



Universitat de Lleida



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Agrària de Lleida

CARACTERITZACIÓ DEL COMPORTAMENT REOLÒGIC
DEL SUC DE TARONJA CONCENTRAT
A BAIXES TEMPERATURES.
EFECTE DEL PROCÉS DE CLARIFICACIÓ.

Projecte Final de Carrera.

Victor Falguera Pascual.

Enginyeria Agronòmica.

Tutor: Albert Ibarz Ribas.

Co-tutor: Alfons Garvín Arnés.

JUNY DE 2008.

Ara que, per fi, tenim aquest projecte a les mans, és l'hora de recordar i reconèixer el suport incondicional de moltes persones que l'han fet possible.

Als Drs. Albert Ibarz i Alfons Garvín, per les hores dedicades a aquest treball, l'atenció i la sinceritat en els seus consells, i també per les llargues estones de conversa de les que hem gaudit.

Als meus amics, especialment a l'Enric, per la seva guia en el camp de l'estadística, i a l'Oriol i la Tuixén, per treure'm de casa quan més ho he necessitat.

I, finalment, als meus pares, per haver-me donat sempre l'oportunitat de dedicar-me a allò que més m'agrada.

A tots, moltíssimes gràcies.

Victor.

ÍNDEX GENERAL.

<i>ÍNDEX GENERAL.</i>	5
<i>Índex de Figures.</i>	9
<i>Índex de Taules.</i>	11
<i>Presentació.</i>	13
1. INTRODUCCIÓ.	15
<i>1.1. Els cítrics i la taronja. Definició i especificacions.</i>	17
<i>1.1.1- Generalitats dels fruits cítrics.</i>	18
<i>1.1.2- Composició de la taronja.</i>	19
<i>1.1.3- Principals varietats de taronges.</i>	21
<i>1.1.4- Calendari de recol·lecció de les principals varietats.</i>	24
<i>1.1.5- Producció de taronges.</i>	25
<i>1.2. El suc de taronja concentrat. Característiques, factors de qualitat i situació dels mercats.</i>	28
<i>1.2.1- Definició.</i>	28
<i>1.2.2- Especificacions tècniques.</i>	29
<i>1.2.3- Especificacions comercials.</i>	33
<i>1.2.4- Situació del mercat mundial.</i>	33
<i>1.2.5- Situació del mercat europeu.</i>	36
<i>1.2.6. Situació del mercat espanyol.</i>	37
<i>1.3- L'elaboració del suc de taronja.</i>	38
<i>1.3.1- Estudi de les alternatives tecnològiques.</i>	38
<i>1.3.2- Estudi de les alternatives d'enginyeria.</i>	46
<i>1.4. Introducció a la reologia.</i>	67
<i>1.4.1- Els patrons reològics: substàncies ideals.</i>	68
<i>1.4.2- Els fluids.</i>	68
<i>1.4.3- Fluids newtonians.</i>	69
<i>1.4.4- Fluids no newtonians.</i>	70
<i>1.4.5- La viscoelasticitat.</i>	75

1.4.6. <i>Influència de la temperatura.</i>	80
1.5. <i>Antecedents.</i>	81
2. <i>OBJECTIUS.</i>	83
3. <i>PLA DE TREBALL.</i>	87
4. <i>MATERIAL I MÈTODES.</i>	91
4.1- <i>La matèria primera. Caracterització de les mostres.</i>	93
4.1.1- <i>La mesura del contingut en sucres.</i>	93
4.1.2- <i>La mesura de l'índex de formol.</i>	95
4.1.3- <i>La mesura del contingut en sòlids solubles.</i>	97
4.1.4- <i>La mesura del pH.</i>	97
4.2- <i>L'estudi de la tixotropia.</i>	98
4.3- <i>L'estudi del comportament al flux.</i>	100
4.4- <i>L'estudi de la viscoelasticitat.</i>	100
4.5- <i>El tractament de les dades.</i>	101
5. <i>RESULTATS I DISCUSSIÓ.</i>	103
5.1- <i>Característiques de la matèria primera.</i>	105
5.2- <i>Tixotropia.</i>	106
5.2.1 – <i>Suc de taronja no clarificat i concentrat.</i>	106
✓ <i>Model de Weltman.</i>	108
✓ <i>Model de Hahn.</i>	111
✓ <i>Model de Figoni i Shoemaker.</i>	114
✓ <i>Valoració global.</i>	119
5.2.2 – <i>Suc de taronja clarificat i concentrat.</i>	120
5.3- <i>Comportament al flux.</i>	121
5.3.1 – <i>Suc de taronja no clarificat i concentrat.</i>	121
✓ <i>Model alternatiu de definició del comportament al flux.</i>	127
5.3.2 – <i>Suc de taronja clarificat.</i>	131

✓ <i>Quantificació de l'efecte de la concentració.</i>	135
✓ <i>Quantificació de l'efecte de la temperatura.</i>	136
✓ <i>Efecte combinat de la temperatura i la concentració.</i>	137
5.4- <i>Viscoelasticitat.</i>	141
5.4.1 – <i>Suc de taronja no clarificat i concentrat.</i>	141
5.4.2 – <i>Suc de taronja clarificat i concentrat.</i>	145
6. <i>CONCLUSIONS.</i>	147
7. <i>COMUNICACIONS I PUBLICACIONS.</i>	151
8. <i>REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.</i>	161

ÍNDEX DE FIGURES.

