	0,2400	0,2650	1,0000	1,1042	0,0598	0,0663	0,0631
30	80,00	0,2460	0,2580	1,0250	1,0750	0,0613	0,0646	0,0629
60	80,00	0,3020	0,2820	1,2583	1,1750	0,0752	0,0706	0,0729
0	90,00	4,0160	3,9940	16,7333	16,6417	1,0000	1,0000	1,0000
5	90,00	0,0600	0,0650	0,2500	0,2708	0,0149	0,0163	0,0156
10	90,00	0,0650	0,0340	0,2708	0,1417	0,0162	0,0085	0,0123
15	90,00	0,0770	0,0900	0,3208	0,3750	0,0192	0,0225	0,0209
20	90,00	0,0570	0,0670	0,2375	0,2792	0,0142	0,0168	0,0155
30	90,00	0,1140	0,1170	0,4750	0,4875	0,0284	0,0293	0,0288

60	90,00	0,0790	0,0670	0,3292	0,2792	0,0197	0,0168	0,0182
----	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Tabela 5.13: Resumo das medidas de atividade para amostras pasteurizadas em batelada

t (s)	T (°C)	V (ml)		(PE.u.)g (mol/ mol.min)		(PE.u.g)/(PE.u.)go		(PE.u.g)/(PE.u.)go média
não processado		5,6550	6,4000	23,5625	26,6667	1,4081	1,6024	1,5053
processado		0,1180	0,0780	0,4917	0,3250	0,0294	0,0195	0,0245

Tabela 5.14: Resumo das medidas de atividade para amostras pasteurizadas no processo contínuo

A partir dos dados fornecidos na Tabela 5.13, torna-se possível plotar o gráfico apresentado na Figura 5.5, que segue.

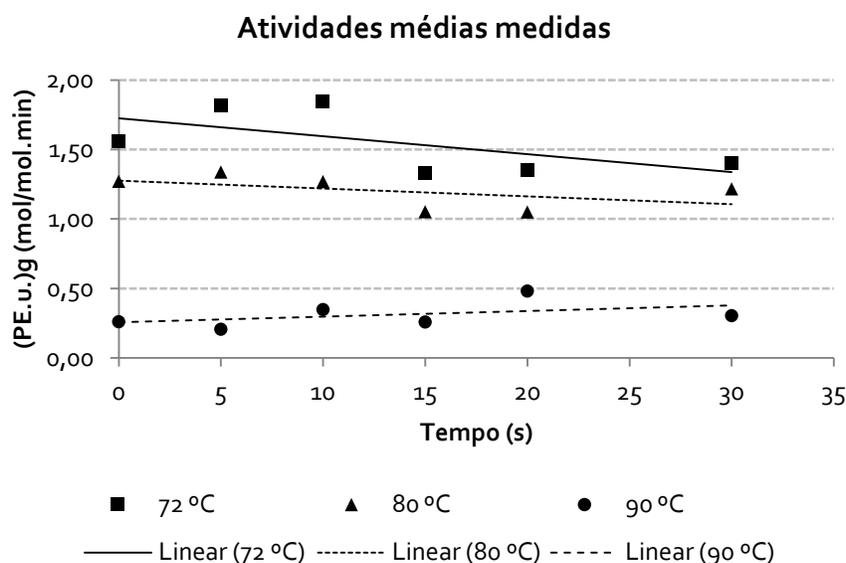


Figura 5.5: Atividade medida para diferentes temperaturas e tempos de processo

A partir do gráfico acima, nota-se que obtivemos resultados coerentes, para temperaturas mais quentes, a queda na atividade da enzima Pectinesterase observada foi maior. Além disso, nota-se, traçando uma linha de tendência para cada temperatura, que quanto maior o tempo de processo, menor a atividade. O que também é coerente com a teoria. Percebe-se que o coeficiente angular de cada reta diminui com o aumento da temperatura visto que, a 90 °C, por exemplo, a alta temperatura por si só é suficiente para eliminar a Pectinesterase presente.

É importante lembrar que, embora tenhamos interesse na queda de atividade da Pectinesterase, não é aconselhável aumentar ao máximo a temperatura, pois tal ação

pode interferir também em características do suco que são interessantes para o consumo e, portanto, deve ser preservadas. Por isso, o ideal é um estudo que resulte na determinação de um par de temperaturas e tempo de residência que não afete muito as características sensoriais do produto. Tal estudo deve levar em consideração não apenas a Pectinesterase, como também outros componentes, como a Vitamina C.

5.4.2. Redução decimal (D z)

A enzima Pectinesterase está presente no suco de laranja por representantes termorresistentes e termolábeis. Portanto, o estudo da cinética realizado levou em consideração estes dois tipos.

Assim, a queda na atividade enzimática pôde ser aproximada pelo modelo apresentado na equação (6.).

Para encontrar os parâmetros D_{ref1} , D_{ref2} , z_1 , z_2 e α (fração de enzimas termoresistentes) foi feita uma comparação entre os parâmetros calculados e os parâmetros experimentais. De modo a reduzir a soma do erro quadrático do conjunto de dados. Para tal foi utilizado o Solver do software Excel (Microsoft, EUA). Entretanto, como são muitos parâmetros para serem conciliados ao mesmo tempo, antes da aplicação do Suplemento, foi feita uma análise de como cada parâmetro poderia interferir nos resultados. A partir daí, aplicou-se o Solver para cada parâmetro individualmente e, num último momento, o aplicamos para todos eles simultaneamente, chegando aos valores apresentados na Tabela 5.15:.

PARÂMETRO	VALOR
α	0,9198
D_{ref1} (s)	5,0942
D_{ref2} (s)	184,8379
z_1 (°C)	23,4935
z_2 (°C)	7,8790
T_{ref} (°C)	85,00

Tabela 5.15: Parâmetros utilizados para a aproximação do modelo cinético

$$AER = 0,9198 \cdot \text{alog} \left(- \int_0^t \frac{\text{alog} \left(\frac{T(t) - 85}{23,4935} \right) dt}{5,0942} \right) + 0,0802 \cdot \text{alog} \left(- \int_0^t \frac{\text{alog} \left(\frac{T(t) - 85}{7,8790} \right) dt}{184,8379} \right) \quad 67.$$

Comparação entre dados experimentais e calculados

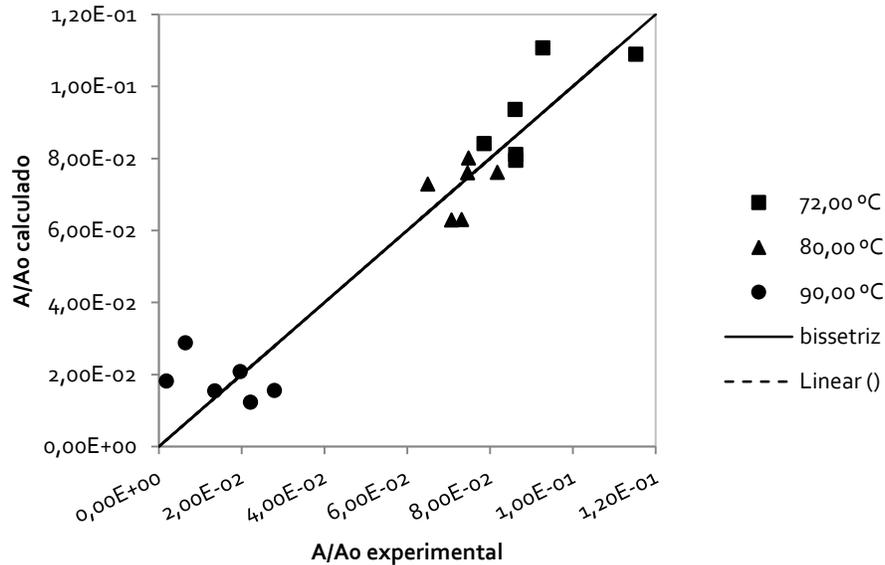


Figura 5.6: Gráfico de paridade dos valores experimentais e calculados

A Figura 5.6: mostra a relação entre os valores experimentais e os valores calculados. Quanto mais próximos da bisettriz, mais eficiente o modelo utilizado. Nota-se, portanto, que o modelo a que chegamos é satisfatório para aproximar o comportamento da atividade da enzima estudada, com relação à temperatura e ao tempo de residência.

5.5. Pasteurização Contínua

5.5.1. Tempos médios de residência

TRECHO		tm (S)
p1 → p2	Regeneração, lado frio	13,36
p2 → p3	Aquecimento, lado frio	7,62
p3 → p4	Conexão 1	6,10
p4 → p5	Tubo de retenção	8,30
p5 → p6	Conexão 2	6,70
p6 → p7	Regeneração, lado quente	13,36

p7 → p8	Resfriamento, lado quente	4,95
Total		60,38

Tabela 5.16: Distribuição dos tempos de residência utilizada para os cálculos

5.6. Modelagem matemática

5.6.1. Determinação da distribuição de temperatura e validação do modelo

O ensaio realizado tornou viável a determinação da distribuição de temperatura nas condições de processamento HTST do equipamento. A Tabela 5.17 mostra a distribuição experimental de temperaturas do equipamento durante 20 minutos de estado estacionário, além da distribuição de temperaturas obtida com o modelo e o desvio absoluto entre elas. Percebe-se que o maior desvio encontrado foi de 7.11 °C no ponto de entrada do suco a ser processado.

	EXPERIMENTAL (°C)	MODELO (°C)	DESVIO ABSOLUTO (°C)
T_{p1}	18,26	11,15	7,11
T_{p2}	67,94	62,14	5,79
T_{p3}	86,39	88,48	2,09
T_{p4}	87,28	88,48	1,20
T_{p5}^*	86,48	86,48	-
T_{p6}	83,69	86,48	2,79
T_{p7}	35,18	35,81	0,63
T_{p8}	16,61	19,23	2,63
T_{h1}^*	93,30	93,30	-
T_{h2}	83,74	84,07	0,33
T_{c1}^*	2,97	2,97	-
T_{c2}	8,61	8,38	0,23

Tabela 5.17: Comparação entre temperatura experimental e a temperatura calculada

Sendo os valores sinalizados com * aqueles que são especificados.