Figura 1.1. Secció transversal i parts d'un fruit cítric	19
Figura 1.2. Taronja Valencia Late.	21
Figura 1.3. Taronja Salustiana.	22
Figura 1.4. Taronja Navelina.	23
Figura 1.5. Taronja Navelate.	23
Figura 1.6. Calendari de recol·lecció de les principals varietats de taronges i mandarines	24
Figura 1.7. Evolució de la producció mundial de suc concentrat de taronja	34
Figura 1.8. Distribució de les exportacions de suc de taronja concentrat a nivell mundial	35
Figura 1.9. Diagrama tecnològic.	45
Figura 1.10. Cinta transportadora de tipus fraccionat.	48
Figura 1.11. Esquema d'un desaireador	52
Figura 1.12. Esquema d'un sistema de criocentració de tres etapes	54
Figura 1.13. Interior d'un sistema de criocentració de plaques	55
Figura 1.14. Esquema d'un equip d'evaporació de 3 etapes	56
Figura 1.15. Bomba de pistó per a fluids no newtonians i bomba de doble membrana	57
Figura 1.16. Premsa contínua de bis sens fi.	59
Figura 1.17. Gradient de velocitats entre dues plaques paral·leles que contenen un fluid newtonià	70
Figura 1.18. Representació dels diversos tipus de fluids descrits amb el model de Herschel – Bulkley	72
Figura 1.19. Efecte recollida en els fluids viscoelàstics	76
Figura 1.20. Altres efectes en els fluids viscoelàstics.	76
Figura 1.21. Esquema de funcionament d'un experiment dinàmic	77
Figura 1.22. Resposta típica d'un escombrat d'esforços, mostrant la zona lineal definida per l'esforç crític.	79
Figura 4.1. Valoració del reactiu de Fehling per a la determinació dels sucres reductors.	94
Figura 4.2. Mesura de l'índex de formol	96
Figura 4.3. Mesura del contingut en sòlids solubles. Refractòmetre Atago RX-1000	97
Figura 4.4. Calibrat del pHmetre Crison microPH 2000, prèviament a la mesura	98
Figura 4.5. Reòmetre Haake RS80 i bany Haake C25P. Detall dels dos sensors emprats	99
Figura 5.1. Disminució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps en les condicions límit.	106
Figura 5.2. Evolució de l'esforç tallant a la velocitat de 10 s^{-1} a totes les temperatures estudiades.	107
Figura 5.3. Evolució de l'esforç tallant a la temperatura de 0°C a totes les velocitats estudiades	108
Figura 5.4. Evolució del paràmetre A del model de Weltman.	109
Figura 5.5. Evolució del paràmetre B del model de Weltman.	110
Figures 5.6 i 5.7. Evolució dels paràmetres τ_e i P del model de Hahn.	112
Figura 5.8. Evolució del paràmetre a del model de Hahn.	113
Figura 5.9. Evolució del paràmetre k del model de Figoni i Shoemaker.	116
Figura 5.10. Evolució del paràmetre τ_i del model de Figoni i Shoemaker.	117
Figura 5.11. Evolució del paràmetre τ_e del model de Figoni i Shoemaker.	117
Figura 5.12. Evolució del paràmetre $(\tau_i - \tau_e)$ del model de Figoni i Shoemaker.	118
Figura 5.13. Evolució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps en les condicions límit, a 3 s^{-1}	120
Figura 5.14. Evolució de l'esforç tallant amb la velocitat de deformació.	121
Figura 5.15. Evolució del llindar de fluència amb la temperatura.	122
Figures 5.16 i 5.17. Evolució de l'índex de consistència i l'índex de comportament al flux.	123

Figura 5.18. Viscositat aparent en funció de la temperatura, calculades directament o a partir de l'ajust a la llei d'Arrhenius.	125
Figures 5.19 i 5.20. Regressions sobre els paràmetres de la llei d'Arrhenius.	126
Figura 5.21. Viscositat aparent en funció de la velocitat de deformació.	127
Figura 5.22. Evolució de la viscositat aparent d'equilibri amb la temperatura.	129
Figura 5.23. Evolució de la viscositat aparent inicial amb la temperatura.	130
Figura 5.24. Evolució de la constant k.	130
Figura 5.25. Reogrames corresponents al suc de taronja clarificat i concentrat a 65,8 °Brix.	131
Figura 5.26. Variació de la viscositat del suc concentrat a 65,8 °Brix en funció de la temperatura.	133
Figura 5.27. Variació de la viscositat en funció de la concentració a 0°C.	133
Figura 5.28. Reogrames corresponents a la mostra de 50,3 °Brix a les temperatures de -15 i -12°C.	134
Figura 5.29. Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul (model 1).	138
Figura 5.30. Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul (model 2).	139
Figura 5.31. Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul (model 3).	139
Figura 5.32. Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul (model 4).	140
Figura 5.33. Escombrats d'esforços a les freqüències de 0,1 i 10 Hz.	141
Figura 5.34. Escombrats de freqüència. Mòdul d'emmagatzematge i mòdul de pèrdues.	142
Figura 5.35. Evolució de la tangent de l'angle de fase amb la freqüència.	144
Figura 5.36. Evolució del mòdul de pèrdues amb la freqüència per al suc clarificat.	145

ÍNDIX DE TAULES.

<i>Taula 1.1. Classificació taxonòmica del grup dels cítrics</i>	18
<i>Taula 1.2. Composició genèrica d'una taronja</i>	20
<i>Taula 1.3. Principals països productors de taronges</i>	25
<i>Taula 1.4. Principals països exportadors de cítrics</i>	25
<i>Taula 1.5. Evolució de la producció de taronges a Espanya</i>	26
<i>Taula 1.6. Evolució de la producció de taronges a Espanya, per varietats i origen</i>	26
<i>Taula 1.7. Destí de les taronges produïdes a Espanya per varietats</i>	27
<i>Taula 1.8. Composició mitjana del suc de taronja</i>	30
<i>Taula 1.9. Relació de sucres en alguns suc de cítrics.</i>	30
<i>Taula 1.10. Comparació del comerç exterior de l'estat espanyol els anys 2004 i 2005</i>	36
<i>Taula 1.11. Evolució del consum de suc de fruita per habitant i any</i>	36
<i>Taula 1.13. Els diversos tipus de fluids com a casos concrets de l'equació de Herschel – Bulkley.</i>	71
<i>Taula 5.1. Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques al model de Weltman</i>	109
<i>Taula 5.2. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Weltman a l'equació exponencial</i>	111
<i>Taula 5.3. Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques al model de Hahn</i>	112
<i>Taula 5.4. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Hahn a l'equació exponencial</i>	113
<i>Taula 5.5. Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques al model de Figoni i Shoemaker</i>	115
<i>Taula 5.6. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Figoni i Shoemaker a l'equació exponencial.</i>	118
<i>Taula 5.7. Ajust de les dades experimentals al model de Herschel- Bulkley</i>	122
<i>Taula 5.8. Valors calculats de la viscositat aparent a diferents velocitats de deformació</i>	124
<i>Taula 5.9. Aplicació de la llei d'Arrhenius a les dades de viscositat aparent.</i>	124
<i>Taula 5.10. Ajust de la viscositat aparent a l'equació $\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \gamma^{(-k)}$.</i>	129
<i>Taula 5.11. Viscositat del suc de taronja en funció de la concentració i la temperatura</i>	132
<i>Taula 5.12. Efecte de la concentració sobre la viscositat (I).</i>	135
<i>Taula 5.13. Efecte de la concentració sobre la viscositat (II).</i>	136
<i>Taula 5.14. Efecte de la temperatura sobre la viscositat.</i>	136
<i>Taula 5.15. Efecte combinat de la temperatura i la concentració sobre la viscositat.</i>	138
<i>Taula 5.16. Efecte de la temperatura sobre les propietats viscoelàstiques a la freqüència de 10 Hz.</i>	144

PRESENTACIÓ.

Els suc de taronja són els de major demanda dins el mercat espanyol i en la majoria de mercats a nivell mundial. Generalment, aquests suc es comercialitzen amb polpa en suspensió i amb un contingut en sòlids solubles al voltant de 10-12°Brix. No obstant, per a facilitar el transport i conservació durant l'emmagatzematge, s'obtenen concentrats en forma industrial, i posteriorment es dilueixen afegint aigua fins a la concentració requerida.

Les indústries també obtenen suc clarificats i concentrats que serveixen, entre d'altres, per a preparar mescles. Els suc concentrats s'obtenen per extracció o premsat del suc i posterior clarificació i concentració mitjançant una etapa d'evaporació, assolint-se finalment productes al voltant dels 65°Brix. En el procés d'elaboració el suc canvia contínuament de contingut en sòlids solubles i és sotmès a diverses temperatures, motius pels quals variaran les seves propietats, que depenen en gran mesura d'aquests dos paràmetres.

El comportament reològic dels suc i derivats de fruites depèn del tipus de producte. Els suc clarificats i despectinitzats es comporten com fluids newtonians, mentre que els clarificats, però amb pectines, presenten un comportament pseudoplàstic. Els cremogenats i purés són derivats de fruites que han estat triturats i homogeneïtzats, però que conserven la seva fibra i pectines; per aquest motiu el seu comportament difereix dels altres tipus de suc. En general, aquests darrers derivats es comporten com fluids de Herschel-Bulkley, en els quals la presència de fibra els dona el caràcter plàstic i les pectines el caràcter de fluid.

El coneixement de la relació de la viscositat amb la temperatura i la concentració resulta de gran importància en el disseny i càlcul de totes les operacions unitàries de les quals consti el processat del suc, sobretot en les basades en la transmissió de calor i transport de quantitat de moviment. D'altra banda, la viscositat també influeix en l'acceptació del producte per part dels consumidors.

La concentració d'aquests suc's sol fer-se de manera convencional en una etapa d'eliminació d'aigua per evaporació. No obstant, aquest procés afecta negativament a la qualitat sensorial i nutritiva del suc. Es provoquen pèrdues de nutrients i apareixen reaccions d'embruniment no enzimàtic, que deterioren el producte. Per aquest motiu s'estan buscant alternatives tecnològiques a aquesta etapa de concentració per evaporació que evitin aquests problemes. Així, s'han estudiat operacions d'osmosi inversa i crioconcentració. La primera té una limitació important en l'aplicació industrial degut a les altes pressions que s'han d'aplicar per al seu funcionament, assolint-se tan sols concentracions d'uns 30°Brix.

La crioconcentració es una altra de las alternatives que poden utilitzar-se. És una tecnologia que es troba en fase d'estudi, amb grans perspectives d'avenç. Un dels models de crioconcentradors utilitzats és el de làmines planes, en el qual l'aliment fluid descendeix en forma de capa sobre una làmina freda, a temperatures de congelació. D'aquesta manera es forma una capa de gel sobre la superfície de la làmina, obtenint-se una corrent de fluid més concentrada que es recircula novament sobre la làmina, repetint el procés fins a assolir concentracions de com a màxim 40°Brix en funció del producte. Una de les limitacions d'aquesta tecnologia es fonamenta en l'augment progressiu de la viscositat dels suc's a mesura que es van concentrant, fent-se més difícil la impulsió a través de la làmina. Per a un bon disseny de l'equip és necessari conèixer la viscositat de les mostres que s'han de processar. En el cas dels suc's de fruites el coneixement d'aquestes dades a baixes temperatures és força limitat, ja que la majoria d'informació existent a la bibliografia es refereix a temperatures d'entre 5 i 80°C.

En el marc del present Projecte Final de Carrera, aquest treball d'investigació descrit fins ara es complementarà amb l'estudi de les alternatives de tecnologia i enginyeria disponibles en la fabricació del suc de taronja concentrat. Aquesta tasca servirà per aprofundir en el coneixement tant del producte objecte de l'estudi com de la seva producció, a més a més d'aplicar sobre un cas concret els coneixements adquirits al llarg dels cinc anys de formació en el camp de l'enginyeria alimentària.

1. INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ.

1.1. Els cítrics i la taronja. Definició i especificacions.

A nivell mundial, una gran part de les taronges produïdes es destinen a la producció de suc. A la zona de Florida (EUA), per exemple, el 95% de la producció total va dirigida a aquesta finalitat. A Espanya, no obstant, es solen dedicar a la producció de suc aquelles taronges que no són aptes per a la comercialització en fresc, tal i com succeeix amb la majoria de les fruites.

La RTS per a l'elaboració de suc de fruites (RD 1050/2003) defineix les exigències mínimes de qualitat per a les taronges destinades a la transformació en suc. Han d' estar senceres, sanes, netes, exemptes de defectes causats per agents externs i/o interns i ser conformes als productes a obtenir, és a dir, presentar les mateixes característiques químiques i nutricionals. Els fruits han de tenir la maduresa adequada d'acord amb la varietat i la zona de producció per tal d' obtenir rendiments elevats en l'extracció, i hauran de complir en tot moment les normes de qualitat exigides per la legislació. Aquests aspectes seran els que s'exigiran en les compres de matèria primera, duent a terme els controls pertinents a l'arribada dels camions a la indústria de suc, prenent mostres i comprovant en primera instància els paràmetres següents:

- Calibre mitjà.
- Aspecte extern, defectes i color.
- Contingut en suc.
- Contingut en sòlids solubles.
- Acidesa.
- Contingut en sucres reductors i sucres totals.
- Anàlisi sensorial del suc.