A Tabela 5.18, por sua vez, compara a perda de calor experimental, ou seja, o desvio entre o calor retirado do lado quente e o calor recebido pelo lado frio calculadas com os valores reais. Nota-se que o maior desvio ocorre na seção de aquecimento. O

baixo desvio da seção de regeneração pode ser atribuído ao isolamento deste trocador, feito pelas grades conectoras.

SEÇÃO	VARIÁVEL	CALOR (W)	DESVIO (%)
Aquecimento	q_{Hfrio}	432	32
	$q_{Hquente}$	638	
Regeneração	q_{Rfrio}	1147	2
	$q_{Rquente}$	1127	
Resfriamento	q_{Cfrio}	396	7
	$q_{Cquente}$	426	

Tabela 5.18: Verificação da conservação de energia e seus desvios

A Tabela 5.19 mostra a comparação entre o calor trocado calculado com os dados experimentais e aquele calculado com as temperaturas obtidas pelo modelo. O desvio observado é menor do que o que aparece na Tabela 5.18, evidenciando um erro inferior ao dos balanços de energia dos trocadores.

	EXPERIMENTAL (W)	MODELO (W)	DESVIO (%)
q_H	502	616	23
q_R	1022	1177	15
q_C	373	380	2

Tabela 5.19: Comparação entre valores experimentais e calculados para as trocas térmicas

A Tabela 5.20 e a Tabela 5.21 compilam os parâmetros dos escoamentos nos trechos mais relevantes no processo. O valor de Reynolds confirma que o escoamento era principalmente laminar

TRECHO		v (m/s)	Re	Pr	Nu	H (W/K.m ²)
p1 → p2	Regeneração, lado frio	0,0646	190,88	6,83	5,89	932,27
p2 → p3	Aquecimento, lado frio	0,0646	385,40	3,31	19,93	1393,34
p6 → p7	Regeneração, lado quente	0,0646	289,35	4,46	5,89	1179,25
p7 → p8	Resfriamento, lado quente	0,0646	122,99	10,71	3,76	727,17
h1 → h2	Aquecimento, lado quente	0,1852	1603,16	2,01	19,93	4595,09
c1 → c2	Resfriamento, lado frio	0,1852	365,74	10,71	9,69	1919,15

Tabela 5.20: Parâmetros calculados para utilização nos cálculos

	A (m ²)	CC*	U (W/K.m ²)	NTU	ϵ_{cc} (%)
Aquecimento	0,05511	0,35	990,15	2,33	0,85
Regeneração	0,09519	0,99	504,64	2,08	0,68
Resfriamento	0,03507	0,33	507,39	0,78	0,50

Tabela 5.21: Parâmetros calculados para utilização nos cálculos

Na Figura 5.7, abaixo, temos a comparação gráfica entre as temperaturas experimentais e as temperaturas modeladas, comprovando a boa adequação do modelo estudado para o processo de pasteurização do suco de laranja no trocador de calor a placas.

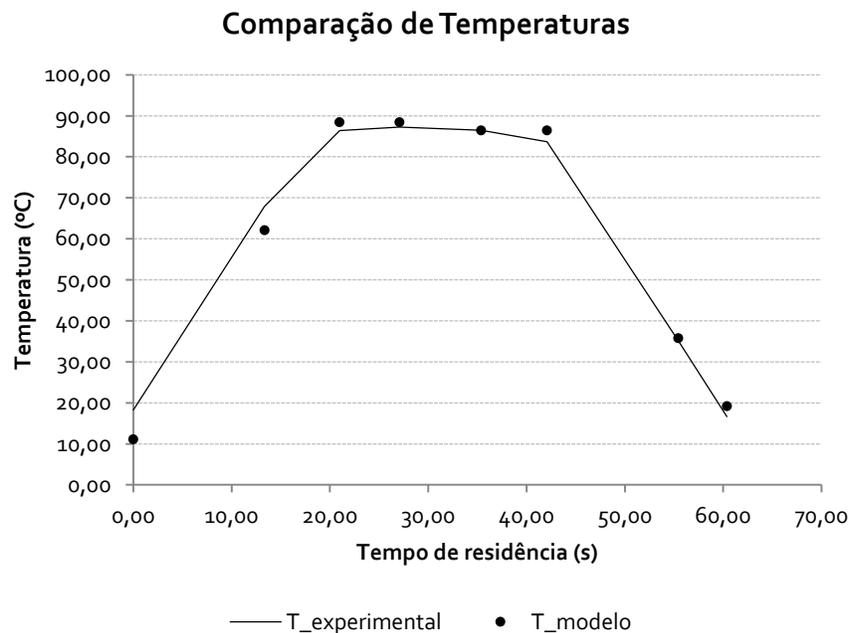


Figura 5.7: Distribuição de temperaturas obtidas pelo modelo e comparadas com as experimentais

5.6.2. Modelagem da Letalidade

Temos abaixo os valores calculados de letalidade integrada para cada trecho do processo e sua contribuição para o tempo total. Ambos os valores de F_{ref} , tanto para as enzimas termolábeis quanto para as termoresistentes são maiores do que o desejado, que era 15 segundos, entretanto, tal fato já era esperado, visto que o fluido permaneceu durante 60 s dentro do equipamento. A maior contribuição, desconsiderando o tubo de retenção, foi verificada no trecho $p_3 \rightarrow p_4$ que representa a conexão de entrada do tubo

de retenção, que, como já foi mencionado, não poderia ser descartada já que este é um trecho que atinge altas temperaturas. Além de apresentar os resultados obtidos, a Figura 5.8 mostra o valor de F_{ref} ideal, para comparação.

Trecho	F_{ref} (termoresistente) do trecho (s)	Contribuição (%)	F_{ref} (termolábil) do trecho (s)	Contribuição (%)
p1 → p2	0,28	0,82	0,00	0,00
p2 → p3	3,68	10,86	2,43	4,98
p3 → p4	8,58	25,29	16,87	34,64
p4 → p5	10,63	31,33	17,52	35,98
p5 → p6	7,75	22,84	10,34	21,23
p6 → p7	3,01	8,88	1,55	3,17
p7 → p8	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	33,93	100,00	48,70	100,00

Tabela 5.22: Tabela com o F_{ref} e sua contribuição

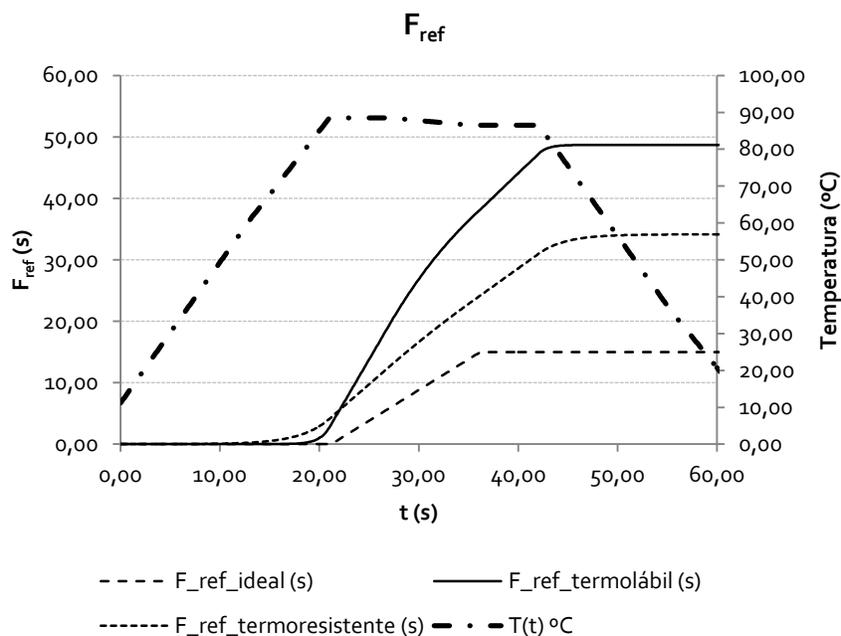


Figura 5.8: Letalidade integrada

Abaixo, temos o gráfico da Figura 5.9 que comprova que o termo α refere-se a fração de enzimas termorresistentes, uma vez que a letalidade observada para tais é menor do que aquelas representadas pelo termo $(1-\alpha)$.

Tanto na Figura 5.8 quanto na Figura 5.9, o comportamento modelado das enzimas termorresistentes se aproximou mais do comportamento esperado, ideal. Isso se deve ao fato de que estas são mais difíceis de ter uma redução na atividade.