1.1.1- Generalitats dels fruits cítrics.

El taronger (*Citrus x sinensis*) és un dels integrants del grup dels cítrics, dins la família rutàcies. Aquest conjunt d'arbres és originari d'Àsia oriental, i fou introduït a Europa al segle XIX.

*Taula 1.1. Classificació taxonòmica del grup dels cítrics
(Recasens, 2000).*

<i>Divisió</i>	<i>Magnoliòfita</i>
<i>Classe</i>	<i>Magnoliòpsida</i>
<i>Subclasse</i>	<i>Ròsides</i>
<i>Ordre</i>	<i>Sapindals</i>
<i>Família</i>	<i>Rutàcies</i>
<i>Subfamília</i>	<i>Aurantioïdies</i>

Una de les característiques del grup és el seu fruit en hesperidi, que correspon a una baia amb l'epicarp ric en glàndules on s'acumulen substàncies aromàtiques i el mesocarp carnós i eixut. L'endocarp té unes membranes que delimiten unes vesícules amb polpa sucosa (Recasens, 2000).

Dins un fruit d'aquesta tipologia poden reconèixer-se les següents parts (Primo, 1982):

✓ Epicarp:

Teixit exterior, en contacte amb l'epidermis, amb abundants vesícules que contenen lípids, olis essencials i cromoplasts.

✓ Mesocarp:

Teixit blanc, esponjós i ric en cel·lulosa, que constitueix la major part de l'escorça. És el mateix teixit que forma el cor o eix central del fruit, i conté els vasos que transporten aigua i nutrients.

✓ Endocarp:

Part comestible del fruit formada pels carpels, constituïts per vesícules que contenen el suc i separades per membranes intercarpel·lars. La polpa i el bagaç que queden a l'extreure el suc contenen la major part de les membranes intercarpel·lars i la part fibrosa de les vesícules.

✓ Llavors:

Contenen una important quantitat de lípids. Tenen una coberta lignocel·lulòsica.

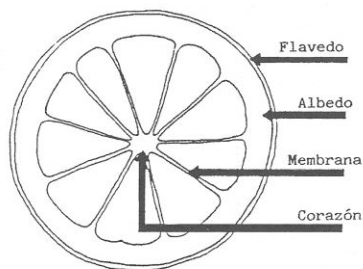


Figura 1.1. Secció transversal i parts d'un fruit cítric

(López, 1995):

a: Epicarp.

b: Llavors.

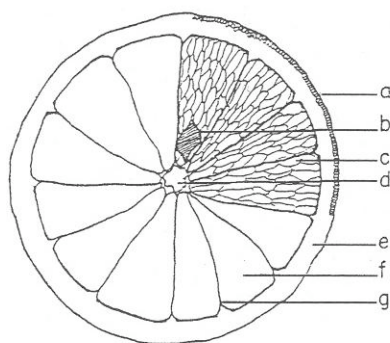
c: Vesícules del suc.

d: Centre a cor.

e: Mesocarp.

f: Carpel, on es troben les vesícules i les llavors.

g: Membrana que delimita els carpels.



Les espècies més importants de cítrics són les següents (Primo, 1982):

- ✓ Taronja dolça (*Citrus sinensis*).
- ✓ Taronja amarga (*Citrus aurantium*).
- ✓ Mandarina (*Citrus reticulata*).
- ✓ Llimona (*Citrus limon*).
- ✓ Aranja (*Citrus paradisi*).

1.1.2- Composició de la taronja.

Pel que fa específicament a les taronges, la Taula 1.2 mostra la composició mitjana d'un fruit estàndard. En destaca el seu escàs valor energètic, gràcies a l'elevat contingut en aigua i la seva riquesa en vitamina C, àcid fòlic i minerals com el potassi, el magnesi i el calci. Aquest últim tot just és absorbit per l'organisme. Conté quantitats apreciables de beta-carotè, responsable del seu color típic i conegut per les seves propietats antioxidants, a més dels àcids màlic, oxàlic, tartàric i cítric; aquest darrer és un

potenciador de l'acció de la vitamina C. La quantitat de fibra és apreciable, trobant-se sobretot al mesocarp.

Taula 1.2. Composició genèrica d'una taronja
(www.alcentral.com).

Aigua (g)	88,6
Energia (kcal)	35
Proteïnes (g)	0,8
Hidrats de carboni (g)	8,6
Lípids (g)	traces
Fibra	
Fibra total (g)	1,6
Soluble (g)	0,6
Insoluble (g)	1
Vitamines	
Vitamina A (Eq. Retinol) (µg)	13
Carotens totals (µg)	104
Alfa-carotè (µg)	24
Beta-carotè (µg)	52
Criptoxantina (µg)	28
Vitamina E (mg)	0,2
Vitamina B1 (mg)	0,1
Vitamina B2 (mg)	0,03
Niacina (mg)	0,3
Vitamina B6 (mg)	0,06
Folats (µg)	37
Vitamina C (mg)	50
Minerals	
Calci (mg)	36
Ferro (mg)	0,3
Fòsfor (mg)	20
Magnesi (mg)	12
Zenc (mg)	0,18
Seleni (µg)	1,2
Sodi (mg)	3
Potassi (mg)	200
Carotens sense activitat provitamínica A	
Luteïna (µg)	68
Zeaxantina (µg)	66
Esterols	
Campesterol (mg)	4
Beta-sitosterol (mg)	17
Estigmagsterol (mg)	2
Compostos bioactius especials	
Glutatió (mg)	4
Àcids orgànics	
Àcid cafeic (µg)	5000
Àcid cítric (mg)	1042
Àcid ferúlic (mg)	1
Àcid màlic (mg)	89
Àcid p-cumàric (µg)	500

1.1.3- Principals varietats de taronges.

Les varietats de taronges es classifiquen en 3 grups: blanques, navel i sanguines o de sang. De totes les varietats de taronges, seguidament es repassen les més aptes per a la transformació en suc (www.infoagro.com).

✓ **Blanques.**

Aquest grup de taronges va arribar a ser el de més venda de nivell mundial. A Espanya ha estat el més representatiu de la producció citrícola, sobretot a causa de la demanda en consum fresc i per la possibilitat de ser utilitzada en la fabricació de suc. Una de les característiques d'aquest grup és l'absència de llombrígol en els seus fruits, i el fet que solen tenir alternança de collites. Les principals taronges d'aquest grup són Salustiana, Valencia Late i Valencia Delta Seedles.

Valancia Late.

Va ser introduïda a Espanya per l'Estació Tarongera de Burjassot, iniciant-se la seva venda en la primera meitat del segle XX. La seva producció va anar en augment fins que en la campanya de 1977-78 era la varietat de taronja tardana més conreada a Espanya. En 1966 es va importar de Califòrnia la Valencia Batega Frost, productivitat i característiques de fruit semblants a les altres classes més velles. L'arbre és vigorós, de mida gran, té poques espines i són petites. S'adapta bé a diversos climes i sòls.

La taronja és de dimensions mitjanes a grans, de forma esfèrica o lleugerament allargada. Escorça prima i llisa, o de vegades algun cos granulós. El suc d'aquesta taronja té bon aroma i és lleugerament àcid, amb bones característiques per a la indústria. En



Figura 1.2. Taronja Valencia Late.

general no té llavors. És la taronja més tardana de taronger dolç. La seva recol·lecció s'inicia a partir de març, podent mantenir-se el fruit diversos mesos a l'arbre.

Salustiana.

Procedeix de la varietat comuna, per mutació espontània a la província de València. L'arbre és vigorós, de mida gran i amb branques verticals vigoroses. És sensible al fred. El fruit és rodó o lleugerament aixafat, pràcticament sense llavors, pell fina i de calibre mitjà a gran. Produeix un suc de sabor dolç, que li fa ser varietat ideal per a doble aptitud, de taula i industrial. La taronja pot romandre bastant temps en el taronger en bones condicions comercials. La recol·lecció és de febrer a març.



Figura 1.3. Taronja Salustiana.

✓ **Navel.**

Aquest grup es caracteritza per les seves flors amb dos fruits amb un eix inclòs en el principal, i que exteriorment recorda un llombrígol el que dóna nom al grup. Això també pot ocórrer en altres varietats però solament a nivell de l'escorça. Una característica important de les flors d'aquest grup és que les cèl·lules mares de pol·len es desintegren sense donar lloc a la formació de grans de pol·len, i de vegades també degenera el sac embrionari. Com a conseqüència els fruits són partenocàrpics i manquen de llavors. La majoria de les taronges d'aquest grup es destinen a consum fresc i una part petita a la indústria degut que té poc suc de taronja i la presència de limonina dóna lloc a un sabor amarg. Les principals varietats del grup són Washington Navel, Navel Caracara, Navelina, Newhall, Navelate, Navel lane late i Navel Powell.

Navelina.

La seva taronja és de grandària mitjana, amb forma arrodonida o lleugerament ovalada, no té llavors i la polpa és molt sucosa. La pell és d'un taronja intens i té el llombrígol poc prominent. És la varietat de taronger més resistent al fred i a la calç. Presenta tendència a l'alternança de collites. És productiva, precoç, amb un índex de maduresa que duu una mitjana de dues setmanes d'avenç respecte a la W. Navel. És una de les varietats més conreades.



Figura 1.4. Taronja Navelina.

Navelate.

Es va detectar a Vinaròs (Castelló), com a mutació espontània de la W. Navel, comercialitzant-se a partir de 1957. L'arbre presenta unes dimensions grans i un aspecte vigorós, amb espines sobretot en les branques més robustes. Les fulles són de color verd poc intens. Té tendència a floracions molt



Figura 1.5. Taronja Navelate.

elevades que provoquen competència entre òrgans, donant lloc a escassos quallats i baixa productivitat. La taronja Navelate és de grandària inferior a les W. Navel amb forma allargada. L'escorça menys gruixuda, més consistent i es pela amb una mica més de dificultat. El seu color és taronja pàl·lid. El llombrígol poc visible a l'exterior. La polpa és de teixidura ferma, amb bon rendiment per al suc de la taronja. No té llavors. La fruita pot mantenir-se al voltant de tres mesos en l'arbre.

✓ **Sanguines.**

Les taronges d'aquest grup no solen destinar-se a la producció de suc. Les varietats principals en són Sanguinelli, Doble Fina i Entrefina.

1.1.4- Calendari de recol·lecció de les principals varietats.

Conèixer el calendari de recol·lecció de les principals varietats de taronges que es destinen a la producció de suc resulta fonamental per tal de preveure la disponibilitat de la matèria primera que requerirà la indústria. Entre les diverses varietats majoritàries, es pot assegurar un subministrament al llarg de gairebé 8 mesos i mig l'any. Ara bé, en l'elecció caldrà tenir en compte l'homogeneïtat que es pot aconseguir en la fabricació del producte al llarg de l'any si es va canviant de varietat.