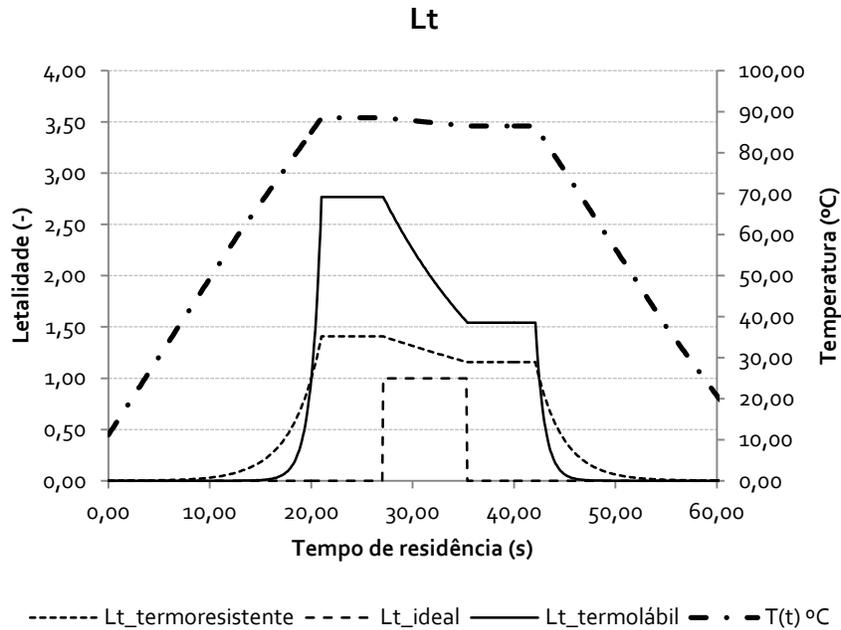


Figura 5.9: Letalidade prevista pelo modelo

5.6.1. Comparação da Atividade Residual

Comparando o valor de A/A_0 previsto pelo modelo de simulação e o valor medido ao final processamento contínuo obtivemos o desvio apresentado na Tabela 5.23. A mesma tabela apresenta também o valor final da atividade residual supondo o comportamento ideal apresentado na Figura 5.8 e na Figura 5.9. Na Figura 5.10 observamos a queda na atividade residual ao longo do tempo para o resultado previsto pelo modelo e por um comportamento ideal.

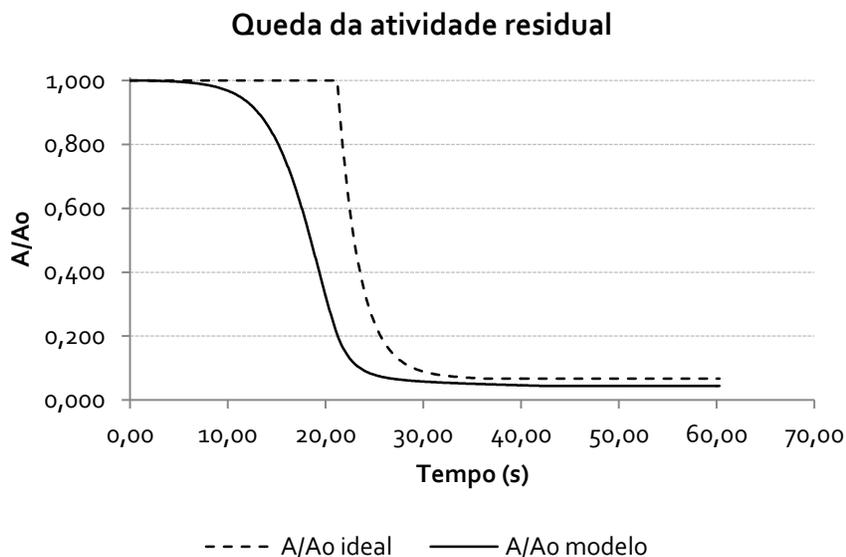


Figura 5.10: Queda da atividade residual prevista pelo modelo e ideal

A/Ao	
Experimental	0,024
Ideal	0,068
Modelo	0,044
Desvio do modelo (%)	79%

Tabela 5.23: Comparação dos valores experimental, ideal e previsto pelo modelo para AER

O desvio apresentado na tabela acima é referente ao sobreprocessamento do produto, ou seja, embora tenhamos previsto uma queda na atividade da enzima, o que ocorre de fato é uma queda maior, devido à erros experimentais e hipóteses adotadas. Na tese de Gut, 2012, nota-se que, quanto maior a temperatura da condição analisada, maior o desvio obtido. Nosso estudo foi feito a uma alta temperatura e, portanto, o alto desvio torna-se coerente.

6. CONCLUSÕES

Ao fim do trabalho chegamos a duas principais conclusões: de que o modelo de cinética de redução decimal de primeira ordem para dois componentes se adapta bem para o comportamento da enzima Pectinesterase para o suco de laranja e de que o uso do modelo matemático proposto por *Gut, 2012* é coerente para a previsão da pasteurização do suco de laranja no trocador de calor a placas utilizado.

É importante lembrar que hipóteses consideradas para cálculos e erros experimentais podem resultar em um suco sobreprocessado, o que é comum em modelagem de tratamentos térmicos. Entretanto, é mais interessante, do ponto de vista de segurança do alimento, obter um suco sobreprocessado visto que tal fato garante a inativação mínima esperada do organismo alvo.

Como próximos passos, sugerimos um estudo aprofundado da reologia do suco de laranja, visto a dificuldade que tivemos de encontrar um material contendo tais informações trabalhadas a fundo. Além disso, ao início do nosso trabalho, tínhamos a ideia de estudar também o comportamento da vitamina C em paralelo com a Pectinesterase, uma vez que, embora a inativação da Pectinesterase seja desejada, quanto mais vitamina C permanecer intacta, melhor.

Do ponto de vista profissional, a realização deste trabalho nos permitiu visualizar com maior proximidade um processo de engenharia de alimentos. Tanto o lado teórico, como o experimental e o matemático. Pudemos, portanto, ter uma ideia melhor de qual etapa nos agradava mais, e com qual delas tínhamos mais facilidade. Do ponto de vista pessoal esse estudo nos permitiu descobrir o mundo do trabalho acadêmico. Foi, sem dúvida, uma experiência enriquecedora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abecitrus, 2001
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. AOAC Official methods of analysis. 18.ed. Washington DC, 2005
- astm.org consultado em Abril 2014, <http://www.astm.org/>
- ÁVILA, I.M.L.; SILVA, C.L.M. Methodologies to optimize thermal processing conditions: na overview. In: OLIVEIRA, F.A.R.; OLIVEIRA, J.C. (Eds.) Processing Foods Quality Optimization and Process Assessment. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- AWUAH G.B.; Ramaswamy H.S.; Economides A.; Thermal processing and quality: Principles and overview- Chemical engineering and processing : Process Intensification v.36, June 2007, p.584-602
- BADOLATO; G.G.; TADINI C.C. Tratamento térmico mínimo do suco de laranja natural : Cinética da inativação da pectinesterase. São Paulo, 2000
- Biochimie.j.univ-angers.fr acesso em Abril 2014 - <http://biochimie.j.univ-angers.fr/Page2/COURS/3CoursdeBiochSTRUCT/2GLUCIDES/1Glucides.htm>
- BOILY A. Le réfractomètre, cet incompris, Acériculture 2006
- BRITO CTENAS .M.L ; CTENAS A.C. ; QUAST D. ; Frutas das terras Brasileiras, São Paulo, 2000
- CAMERON, R. G.; BAKER, R. A.; GROHMANN, K. Multiple forms of pectinmethylesterase from citrus peel and their effects on juice cloud stability. Journal of Food Science, v.63, n.2, p.253-255, 1998.
- CASTALDO D., LOVOI A., QUAGLIUOLO L., SERVILLO L., BALESTRIERI C. GIOVANE A., Orange juice and concentrates stabilization by a proteic inhibitor of pectin methylesterase. JOURNAL OF food Science, V.51 , 1991
- Chan et al. (1964) apud Van Den Broeck (1999)
- CHEN, C.S. and WU, M.C. (1998), Kinetic Models for Thermal Inactivation of Multiple Pectinesterases in Citrus Juices. Journal of Food Science, 63: 747-750
- CHO, Y.I. Handbook of Heat Transfer, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1998.
- Citrus.br consultado em Fevereiro 2014, <http://www.citrusbr.com/exportadores-citricos/cinturao-citricola/catalogo-citrus-br-244268-1.asp>
- COELHO M.T., MENDONÇA D.C. ; Pectina : características e aplicações em alimentos, Pelotas, 2008
- Cofemer.fr acesso em Abril 2014, <http://www.cofemer.fr/UserFiles/File/ToxBotAct.pdf>
- COLLET L.S.F.C.A., SHIGEOKA D.S., BADOLATO G.G., C.C. TADINI; A kinetic study on pectinesterase inactivation during continuous pasteurization of orange juice.

- DA SILVEIRA GOMES M., TESSARO I.C., MARCZAK L.D.F. Estudo da Pasteurização de Suco de Laranja Utilizando Ultrafiltração. Porto Alegre, 2006
- EAGERMAN B.A. & ROUSE A.H.; Heat inactivation temperature-time relationships for pectinesterase inactivation in citrus juice. Florida. Journal of Food Science V.41, 1976
- Food Processing Technology: Principles and Practice; (second ed.)CRC Press, New York (2000)
- FUJUKAWA, H.; ITOH, T. Characteristics of a multicomponent first-order model for thermal inactivation of microorganisms and enzymes. International Journal of Food Microbiology, 31, 263-271, 1996.
- GALLÃO M.I.; Parede celular; Universidade Federal do Ceará, 2013
- GOUL, G, W. Methods for preservation and extension of shelf life. International Journal of Food Microbiology, 33(1), 51-64, 1996.
- GRIJSPEERDT, K.; HAZARIKA, B.; VUCINIC, D. Application of computational fluid dynamics to model the hydrodynamics of plate heat exchangers for milk processing. Journal of Food Engineering, 57, 237-242, 2003.
- GUT, J.A.W. Modelagem matemática e validação experimental da pasteurização de alimentos líquidos em trocadores de calor a placas. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012
- GUT, J.A.W.; FERNANDES, R.; PINTO, J.M.; TADINI, C.C. Thermal Model Validation of Plate Heat Exchangers with Generalized Configurations. Chemical Engineering Science, 59, 4589-4598, 2004.
- GUT, J.A.W.; PINTO, J.M. Optimal design of continuous thermal processing with plate heat exchangers, In: ERDOGDU, F. (Ed.). Optimization in Food Engineering. Boca Raton: CRC Press, 597-631, 2009.
- GUT, J.A.W.; PINTO, J.M.; GABAS, A.L.; TELIS-ROMERO, J. Continuous pasteurization of egg yolk: thermophysical properties and process simulation. Journal of Food Process Engineering, 28(2), 181-203, 2005.
- HEWITT, G.F.; SHIRES, G.L.; BOTT. T.R. Process Heat Transfer. Boca Raton: CRC Press, 1994.
- IBARROLA, J.J.; SANDOVAL, J.M.; GARCÍA-SANZ, M.; PINZOLAS M. Predictive control of a high temperature-short time pasteurization process. Control Engineering Practice, 10(7), 713-725, 2002.
- IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Unit Operations in Food Engineering. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p.183.
- Investe.sp.gov.br acesso em Abril 2014, <http://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/laranja/>
- IPPA – INTERNATIONAL PECTIN PRODUCERS ASSOCIATION. What is pectin ? Disponível em : < http://www.ippa.info/what_is_pectin.htm>. Acesso em Jan. 2014.
- JORDÁN, M.J.; GOODNER, K.L.; LAENCINA, J. Deaeration and pasteurization effects on the orange juice aromatic fraction. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 36(4), 391-396, 2003.

- KAKAÇ, S.; LIU, H. Heat Exchangers: Selection, Rating and Thermal Design, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- KANDLIKAR, S.G.; SHAH, R.K. Asymptotic effectiveness-NTU formulas for multipass plate heat exchanger. *Journal of Heat Transfer*. 111, 314-321, 1989.
- KIMBALL, D.A. Citruc processing quality control and technology. New York; Chapman & Hall-ITP, 1991.
- LAVARDA L., Cassini A.S., MERCALI G.D.; Determinação da cinética de degradação térmica da vitamina C em polpa de acerola via aquecimento ôhmico; Porto Alegre, 2011
- Leblogalupus.com acesso em Janeiro 2014, <http://leblogalupus.com/2012/01/16/le-jus-dorange-secoue-et-sous-pression-comme-jamais-sur-le-marche-de-new-york/>
- LEE, H.S.; COATES, G.A. Effect of thermal pasteurization on Valencia orange juice color and pigments. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 36(1), 153-156, 2003.
- LEVENSPIEL, O.; BISCHOFF, K.B. Patterns of flow in chemical process vessels. In DREW, T.B.; HOOPES, J.W.; VERMEULEN, T. (eds.) *Advances in Chemical Engineering*, vol.4. Academic Press, New York, 1963.
- LEWIS, M.; HEPPELL, N. *Continuous Thermal Processing of Foods: Pasteurization an UHT Sterilization*. Gaithersburg: Aspen Publishers, 2000.
- MARSHALL M.R., MARCY J.E., BRADDOCK R.J. Effect of total solids level on heat inactivation of Pectinesterase in Orange Juice. *Journal of Food Science*, V.50 p.220-222, 1985
- MAZIN M.I. , AL-ZUBAAIDY, RABAH A. KHALIL. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. Iraq, 2006
- MIURA, R.Y. Estudo da troca térmica em um trocador de calor a placas com configurações generalizadas. Relatório de iniciação científica FAPESP. Orientador: Jorge Andrey Wilhelms Gut, 2006.
- MURASAKI-ALIBERTI, N.C.; SILVA, R.M.S.; GUT, J.A.W.; TADINI, C.C. Thermal inactivation of polyphenoloxidase and peroxidase in green coconut (*Cocos nucifera*) water. *International Journal of Food Science & Technology*, 44, 2662–2668, 2009.
- MURDOCK, D.R., TROY, V.S. and FORLINAZZO, J.F. Thermal resistance of lactic acide bacterias and yeast in orange juice and concentrate. *Food Res*; 1952
- NOTT, K.P.; HALL, L.D. Advances in temperature validation of foods. *Trends in Food Science & Technology*, 10(11), 366–374, 1999.
- PATRICK, R. and HILL, E.C.. Effect of heat treatment temperature on survival of microorganisms in single strength orange juice. *Citrus, Ind*; 1957
- PATRICK, R. and HILL, E.C.. *Microbiology of Citrus Fruit Processing*. Bull. 618, Gainseville; 1959
- PIGNOTTI, A.; TAMBORENEA, P.I. Thermal effectiveness of multipass plate exchangers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 31(10), 1983–1991, 1988.
- R.K.; BERGLES, A.E. *Low Reynolds Number Flow Heat Exchangers*. New York: Hemisphere, 1983.
- RAJU, K.S.N.; BANSAL, J.C. Design of plate heat exchangers. In: KAKAÇ, S.; SHAH,

- RAO, M.A.; LONCIN, M. Residence time distribution and its role in continuous pasteurization (Part II). *Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie* 7, 14–17, 1974b.
- RENARD C., *Les pectines dans la paroi végétales*. UMR SQPOV, Avignon, 2010
- [Revistadinheirorural.terra.com.br](http://revistadinheirorural.terra.com.br) acesso em Abril 2014, <http://revistadinheirorural.terra.com.br>
- ROUSE A. H., ATKINS C.D., MOORE E. L., Seasonal Changes Occurring in the Pectinesterase Activity and Pectic Constituents of the Component Parts of Citrus Fruits II. Pineapple Oranges. *Journal of Food Science*, Volume 29, Issue 1, pages 34–39, January 1964
- ROUSE, A.H. ; ATKINS, C.D. Heat inativação of Pectinesterase in Citrus Juices. Florida; 1952.
- ROUSE, A.H. ; ATKINS, C.D. Pectinesterase and Pectin in Commercial Citrus Juices as Determined by Methods Used At the Citrus Experiment Station. Florida; 1955
- ROUSE, A.H. Distribution of Pectinesterase and total Pectin in comp parts of citrus fruits. Florida; 1953.
- [Sante.lefigaro.fr](http://sante.lefigaro.fr) acesso em Abril 2014, <http://sante.lefigaro.fr>
- [Scielo.br](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-530X1999000200003) acesso em Jabeiro 2014, http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-530X1999000200003
- SHAH, R.K.; FOCKE, W.W. Plate heat exchangers and their design theory. In SHAH, R.K.;
- SHAH, R.K.; SEKULIC, D. P. Heat exchangers. In ROHSENOW, W.M.; HARTNETT, J.P.;
- SUBBARAO, E.C.; MASHELKAR, R.A. *Heat Transfer Equipment Design*. New York: Hemisphere, 1988.
- TAYLOR S.L. ; KINSELLA J.E. ; ARCHER D. ; GREGORY J.F. ; HARLANDER S.K. ; LUND D.B. ;SCHNEEMAN B.O. ; MACRAE R. *The Chemistry and technologie of Pectin*. New York, 1991.
- TELIS-ROMERO J. ; TELIS V.R.N. ; GABAS A.L. & YAMASHITA F. ; *Thermophysical Properties of Brazilian Orange Juice as Affected by Temperature and Water Content*; Brazil; 1998
- TOLEDO R., *Fundamentals of Food Process Engineering*, 2000
- TOLEDO, R.T. *Fundamentals of Food Process Engineering*. 3.ed. New York: Springer, 2007.
- TORRES, A.P.; OLIVEIRA, F.A.R. Residence Time distribution of liquids in a continuous tubular thermal processing system - Part II: Relating hold tube efficiency to processing conditions. *Journal of Food Engineering*, 35(2), 165–175, 1998b.
- TORRES, A.P.; OLIVEIRA, F.A.R., Residence Time distribution studies in continuous thermal processing of liquid foods: a Review. *Journal of Food Engineering*, 36(1), 1–30, 1998a.
- TRIBESS, T.B.; TADINI C.C. Estudo da cinética de inativação térmica da pectinesterase em suco de laranja natural minimamente processado. São Paulo, 2003
- TRIBESS, T.B.; TADINI, C.C. Inactivation kinetics of pectin methylesterase in orange juice as a function of pH and temperature/time process conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1328–1335, 2006.

- UFRGS.br consultado em Abril 2014, http://www.ufrgs.br/Alimentus/feira/opconser/opc_pasteur.htm
- Ülgen N., Özilgen M. ; Determination of optimum pH and temperature for pasteurization of Citrus juices by response surface methodology; Turkey,1992
- Ülgen N., Özilgen M. Kinetic compensation relations for Ascorbic Acid Degradation and Pectinesterase inactivation during orange juice pasteurization, *Journal of Food agric*, V.57 p.93-100; Turkey,1991
- Ülgen N., Özilgen M. Kinetic compensation relations for Ascorbic Acid Degradation and Pectinesterase inactivation during orange juice pasteurization, *Journal of Food agric*, V.57 p.93-100; Turkey,1991
- VALÁSQUEZ-ESTRADA R.M. ; HERNÁNDEZ-HERRERO M.M. ; GUAMIS-LÓPEZ B. ; ROIG-SAGUÉS A.X. ; Impact of ultra high pressure homogenization on pectin methylesterase activity and microbial characteristics of orange juice : A comparative study against conventional heat pasteurization. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v13, 2012. P.100-106
- VAN DEN BROECK, I ; LUDI KHUYZE, L.R. WEEMAES, C.A. VAN LOEY, A.M. ; HENDRIKX, M.E. ; Thermal inactivation kinetics of pectinesterase extracted from oranges. Belgium, 1999 .a
- VANDRESEN, S. Caracterização Físico-Química e Comportamento Reológico de Sucos de Cenoura e Laranja e suas Misturas. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, 2007
- VIKRAM V.B., RAMESH M.N., PRAPULLA S.G.; Thermal degradation kinetics of nutrients in Orange juice heated by electromagnetic and conventional methods. India, 2004
- VOLNEI F.A., Tecnologia de Sucos2011 acesso em Abril 2014<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAeopoAA/tecnologia-sucos2011?part=2>
- Zonebourse.com acesso em Janeiro 2014. <http://www.zonebourse.com/formation/Le-Jus-dorange-243/>

APÊNDICE I – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DE ATIVIDADE PARA A PECTINA EM TREINAMENTO

Os resultados do experimento são apresentados nas tabelas abaixo. As medições foram feitas em triplicata com suco natural, o suco pasteurizado 5s a 90°C, o suco pasteurizado gos a 90°C e o suco fervendo.