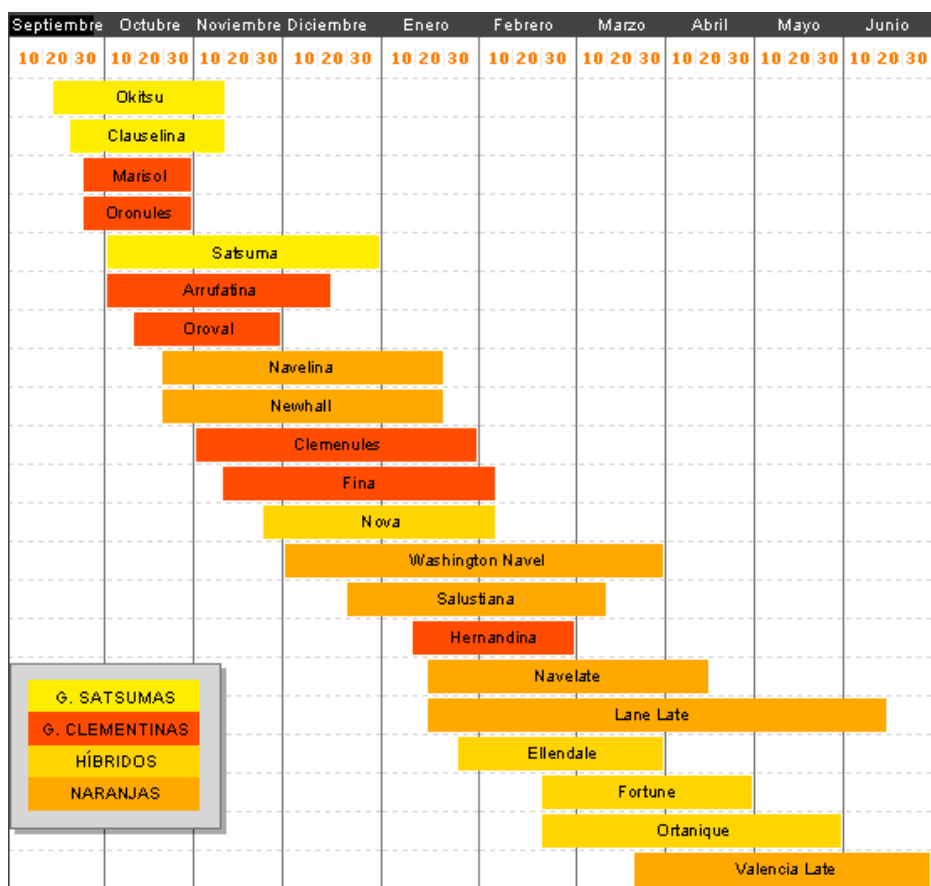


Figura 1.6. Calendari de recol·lecció de les principals varietats de taronges i mandarines.

1.1.5- Producció de taronges.Producció mundial.

Segons les estadístiques de la FAO, els principals productors de taronges a nivell mundial l'any 2005 van ser:

Taula 1.3. Principals països productors de taronges (FAO).

País	Producció (tones)	País	Producció (tones)
1 Brasil	17.804.600	6 Espanya	2.376.600
2 Estats Units	8.393.276	7 Itàlia	2.201.025
3 Mèxic	4.112.711	8 Iran	1.900.000
4 Índia	3.100.000	9 Egipte	1.789.000
5 Xina	2.412.000	10 Pakistan	1.579.900

Des del punt de vista de la indústria situada a casa nostra, les dades absolutes de producció no resulten gaire útils ja que, per exemple, Brasil és el principal productor mundial però destina la pràctica totalitat de les seves taronges al mercat intern. Així, per conèixer quines són les possibles fonts de matèria primera de les indústries catalanes i espanyoles cal fixar-se en les exportacions de cadascun dels països productors. La Taula 1.4 següent mostra aquestes dades referents a l'any 2005, segons la FAO. Cal tenir present que les xifres fan referència a cítrics totals exportats en fresc.

Taula 1.4. Principals països exportadors de cítrics (FAO).

País	Exportació (tones)	País	Exportació (tones)
1 Espanya	3.535.000	6 Marroc	521.000
2 Sud-àfrica	990.000	7 Egipte	480.000
3 Estats Units	960.000	8 Xina	418.000
4 Turquia	862.000	9 Mèxic	360.000
5 Argentina	620.000	10 Grècia	301.000

Producció estatal.

L'evolució de la producció de taronges a Espanya en els anys de 1990 a 2005 es troba en l'estadística del MAPA, reflectida a la Taula següent:

Taula 1.5. Evolució de la producció de taronges a Espanya.

Años	Superficie en plantación regular		Producción (miles de toneladas)	Precio medio percibido por los agricultores (euros/100kg)	Valor (miles de euros)	Comercio exterior (toneladas)	
	Total (miles de hectáreas)	En producción (miles de hectáreas)				Importaciones	Exportaciones
1990	138,3	127,0	2.590,0	14,58	377.015	127	1.188.318
1991	141,3	129,9	2.851,4	16,12	427.380	221	1.116.094
1992	142,5	132,8	2.928,2	12,99	380.224	797	1.288.038
1993	141,3	132,8	2.509,5	11,12	279.182	7.659	1.418.563
1994	136,0	128,4	2.897,5	16,90	466.890	17.923	1.359.978
1995	134,2	124,8	2.572,9	22,47	578.023	50.115	1.357.688
1996	133,8	121,7	2.200,8	25,63	564.002	43.951	1.215.708
1997	135,8	124,9	2.845,0	20,75	590.250	63.370	1.322.497
1998	138,1	128,9	2.443,0	17,41	425.212	57.462	1.384.347
1999	135,2	125,9	2.891,0	19,11	514.309	110.567	1.299.920
2000	134,5	120,9	2.816,2	14,98	391.362	79.798	1.416.885
2001	138,1	125,1	2.898,4	19,18	555.909	185.084	1.331.671
2002	135,4	121,4	2.963,1	19,97	591.723	100.892	1.583.860
2003	136,8	123,7	3.052,2	19,10	582.961	154.163	1.511.471
2004	135,7	121,9	2.767,1	21,08	582.761	167.750	1.520.848
2005	138,8	118,1	2.378,2	22,19	527.285	180.541	1.142.461

La producción se refiere a la campaña que comienza el año de referencia y el comercio exterior es el del año natural.

Les dades mostren que, en aquests 15 anys, la producció ha anat oscil·lant entre 2.200.000 i 3.000.000 de tonelades, presentant una tendència a la baixa des del 2003. D'altra banda, les importacions han anat creixent des del 2002. Es pot veure com el comerç internacional es comporta de manera força independent de la producció. A més a més l'estadística del MAPA mostra el preu mitjà rebut per l'agricultor, que ha anat augmentant des del 1990 fins a situar-se, el 2005, en 0,22 € per kg.

Pel que fa a les diverses varietats, l'Associació Interprofessional Citrícola Espanyola (Intercitrus) ofereix cada any l'estadística de producció per comunitats autònomes (dades en tonelades):

Taula 1.6. Evolució de la producció de taronges a Espanya, per varietats i origen.