SUCO NÃO PROCESSADO				
AMOSTRA	1	2	3	unidade
pH inicial	4,35	4,342	4,315	
T inicial	31,6	33,2	31,6	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,9	6,95	6,852	
V NaOH 0,2M gasto	3,6	3,5	3,6	mL
pH final	7,105	7,006	7,022	
V NaOH 0,05M gasto	4	3	7	gotas
T final	31,2	29,6	30,4	
Tempo para atingir pH 7,000	00:05:54	instantaneo	00:00:55	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,673	1,041	0,886	mL
T final do processo		29,6	28	°C
Observação	-	-	-	-
Atividade	11,22	17,35	14,77	PEU g
Atividade residual PEU/PEU ₀	1	1	1	

Tabela 0.1 : Medição da atividade - resultados suco não processado

MÉDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
14,44	6,32	2,51
1	0,00	0

Tabela 0.2 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco não processado

SUCO BANHO TÉRMICO 5 S				
AMOSTRA	1	2	3	unidade
pH inicial	4,304	4,314	4,301	
T inicial	32,5	33,2	32,3	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,837	6,875	6,854	

V NaOH 0,2M gasto	3,6	3,7	3,7	mL
pH final	6,999	7,002	7,025	
V NaOH 0,05M gasto	6	4	6	gotas
T final	31,4	31,9	31,2	°C
Tempo para atingir pH 7,000	00:00:30	00:00:05	00:02:02	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,362	0,361	0,307	mL
T final do processo	29,1	29,4	29,1	°C
Observação	-	-	-	
Atividade	6,03	6,02	5,12	PEU g
Atividade residual PEU/PEU ₀	0,54	0,35	0,35	

Tabela 0.3 : Medição da atividade - resultados suco pasteurizado 5 s

MÉDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
5,72	0,18	0,43
0,41	0,02	0,16

Tabela 0.4 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado 5 s

SUCO BANHO TERMICO 60 S				
AMOSTRA	1	2	3	unidade
pH inicial	4,286	4,305	4,295	
T inicial	32,6	33,7	32,7	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,888	6,973	6,934	
V NaOH 0,2M gasto	3,6	3,6	3,6	mL
pH final	7,025	6,997	7,006	
V NaOH 0,05M gasto	5	1	3	gotas
T final	31,7	32,4	31,8	
Tempo para atingir pH 7,000	00:02:04	00:00:20	00:00:19	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,286	0,370	0,347	mL
T final do processo	29,5	29,6	29,7	°C
Observação	-	-	-	
Atividade	4,77	6,17	5,78	PEU g
Atividade residual PEU/PEU ₀	0,42	0,36	0,39	

Tabela 0.5 : Medição da atividade - resultados suco pasteurizado 60 s

MÉDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
5,57	0,35	0,59
0,39	0,00	0,05

Tabela o.6 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado 60 s

SUCO COZIDO A 20 MIN				
AMOSTRA	1	2	3	unidade
pH inicial	4,306	4,276	4,303	
T inicial	34	32,3	32,7	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,831	6,894	6,905	
V NaOH 0,2M gasto	3,9	4,1	3,6	mL
pH final	6,999	7,023	7,008	
V NaOH 0,05M gasto	6	5	3	gotas
T final	32	31,5	31	
Tempo para atingir pH 7,000	00:00:32	00:01:20	instantaneo	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,37	0,321	0,463	mL
T final do processo	29,6	29,4	29,2	°C
Observação	-	-	-	
Atividade	6,17	5,35	7,72	PEU g
Atividade residual PEU/PEU ₀	0,55	0,31	0,52	

Tabela o.7 : Medição da atividade - resultados suco fervendo 20 min

MÉDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
6,41	0,96	0,98
0,46	0,03	0,19

Tabela o.8 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco fervendo 20 min

ÁGUA DESTILADA			
AMOSTRA	1	2	
pH inicial	4,375	4,355	
T inicial	33,7	33	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,849	6,853	
V NaOH 0,2M gasto	3,1	3,1	mL

pH final	7,019	7,007	
V NaOH 0,05M gasto	5	4	gotas
T final	32,5	31,6	
Tempo para atingir pH 7,000	00:01:16		min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,288	0,283	mL
T final do processo	29,5	29,2	°C
Observação	-	-	
Atividade	4,8	4,72	PEU g
Atividade residual PEU/PEU ₀	0,43	0,27	

Tabela 0.9 : Medição da atividade - resultados água destilada

MÉDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
4,76	0,003	0,059
0,35	0,012	0,110

Tabela 0.10 : Medição da atividade - média, variância e desvio da água destilada

APÊNDICE II – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DE ATIVIDADE PARA O SUCO PROCESSADO EM BATELADA

Água destilada

ÁGUA DESTILADA			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,025	2,935	
T inicial	36	33,1	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	7,584	-	
V NaOH 0,2M gasto	1,2	1,3	mL
pH final	-	-	
V NaOH 0,05M gasto	-	-	gotas
T final	34,3	-	
tempo para atingir pH 7,000	-	-	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,158	0,250	mL
T final do processo	30		°C
Atividade	0,658	1,04	PEU g

Tabela 0.11 : Medição da atividade - resultados água destilada

	MEDIA	VARIANCIA	DESVIO
Atividade	0,850	0,037	0,192

Tabela 0.12 : Medição da atividade - média, variância e desvio da água destilada

Suco não processado

SUCO NÃO PROCESSADO			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,06	3,064	
T inicial	32,8	39,6	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	-	6,8	
V NaOH 0,2M gasto	3,6	3	mL
pH final	-	7,657	
V NaOH 0,05M gasto	-	-	gotas
T final	30,9	37,0	

tempo para atingir pH 7,000	-	-	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	4,016	3,994	mL
T final do processo	27,5	30,9	°C
Atividade	16,7	16,6	PEU g

Tabela 0.13 : Medição da atividade - resultados suco não processado

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	16,7	0,002	0,046

Tabela 0.14 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco não processado

Suco pasteurizado a 72°C durante 5 s

SUCO 72°C e 5 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,394	3,290	
T inicial	33,1	35,1	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,6	6,2	
V NaOH 0,2M gasto	3,3	3,3	mL
pH final	7,600	7,618	
V NaOH 0,05M gasto	12	14	gotas
T final	31,3	32,7	
tempo para atingir pH 7,000	00:00:30	00:03:30	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,397	0,353	mL
T final do processo	27,7	29,0	°C
Atividade	1,65	1,47	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,099	0,088	

Tabela 0.15 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 72°C e 5 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,56	0,008	0,092
Atividade residual PEU/PEUo	0,094	0,000	0,005

Tabela 0.16 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 5 s

Suco pasteurizado a 72°C durante 10 s

SUCO 72°C e 10 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,450	3,325	
T inicial	33,3	33,4	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,500	6,430	
V NaOH 0,2M gasto	3,3	3,3	mL
pH final	7,545	7,516	
V NaOH 0,05M gasto	6	15	gotas
T final	31,1	30,6	°C
tempo para atingir pH 7,000	00:00:55	00:00:56	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,499	0,374	mL
T final do processo	27,8	27,7	°C
Atividade	2,08	1,56	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,125	0,093	

Tabela o.17 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 72°C e 10 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,82	0,068	0,260
Atividade residual PEU/PEUo	0,109	0,000	0,016

Tabela o.18 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 10 s

Suco pasteurizado a 72°C durante 15 s

SUCO 72°C e 15 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,260	3,309	
T inicial	35,7	34,6	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,800	6,670	
V NaOH 0,2M gasto	3,5	3,3	mL
pH final	7,537	7,455	
V NaOH 0,05M gasto	6	10	gotas
T final	33,8	32,5	°C

tempo para atingir pH 7,000	00:00:05	-	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,482	0,405	mL
T final do processo	29,6	28,8	°C
Atividade	2,01	1,69	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,120	0,101	

Tabela o.19 : Medição da atividade - resultados suco pasteurizado a 72°C e 15 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,85	0,026	0,160
Atividade residual PEU/PEUo	0,111	0,000	0,010

Tabela o.20 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 15 s

Suco pasteurizado a 72°C durante 20 s

SUCO 72°C e 20 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,250	3,260	
T inicial	32,4	34,2	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,140	6,230	
V NaOH 0,2M gasto	3,4	3,3	mL
pH final	7,551	7,536	
V NaOH 0,05M gasto	15	21	gotas
T final	30,1	31,8	°C
tempo para atingir pH 7,000	-	00:02:15	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,343	0,294	mL
T final do processo	27,8	-	°C
Atividade	1,43	1,23	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,086	0,073	

Tabela o.21 : Medição da atividade - resultados suco pasteurizado a 72°C e 20 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,33	0,010	0,102
Atividade residual PEU/PEUo	0,080	0,000	0,006

Tabela o.22 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 20 s

Suco pasteurizado a 72°C durante 30 s

SUCO 72°C e 30 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,376	3,289	
T inicial	33,8	33,4	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,450	6,500	
V NaOH 0,2M gasto	3,3	3,4	mL
pH final	7,521	7,505	
V NaOH 0,05M gasto	16	17	gotas
T final	32,4	31,9	°C
tempo para atingir pH 7,000	01:28:00	00:22:00	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,344	0,306	mL
T final do processo	29,1	29,0	°C
Atividade	1,43	1,28	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,086	0,076	

Tabela o.23 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 72°C e 30 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,35	0,01	0,08
Atividade residual PEU/PEUo	0,081	0,00	0,00

Tabela o.24 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 30 s

Suco pasteurizado a 72°C durante 60 s

SUCO 72°C e 60 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,298	3,271	
T inicial	34,2	34,1	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,554	7,011	
V NaOH 0,2M gasto	3,4	3,5	mL
pH final	7,5		
V NaOH 0,05M gasto	28	10	gotas
T final	32,4	32,7	°C

tempo para atingir pH 7,000	00:05:00		min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,342	0,332	mL
T final do processo	28,8	28,9	°C
Atividade	1,43	1,38	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,085	0,083	

Tabela o.25 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 72°C e 60 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,40	$4,34 \cdot 10^{-04}$	0,021
Atividade residual PEU/PEUo	0,084	$1,56 \cdot 10^{-06}$	0,001

Tabela o.26 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 72°C e 60 s

Suco pasteurizado a 80°C durante 5 s

SUCO 80°C e 5 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,341	3,396	
T inicial	36,4	33,1	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	-	-	
V NaOH 0,2M gasto	-	-	mL
pH final	-	-	
V NaOH 0,05M gasto	-	-	gotas
T final	32,8	32,0	°C
tempo para atingir pH 7,000	-	-	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,318	0,292	mL
T final do processo	29,1	27,8	°C
Atividade	1,33	1,22	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,079	0,073	

Tabela o.27 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 5 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,27	$2,93 \cdot 10^{-03}$	0,054
Atividade residual PEU/PEUo	0,076	$1,05 \cdot 10^{-05}$	0,003

Tabela o.28 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 5 s

Suco pasteurizado a 80°C durante 10 s

SUCO 80°C e 10 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,612	3,427	
T inicial	35,4	35,2	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,558	6,000	
V NaOH 0,2M gasto	3,4	3,4	mL
pH final	-	-	
V NaOH 0,05M gasto	15	-	gotas
T final	33,8	-	°C
tempo para atingir pH 7,000	00:00:14	-	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,330	0,312	mL
T final do processo	30	-	°C
Atividade	1,38	1,30	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,082	0,078	

Tabela 0.29 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 10 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,34	$1,41 \cdot 10^{-03}$	0,038
Atividade residual PEU/PEUo	0,080	$5,05 \cdot 10^{-06}$	0,002

Tabela 0.30 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 10 s

Suco pasteurizado a 80°C durante 15 s

SUCO 80°C 15 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,339	3,323	
T inicial	34,4	34,6	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,661	7,224	
V NaOH 0,2M gasto	3,5	3,5	mL
pH final	7,507	7,506	
V NaOH 0,05M gasto	21	8	gotas
T final	32,6	33,8	°C

tempo para atingir pH 7,000	00:00:14	00:00:14	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,293	0,316	mL
T final do processo		28,9	°C
Atividade	1,22	1,32	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,073	0,079	

Tabela 0.31 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 15 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,27	$2,30 \cdot 10^{-03}$	0,048
Atividade residual PEU/PEUo	0,076	$8,24 \cdot 10^{-06}$	0,003

Tabela 0.32 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 15 s

Suco pasteurizado a 80°C durante 20 s

SUCO 80°C 20 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,250	3,314	
T inicial	34,9	34,6	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,748	7,450	
V NaOH 0,2M gasto	3,5	3,5	mL
pH final	7,488	-	
V NaOH 0,05M gasto	23	-	gotas
T final	33,2	33,1	°C
tempo para atingir pH 7,000	00:00:05	-	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,240	0,265	mL
T final do processo	29,1	28,5	°C
Atividade	1,00	1,10	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,06	0,07	

Tabela 0.33 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 20 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,05	$2,71 \cdot 10^{-03}$	0,052
Atividade residual PEU/PEUo	0,063	$9,74 \cdot 10^{-06}$	0,003

Tabela 0.34 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 20 s

Suco pasteurizado a 80°C durante 30 s

SUCO 80°C e 30 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,321	3,305	
T inicial	30,9	33,1	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	7,300	6,150	
V NaOH 0,2M gasto	3,5	3,4	mL
pH final	7,530	7,541	
V NaOH 0,05M gasto	4	35	gotas
T final	29,8	31,1	°C
tempo para atingir pH 7,000	-	-	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,246	0,258	mL
T final do processo	27,4	28,2	°C
Atividade	1,03	1,08	PEU g
Atividade residual PEU/PEU ₀	0,061	0,064	

Tabela o.35 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 30 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,05	$6,25 \cdot 10^{-04}$	0,025
Atividade residual PEU/PEU ₀	0,063	$2,24 \cdot 10^{-06}$	0,001

Tabela o.36 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 30 s

Suco pasteurizado a 80°C durante 60 s

SUCO 80°C e 60 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,108	3,351	
T inicial	33,9	34,2	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,733	6,159	
V NaOH 0,2M gasto	4,7	3,5	mL
pH final	7,517	7,515	
V NaOH 0,05M gasto	9	28	gotas
T final	31,8	30,5	°C

tempo para atingir pH 7,000	00:01:10	00:00:40	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,302	0,282	mL
T final do processo	27,5	27,1	°C
Atividade	1,26	1,18	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,075	0,070	

Tabela 0.37 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 80°C e 60 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	1,22	$1,74 \cdot 10^{-03}$	0,042
Atividade residual PEU/PEUo	0,073	$6,23 \cdot 10^{-06}$	0,002

Tabela 0.38 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 80°C e 60 s

Suco pasteurizado a 90°C durante 5 s

SUCO 90°C e 5 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,261	3,210	
T inicial	33,3	33,5	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,085	6,800	
V NaOH 0,2M gasto	3,5	3,5	mL
pH final	7,515	7,516	
V NaOH 0,05M gasto	24	9	gotas
T final	30,7	31,1	°C
tempo para atingir pH 7,000	00:01:32	00:01:45	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,060	0,065	mL
T final do processo	27,9	28,2	°C
Atividade	0,250	0,271	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,015	0,016	

Tabela 0.39 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 5 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	0,260	$1,09 \cdot 10^{-04}$	0,010
Atividade residual PEU/PEUo	0,016	$3,90 \cdot 10^{-07}$	0,001

Tabela 0.40 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 5 s

Suco pasteurizado a 90°C durante 10 s

SUCO 90°C e 10 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,213	3,223	
T inicial	34,9	34,9	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,008	6,665	
V NaOH 0,2M gasto	3,5	3,5	mL
pH final	7,488	7,500	
V NaOH 0,05M gasto	25	12	gotas
T final	32,4	32,1	°C
tempo para atingir pH 7,000	00:00:12		min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,065	0,034	mL
T final do processo	28,5	28,7	°C
Atividade	0,271	0,142	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,016	0,008	

Tabela o.41 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 10 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	0,206	$4,17 \cdot 10^{-03}$	0,065
Atividade residual PEU/PEUo	0,012	$1,50 \cdot 10^{-05}$	0,004

Tabela o.42 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 10 s

Suco pasteurizado a 90°C durante 15 s

SUCO 90°C e 15 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,243	3,209	
T inicial	34,2	34,6	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,806	7,420	
V NaOH 0,2M gasto	-	5,6	mL
pH final	-	7,514	
V NaOH 0,05M gasto	-	-	gotas
T final	-	29,5	°C

tempo para atingir pH 7,000	-	00:01:30	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,077	0,090	mL
T final do processo	28,1	27,9	°C
Atividade	0,321	0,375	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,019	0,022	

Tabela o.43 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 15 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	0,348	7,34E-04	0,027
Atividade residual PEU/PEUo	0,021	2,63E-06	0,002

Tabela o.44 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 15 s

Suco pasteurizado a 90°C durante 20 s

SUCO 90°C e 20 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,350	3,340	
T inicial	33,2	34,4	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,272	6,135	
V NaOH 0,2M gasto	3,5	3,6	mL
pH final	7,511	7,393	
V NaOH 0,05M gasto	21	26	gotas
T final	31,8	31	°C
tempo para atingir pH 7,000	00:02:45	-	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,057	0,067	mL
T final do processo	26,7	27,0	°C
Atividade	0,238	0,279	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,014	0,017	

Tabela o.45 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 20 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	0,258	4,34.10 ⁻⁰⁴	0,021
Atividade residual PEU/PEUo	0,015	1,56.10 ⁻⁰⁶	0,001

Tabela o.46 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 20 s

Suco pasteurizado a 90°C durante 30 s

SUCO 90°C e 30 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,473	3,355	
T inicial	32,4	34	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,083	6,608	
V NaOH 0,2M gasto	3,6	3,6	mL
pH final	7,488	7,496	
V NaOH 0,05M gasto	24	10	gotas
T final	30,4	33,0	°C
tempo para atingir pH 7,000	00:00:15	00:00:28	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,114	0,117	mL
T final do processo	27,9	-	°C
Atividade	0,475	0,488	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,028	0,029	

Tabela o.47 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 30 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	0,481	$3,91 \cdot 10^{-05}$	0,006
Atividade residual PEU/PEUo	0,029	$1,40 \cdot 10^{-07}$	0,000

Tabela o.48 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 30 s

Suco pasteurizado a 90°C durante 60 s

SUCO 90°C e 60 s			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,248	3,367	
T inicial	34,7	33,3	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,800	6,626	
V NaOH 0,2M gasto	3,8	3,8	mL
pH final	7,507	7,508	
V NaOH 0,05M gasto	10	12	gotas
T final	32,6	31,3	°C

tempo para atingir pH 7,000	00:00:50	00:00:52	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,079	0,067	mL
T final do processo	28,9	28,5	°C
Atividade	0,329	0,279	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,020	0,017	

Tabela o.49 : Medição da atividade - resultados do suco pasteurizado a 90°C e 60 s

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	0,304	$6,25 \cdot 10^{-04}$	0,025
Atividade residual PEU/PEUo	0,018	$2,24 \cdot 10^{-06}$	0,001

Tabela o.50 : Medição da atividade - média, variância e desvio do suco pasteurizado a 90°C e 60 s

APÊNDICE III – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DE ATIVIDADE PARA O SUCO PROCESSADO EM PASTEURIZADOR A PLACAS