	VALENCIA	ANDALUCIA	MURCIA	CATALUÑA	BALEARES	OTRAS	TOTAL 05/06
NAVELINA-NEWHALL	350.988	233.856	55.400			7.000	
W. Y T. NAVEL	80.394	88.809	18.000			15.000	
NAVELATE-LANELATE	307.674	215.463	56.600			900	
SALUSTIANA	44.037	89.721	3.600			300	
OTRAS BLANCAS	110	52.249				1.000	
GRUPO SANGUINAS	1.410	640	170				
BERNA	198	23.491	1.840			100	
VALENCIA LATE	297.134	131.478	40.000			1.900	
GRUPO OTRAS NARANJAS		7.841				300	
TOTAL NARANJAS DULCES	1.081.945	843.548	175.610	46.573	19.000	26.500	2.193.176

Tal com mostra la Taula 1.6, la Comunitat Valenciana és on es concentra la majoria de la producció, seguida de prop per Andalusia.

Un altre factor interessant a conèixer és la proporció total de les taronges de producció nacional de cada varietat que es destinen a la transformació industrial. Aquesta informació la facilita també l'estadística del MAPA:

Taula 1.7. Destí de les taronges produïdes a Espanya per varietats (MAPA).

Cultivos	Producción (toneladas)	Destino de la producción (toneladas)		
		Exportación	Consumo interior en fresco	Transformación
GRUPO NAVEL				
Navelina	726.142	350.465	245.567	130.110
Navel	256.661	83.870	118.165	54.626
Navelate	576.561	194.551	288.187	93.823
BLANCAS SELECTAS				
Salustiana	166.193	55.018	57.561	53.614
Otras blancas selectas	32.927	1.136	3.777	28.014
BLANCAS COMUNES	37.621	714	16.018	20.889
SANGUINAS	6.294	879	1.827	3.588
TARDÍAS				
Vema	17.116	97	14.348	2.671
Valencia late	556.715	193.154	255.683	107.878
NARANJO DULCE TOTAL	2.376.230	879.884	1.001.133	495.213

Així, les varietats de les quals s'abasteix la indústria en major quantitat són, per aquest ordre, Navelina, Valencia late i Navelate. Resulta interessant constatar que, en la majoria de varietats, hi ha un repartiment més o menys equitatiu entre el consum en fresc a Espanya, l'exportació i la transformació industrial; en canvi, en els grups *Altres blanques selectes* i *Blanques comuns* la majoria de la producció es destina a la indústria.

1.2. El suc de taronja concentrat. Característiques, factors de qualitat i situació dels mercats.

1.2.1- Definició.

Des del punt de vista legal, la definició i classificació dels suc de fruites es troba al RD 1050/2003, que aprovà la seva reglamentació tecnico-sanitària, i també a les normes UNE 34 015 h1 i UNE 34 015 h2. El Reial Decret exposa la definició següent per al producte que es vol fabricar:

Suc de fruites concentrat: S'entén per “suc de fruites concentrat” el producte obtingut a partir de suc de fruites d'una o diverses espècies, per eliminació física d'una part determinada de l'aigua. Quan el producte estigui destinat al consum directe, aquesta eliminació serà d'almenys un 50%.

La definició legal indica que el concentrat s'obté a partir de “suc de fruites”, que també defineix la mateixa normativa:

Suc de fruites: El terme “suc de fruites” designa el producte susceptible de fermentació, però no fermentat, obtingut a partir de fruites sanes i madures, fresques o conservades pel fred, d'una o diverses espècies, que posseeixi el color, l'aroma i el sabor característics dels suc de la fruita de la qual procedeix. Es podrà reincorporar al suc l'aroma, la polpa i les cèl·lules del suc que s'hagin perdut en l'extracció. En el cas dels cítrics, el suc de fruites procedirà de l'endocarp. No obstant, el suc de llima podrà obtenir-se a partir del fruit sencer, sempre que s'apliquin pràctiques de fabricació correctes que permetin reduir al màxim la presència en el suc de constituents de les parts exteriors del fruit.

Altres definicions a tenir en compte de la reglamentació tecnico-sanitària són les que fan referència als productes que els clients potencials podran fabricar amb el suc concentrat. D'aquests, el més important serà el suc de fruites a base de concentrat, però també el nèctar de fruites o el suc deshidratat o en pols:

Suc de fruites a base de concentrat: El terme “suc de fruites a base de concentrat” designa el producte obtingut mitjançant la incorporació al suc de fruites concentrat de la quantitat d’aigua extreta al suc en el procés de concentració i la restitució de les aromes, i si s’escau, la polpa i les cèl·lules del suc perdudes, però recuperats en el procés de producció del suc de fruites que es tracti o de suc de fruites de la mateixa espècie. L’aigua afegida haurà de presentar les característiques adequades, especialment des del punt de vista químic, microbiològic i organolèptic, amb la finalitat de garantir les propietats essencials del suc. El producte així obtingut haurà de presentar característiques organolèptiques i analítiques almenys equivalents a les del tipus mig de suc obtingut de fruites de la mateixa espècie.

Suc de fruites deshidratat o en pols: S’entén per “suc de fruites deshidratat o en pols” el producte obtingut a partir de suc de fruites d’una o diverses espècies per eliminació física de la pràctica totalitat de l’aigua.

Nèctar de fruites: S’entén per nèctar de fruites el producte susceptible de fermentació, però no fermentat, obtingut per addició d’aigua i de sucres i/o mel als productes definits en els apartats 1,2, 3 i 4, al puré de fruites o a una barreja d’aquests productes. L’addició de sucres i/o mel s’autoritza en una quantitat no superior al 20% del pes total del producte acabat. En el cas de l’elaboració de nèctars de fruites sense sucres afegits o de valor energètic reduït, els sucres podran substituir-se total o parcialment per edulcorants autoritzats.

1.2.2- Especificacions tècniques.

Les aromes, colors i sabors característics dels cítrics i dels seus derivats són conseqüència de la combinació del contingut en aigua, àcids orgànics, glúcids, pigments olis i altres components aromàtics (*Kimball, 2001*). La composició normal d’un suc de taronja es troba entre els límits següents (*Primo, 1982*):

Taula 1.8. Composició mitjana del suc de taronja.