Suco não processado

SUCO NÃO PROCESSADO			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,242	3,333	
T inicial	31,0	32,4	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	6,889	6,775	
V NaOH 0,2M gasto	3,9	4	mL
pH final	7,502	7,454	
V NaOH 0,05M gasto	5	9	gotas
T final	29,5	31,4	°C
tempo para atingir pH 7,000	-	00:00:15	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	5,655	6,400	mL
T final do processo	27,2	27,2	°C
Atividade	23,563	26,667	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	1,412	1,598	

Tabela 0.51 : Medição da atividade em contínuo - Suco não processado

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	25,115	2,41	1,552
Atividade residual PEU/PEUo	1,505	8,65.10 ⁻⁰³	0,093

Tabela 0.52 : Medição da atividade em contínuo - Média, variância e desvio do suco não processado

Suco processado

SUCO PROCESSADO			
Amostra	1	2	
pH inicial	3,314	3,247	
T inicial	32,0	31,8	°C
pH atingido com NaOH 0,2M	7,060	6,8	
V NaOH 0,2M gasto	3,9	4	mL
pH final	7,060	6,800	

V NaOH 0,05M gasto	5	11	gotas
T final	30,8	31,1	°C
tempo para atingir pH 7,000	00:00:40	00:00:05	min
V total NaOH 0,05M gasto após 30 min	0,118	0,078	mL
T final do processo	27,2	27,8	°C
Atividade	0,492	0,325	PEU g
Atividade residual PEU/PEUo	0,029	0,019	

Tabela 0.53 : Medição da atividade em contínuo - Suco processado

	MEDIA	VARIÂNCIA	DESVIO
Atividade	0,408	$6,94 \cdot 10^{-03}$	0,083
Atividade residual PEU/PEUo	0,024	$2,49 \cdot 10^{-05}$	0,005

Tabela 0.54 : Medição da atividade em contínuo - Média, variância e desvio do suco processado

ANEXOS I - MÉTODO DA ACIDEZ TITULÁVEL

37.1.07

AOAC Officinal Method 920.149

Preparation of Fruit Sample

Transfer laboratory samples received in open packages (i.e., not sterile) without delay to glass-stoppered containers and keep cool place. To avoid effects of fermentation, make prompt determinations of alcohol, total and volatile acids, solids, and sugars, particularly in case of fruit juices and fresh fruits. [Portions for determination of sucrose and reducing sugars may be weighed and kept several days without fermenting if the slight excess of neutral $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ solution required in determination is add. Note: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ IS TOXIC. Label test samples to show in addition.] Prepare various products for analysis as follows. [...]

(a) *Juices* – Mix thoroughly by shaking to ensure uniform sample, and filter through absorbent cotton or rapid paper. Prepare fresh juices by pressing well-pulped fruit and filtering. Express juice of citrus fruits by commercial device, and filter.

31.1.37

AOAC Officinal Method 942.15

Acidity (Treatable)

Of Fruits Products

B. Glass Electrode Method

–Final Action 1980

Before use, check apparatus with standard buffer solutions. Rinse glass electrode in H_2O several times until reading is ca pH 6. Immerse electrode in sample contained in beaker. (Sample should titrate 10–50 mL 0.1N NaOH and be contained in initial volume of 100–200mL.) Stir moderately. Add alkali quite rapidly until near pH 6. Then add alkali slowly to pH 7. After pH 7 is reached, finish titration by adding 0.1N alkali 4 drops at time, and record total volume and pH reading after each addition. (Add whole drops, so that fraction of drop does not remain on burette tip.) Continue titration ≥ 4 drops beyond pH 8.1, and interpolate data for titration corresponding to pH 8.1. pH values used for interpolation should lie in range 8.10 \cdot 0.2.

Cálculo :

$$\frac{V \times f \times M \times PM}{10 \times P \times n} = \text{acidez em mL de solução M por}$$

V – volume (mL) da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação

f – fator de correção da solução de hidróxido de sódio

P – massa da amostra em g ou volume pipetado em mL

M – molaridade da solução de hidróxido de sódio

PM – Peso molecular do ácido correspondente em g

n – número de hidrogênio ionizáveis (Tabela 1)

Ácidos orgânicos	PM (g)	n
ácido cítrico	192	3
ácido tartárico	150	2
ácido málico	134	2
ácido láctico	90	1
ácido acético	60	1

Tabela 0.55: Número de H⁺ dos ácidos orgânicos

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1:

Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p.183.

Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos – 4^a Edição

ANEXO II: MÉTODO MEDIÇÃO DO °BRIX

Calibration of refractometer

Equipment and Supplies:

- Refractometer with calibration screw
- Distilled water
- Dropper
- Thermometer

Procedure:

1. Measure the temperature of the water if the refractometer does not have a means of doing so.
2. Place a few drops of the distilled water onto the prism of the refractometer using a dropper, being careful not to scratch the prism. If the temperature is to be measured by the refractometer, let the sample sit for a few minutes for the temperature to equilibrate. Otherwise, read the Brix right away
3. Using Table, look up the refractive index for water at the temperature determined above.

°C	nd	°C	nd	°C	nd	°C	nd
10	1,3337	16	1,3333	22	1,3328	28	1,3322
11	1,3336	17	1,3332	23	1,3327	29	1,3321
12	1,3336	18	1,3332	24	1,3326	30	1,3320
13	1,3335	19	1,3331	25	1,3325		
14	1,3335	20	1,3330	26	1,3324		
15	1,3334	21	1,3329	27	1,3323		

4. Switch the refractometer to measure the refractive index instead of the Brix, and adjust the refractometer to read the refractive index determined from table, regardless of where the shadow occurs.
5. Using the wrench or screwdriver, adjust the calibration screw until the shadow is aligned with the cross hairs or agrees with the refractometer reading from table.
6. Switch the refractometer back to the Brix mode.

Measurement of Brix by Refractometer

Equipment and supplies:

- Refractometer
- Thermometer
- Dropper
- Water and cleaning tissue for prism

Procedure :

1. Using the water and cleaning tissue, clean and dry the prism and the surface of the fogged glass used to scatter the light
2. Prepare the sample by stirring with the plastic stirring rod and/or swirling, and, using the plastic stirring rod or sample applicator, place a few drops of the sample onto the prism. Care should be taken not to use metal applicators or others devices that may scratch the surface of the prism. Bubbles or foam also will distort the Brix reading
3. Close the refractometer by lowering the fogged glass onto the sample, and make sure that it is securely in place.
4. Position the light source to shine through the fogged glass, adjusting the shadow to the cross hairs, and read the Brix, or read the Brix directly if the shadow falls directly on the Brix scale itself> Cold samples may need to sit a few minutes so that the temperature can equilibrate.
5. Make the necessary acid and temperature corrections, and round off the corrected Brix to the nearest tenth of Brix. THE STANDARD Brix error is $\pm 0,1^{\circ}$ Brix. The Brix can be compared to the USDA grade standard depicted in table 2-5.

ANEXO III: MÉTODO MEDIÇÃO DO SÓLIDOS TOTAIS

Segundo método da AOAC (1995)

-Estufa a vácuo, marca Marconim modelo MA 030,220V

-Bomba a vácuo, marca Marconi, modelo MA 760,220V.

-Balança analítica, marca Chyo, modelo JK 200, precisão 0,0001g, 220V, 60Hz.

37.1.12

AOAC Official Method 920 .151
Solids (Total) in FRUITS
And Fruits Products
Final Action 1980

Insoluble Matter present

Fresh and canned fruits, jams, marmalades, and preserves. – Accurately weigh, into large flat-bottom dish, 20g oulped fresh fruit, or weight of fruit products that will give ≤3–4g dry material. If necessary to secure thin layer of material, add few mL H₂O and mix thoroughly. Dry at 70° under pressure ≤ 100mmHg (13,3 kPa) until consecutive weighing made at 2h intervals vary ≤3mg.

Cálculo

$$\frac{N \times 100}{P} = \text{aólidos totais por } \frac{m}{m}$$

N – Massa de matéria seca em g

P – massa da amostra em g

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** v.

1: *Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.* 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p.183.

ANEXO IV: MÉTODO TEOR DE POLPA

Determination of Spindown Pulp

Equipment and Supplies:

- Lab centrifuge
- Tachometer
- Two 50mL conical centrifuge tubes. Clear plastic tubes are the safest and easiest to use
- Temperature bath and thermometer

Procedure:

Using the temperature bath and thermometer, bring the 11,8°Brix juice sample to 78°F (26°C)

Rem : Para ajustar o grau Brix, a gente pode adicionar sacarose.

$$^{\circ}\text{Brix} = \frac{\text{g de sólidos}}{100 \text{ g de solução}}$$

ex : Se o °Brix = 8, adicionar 2g por 100 mL

Pour the temperature-adjust juice into a clean and dry 50mL centrifuge tube with mixing to the 50mL mark.

Rem : No laboratório não tinha tubos de 50 mL, então a gente usei tubos de 15mL.

Put the tube into the centrifuge, along with another tube filled with another sample of water to 50mL on the opposite side to balance the load. More than two samples can be analyzed at once, depending on the capacity of the centrifuge. However, samples should be properly balanced in the centrifuge. Place the tubes so that the graduations are facing the direction of rotation. This will allow an average reading of the pulp directly on the graduations if the surface of the pulp is uneven.

Using the tachometer, bring the rpm to 1500 for a centrifuge measuring 11 ½ inches from the bottom of one centrifuge tube to the bottom of the other on the opposite side when both tubes are extended in the horizontal position. For centrifuges with diameters that are different from 11 ½ inches, the following equation can be used to determine the rpm needed to exert the same centrifugal force on the sample: $\text{rpm} = \sqrt{11,5/d}$

For example, a centrifuge measuring 12,4 inches in diameter as described above would require an rpm value of: $1500 \sqrt{\frac{11,5}{12,4}} = 1445 \text{ rpm}$

O diâmetro de nossa centrifuga é $d = 24,5 \pm 0,1 \text{ cm}$ sabendo que $1 \text{ inch} = 2,54 \text{ cm}$. $d = 9,653 \text{ inch}$

$$rpm = 1500 \sqrt{\frac{11,5}{9,653}} = 1637 rpm$$

Na centrifuga não tem indicação do rpm, mais tem só uma escala por 0 até 130. No documento do equipamento ele diz que a centrifuga pode ir no máximo na 4000 rpm. Então eu coloque o rpm no 49, isso deveria corresponder a 1637 rpm.

Centrifuge at the proper rpm for 10minutes

After the centrifuge comes to a complete stop, read the pulp level on the graduation on the centrifuge tube halfway between the highest and lowest levels of the separated pulp sediment. If the graduations are hard to see, use a felt-tip pen to color the raised portions of the graduation.

The %pulp is found from $\%pulp = \frac{(mL\ pulp)(100\%)}{50mL\ sample}$

ANEXO V: MÉTODO DE ROUSE

Medição da atividade da PE

Reagent – Pectin substrate: Mix 10 g of citrus pectin (undiluted powdered citrus pectin having a minimum methoxyl content of 9 percent) with 11.7g of sodium chloride and slowly add to 800 ml distilled water with constant agitation. After complete dispersion of the pectin make to 1 liter with water. This is a 1 percent substrate containing 0,2 N sodium chloride. Add 4 to 6 drops of toluene to the pectin solution and keep at refrigerated temperatures, 4.5°C to 10°C to prevent microbiological growth. The substrate is warmed to room temperature, 26°C to 30°C, prior to the PE determination.

Solução de hidróxido de Sódio 0,2N

$$M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaOH}) = M(\text{Na}) + M(\text{O}) + M(\text{H}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$C(\text{mol. L}^{-1}) = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g. mol}^{-1}) \times V(\text{L})}$$
$$m(\text{g}) = CMV = 0,2 \times 40 \times 1 = 8\text{g}$$

Solução de hidróxido de Sódio 0,05N

$$C(\text{mol. L}^{-1}) = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g. mol}^{-1}) \times V(\text{L})}$$
$$m(\text{g}) = CMV = 0,05 \times 40 \times 1 = 2\text{g}$$

Analytical Method for Pectinesterase : The juice sample is comminuted for three min in an Osterziser o Waring blender. Into a 150 ml beaker weigh accurately on a torsion balance 1 to 5g or pipette carefully 1 to 5ml of citrus juice or concentrate and add 50ml of pectin substrate. Single-strength juice or reconstituted juice is usually pipetted while a concentrated juice is weighed. The substrate and juice sample are mechanically stirred in the beaker and rapidly titrated to pH 7.5 with ca. 0,2N sodium hydroxide. Either an automatic titrator or a pH meter with extension electrodes may be used. A temperature of 30°C and a reaction time are preferred. During this reaction period the mixture is titrated with 0,05N sodium hydroxide to maintain a pH 7.5. The reaction period begins as soon as the pH is adjusted to 7.5. Blanks containing pectin substrate, to which may e added sample juice that has been boiled for five min, are titrated to pH 7.5 and maintained at this pH for the reaction period. The ml of 0.05N sodium hydroxide used during the 30min period multiplied by the normality (0,05N) is equivalent to ml of N sodium hydroxide. If more than 9,6ml of 0,05N sodium hydroxide (equivalent to 50ml of substrate containing 0,5g o citrus pectin witch has a methoxyl content of 10 percent) are required during the 30min period, then a shorter reaction period should be used so that not more than 30percent demethylation of the pectin substrate occurs. Pectinesterase units may be expressed by the symbols (PE.u.)ml or (PE.u.)g, which represents the milliequivalents of ester hydrolyzed per min. Per ml. Or g. of juice or concentrate.

The equation used for computing PE units per g of citrus concentrate is as follows:

$$(\text{PE. u.})\text{g. concentrate} = \frac{\text{mL. sodium hydroxide} \times \text{normality}}{\text{weight of sample} \times 30 \text{ min.}}$$

These are multiplied by 104 for easy interpretation. Another means of expression is by the symbol (PE.u.)g of soluble solids (Brix) as determined by a refractometer. Degree Brix is not only rapidly measured by refractometer, but is also a term commonly used and understood by the citrus industry for expressing solids. The equation used to compute PE units per g. of soluble solids is:

$$(\text{PE. u.})\text{g. soluble solids} = \frac{\text{ml. sodium hydroxide} \times \text{normality}}{\text{weight of sample} \times 30 \text{ min} \times \frac{^{\circ}\text{Brix}}{100}}$$

ROUSE, A.H. ; ATKINS, C.D. Pectinesterase and Pectin in Commercial Citrus Juices as Determined by Methods Used At the Citrus Experiment Station. Florida; 1955

ANEXO VI: MÉTODO DE TILLMAN

45.1.14

AOAC Officinal Method 967.21
Ascorbic Acid
in Vitamin Preparations and Juices
2,6-dichloroindophenol Titrimetric Method
First Action 1967
Final Action 1968

(Applicable to determination of reduced ascorbic acid. Not applicable to highly colored juices or in presence of ferrous Fe, Stannous Sn, cuprous Cu, SO₂ sulfite or thiosulfate.)

Principle

Ascorbic acid reduces oxidation-reduction indicator dye, 2,6-dichloroindophenol, to colorless solution. At end point, excess unreduced dye is rose pink in acid solution. Vitamin is extracted and titration performed in presence of HPO₃-CH₃COOH or HPO₃-CH₃COOH-H₂SO₄ solution to maintain proper acidity for reaction and to avoid autoxidation of ascorbic acid at high pH.

Reagents

Extracting solution. – (1) *Metaphosphoric acid-acetic acid solution.*– Dissolve, with shaking, 15g HPO₃ pellets or freshly pulverized stick HPO₃ in 40mL CH₃COOH and 200mL H₂O; dilute to ca 500mL, and filter rapidly through fluted paper into glass stoppered bottle. (HPO₃ slowly changes to H₃PO₄, but if stored in refrigerator, solution remains satisfactory 7–10 days.)

(2) *Metaphosphoric acid-acetic acid-sulfuric acid solution.* – Proceed as in (1), except use 0,15M H₂SO₄ in place of H₂O.

Ascorbic acid standard solution. – 1mg/mL. Accurately weigh 50 mg USP Ascorbic Acid Reference Standard that has been stored in desiccator away from direct sunlight. Transfer to 50 mL volumetric flask. Dilute to volume immediately before use with HPO₃-CH₃COOH solution, (a)(1).

Indophenol standard solution.– Dissolve 50mg 2,6-dichloroindophenol Na salt,, that has been stored in desiccator over soda lime, in 50 mL H₂O to which has been added 42 mg NaHCO₃; shake vigorously, and when dye dissolves, dilute to 200 mL with H₂O. Filter through fluted paper into amber glass-stoppered bottle. Keep stoppered, out of direct sunlight, and store in refrigerator. (Decomposition products that make end point indistinct occur in some batches of dry indophenol and also develops with time in stock solution. Add 5,0 mL extracting solution containing excess ascorbic acid to 15 mL dye reagent. If reduced solution is not

practically colorless, discard, and prepare new stock solution. If dye is at fault, obtain new supply.)

Transfer three 2,0 mL aliquots ascorbic standard solution to each of three 50 mL Erlenmeyer containing 5,0 mL HPO₃-CH₃COOH solution (a) (1). Titrate rapidly with indophenol solution from 50 mL burette until light but distinct rose pink persists $\geq 5s$ (Each titration should require ca 15 mL indophenol solution, and titrations should check within 0,1 mL.) Similarly titrate 3 blanks composed of 7,0 mL HPO₃-CH₃COOH solution, (a) (1), plus volume H₂O ca equal to volume indophenol solution used in direct titration. After subtracting average blanks (usually ca 0,1 mL) from standardization titrations, calculate and express concentration of indophenol solution as mg ascorbic acid equivalent to 1,0 mL reagent. Standardize indophenol solution daily with freshly prepared ascorbic acid standard solution.

$$F = \frac{2}{A - B}$$

2 mg ascorbic acid

A: average mL of solution spending for standard solution titration

B: average mL of solution spending for blanks titration

F: Factor de Tillman

Preliminary Test for Appreciable Amount of Basic substances

Grind representative test sample or express contents from capsule and add ca 25 mL HPO₃-CH₃COOH solution (a) (1). Test pH by placing drop thymol blue indicator on pestle or by using spot plate. (pH > 1,2 indicate appreciable amounts of basic substances.) For liquid preparations, dilute representative test sample ca two-fold with HPO₃-CH₃COOH solution, (a) (1), before testing with indicator.

Preparation of Sample Test Solution

(d) *For fruit and vegetable juices.* – Mix thoroughly by shaking to ensure uniform test portion, and filter through absorbent cotton or filtering. Express juice of citrus fruits by commercial device and filter. Add aliquots of ≥ 100 mL prepared juice to equal volumes of HPO₃-CH₃COOH solution, (a) (1), Designate total volume as V mL. Mix and filter through rapid folded paper.

Determination

Titrate 3 test solution aliquots each containing ca 2 mg ascorbic acid and make blank determinations for correction of titration as in B (c), using proper volumes of HPO₃-CH₃COOH solution (a) (1), and H₂O. If ca 2 mg Ascorbic acid is contained in test solution aliquot ≤ 7 mL, add HPO₃-CH₃COOH solution to give 7 mL for titration.

$$\text{mg ascorbic acid/g} = (X - B) \times \frac{FV}{EY}$$

B: average mL of solution spending for blanks titration

X: average mL of solution spending for test solution titration

F: Factor de Tillman

V: Volume initial test solution

E: number of g, mL, assayed

Y: Volume test solution titrated