Sòlids solubles (° Brix)	9-15
Sucres (g/100 mL)	5-12
Àcids (g d'àcid cítric / 100 mL)	0,5-3,5
pH	3,3-3,8
Aminoàcids (índex de formol)	1,5-2,5
Vitamina C (mg/100 mL)	25-80
Carotenoides (mg/100 mL)	0,5-2
Lípids (mg/100 mL)	85-100

Els components més importants del suc de taronja són, tal com s'ha esmentat anteriorment, els següents:

✓ Sucres:

Els sucres són, amb diferència, els sòlids solubles més abundants en la majoria de parts dels fruits cítrics, amb l'excepció dels que són més àcids (llimona i llima). Els principals són glucosa, fructosa i sacarosa. Els dos primers són sucres reductors. En taronges madures, la proporció sol ésser aproximadament 1:1:2, però en mandarines la quantitat de sacarosa sol ésser superior. No obstant, la hidròlisi d'aquest glúcid que es dona en medi àcid pot ocasionar que en els sucus se'n detecti una relació inferior (*Ting i Rouseff, 1986*). A la Taula 1.9 es pot comparar el contingut mitjà de sucres en els sucus de diverses espècies de cítrics.

Taula 1.9. Relació de sucres en alguns sucus de cítrics.

	Sacarosa (g / 100 g)	Glucosa (g / 100 g)	Fructosa (g / 100 g)	Total reductors (g / 100 g)
Taronja	5,1	2,1	2,5	4,6
Mandarina	4,6	1,1	1,5	2,6
Aranja	2,5	1,7	1,8	3,5
Llimona	0,5	-	-	1,3
Llima	0,1	-	-	1,3

✓ Àcids:

Els àcids orgànics són constituents fonamentals dels suc de cítrics, essent els components solubles més abundants en els de llimona i llima. L'àcid cítric és el més característic i el predominant. En segon lloc hi ha l'àcid màlic, i després altres en petita proporció (com per exemple àcid galacturònic, procedent de la degradació de les pectines). Aquests àcids poden trobar-se en forma lliure o com a sals, i la seva concentració va variant al llarg de la maduració (*Primo, 1982*). La relació entre les quantitats de citrat i D-isocitrat pot ésser emprada per a la detecció d'adulteracions en els suc, com ara l'addició excessiva d'àcid cítric (*Bergner-Lang et al., 1974*, citat per *Ting i Rouseff, 1986*).

✓ Pigments:

La coloració groga i taronja de la pell, polpa i suc dels cítrics és deguda als carotenoides, localitzats als cromoplasts (*Primo, 1982; Gross, 1977, 1987*, citats per *Kimball, 2001*). A més a més, el color rogenc d'algunes varietats és degut a la presència d'antocians, i també poden trobar-se altres pigments en quantitats menors. La major part de carotenoides es troba a la part exterior de l'escorça (10-25 mg / 100 g de teixit en mandarines), i va augmentant a mesura que avança la maduració al mateix temps que es degrada la clorofil·la. Aquest procés es veu accelerat pels tractaments amb vitamina C, amb àcid abscíssic o amb etilè (el que es fa a les cambres frigorífiques per accelerar la maduració). En general, els carotenoides poden dividir-se en dos grups: carotens (hidrocarburs) i xantofil·les (amb grups funcionals que contenen oxigen).

✓ Components aromàtics:

Els aromes del suc es troben en part dissolts i en part en suspensió. Alguns són procedents de l'epicarp, i s'incorporen al suc en el procés d'extracció, arribant a quantitats de fins a 0,1 g d'essències volàtils per 100 ml. A les glàndules de l'epicarp s'acumulen els olis essencials en quantitats molt superiors (0,5-1 ml per 100 cm² de pell), que s'obtenen com a subproducte a les indústries de suc. També se'n troben a les cèl·lules del suc, però en proporcions considerablement inferiors (*Primo, 1982*). Els components volàtils de l'oli essencial de taronja considerats més importants són: timol, metil N-metilntranilat, τ -terpè i β -pinè (*Wilson i*

Shaw, 1981, citat per *Primo, 1982*). Pel que fa al suc, els components aromàtics més importants són: d-llimonè, butirat d'etil, citrol i acetaldehid.

✓ Sòlids en suspensió:

El contingut d'un suc en sòlids suspesos és un factor de qualitat a tenir en compte. En determinats sucus el mercat n'exigeix poca quantitat (sucus clarificats), mentre que en d'altres és un component imprescindible. La matèria en suspensió està bàsicament formada per teixits degradats que contenen fibres i pectines i per glòbuls de naturalesa lipídica, amb carotenoides i olis essencials. En la fabricació del suc els exprimidors incorporen una gran quantitat de polpa. Posteriorment se n'elimina una part per tamissat, centrifugació o mitjançant l'ús d'enzims pectinolítics, fins a deixar el producte amb la quantitat adequada segons el cas (*Primo, 1982*).

✓ Altres components:

Els compostos nitrogenats són pobres en els sucus de cítrics. Per exemple, en les taronges 100 g de matèria seca poden contenir entre 0,8 i 1,2 g de nitrogen en qualsevol de les seves formes. En el suc poden trobar-se'n de 50 a 200 mg per 100 ml (*Primo, 1982*).

D'altra banda, uns dels interessos dietètics principals dels sucus de cítrics es fonamenta en el seu contingut en vitamina C. El suc de taronja pot arribar a contenir-ne entre 30 i 50 mg per 100 ml. Tot i així, la majoria d'aquest àcid es troba a l'escorça, i es calcula que només al voltant d'una quarta part roman en el suc. Té una durabilitat força elevada si es conserva en condicions òptimes; per aquest motiu cal efectuar certs processos després de l'exprimit per evitar-ne la degradació: manteniment del suc al buit, pasteurització ràpida, concentració a temperatures poc elevades, conservació a temperatures baixes, etc. (*Primo, 1982*). Els principals factors que afecten a la seva degradació són, doncs: pressió d'oxigen, temperatura, llum i temps d'emmagatzematge (*Koca et al., 2003*).

1.2.3- Especificacions comercials.

Les exigències del mercat de suc de taronja són força canviants en funció de la zona geogràfica. Així, a Europa els consumidors prefereixen prendre suc sense concentrar per tal de beure'l tal i com es compra. En canvi, als EUA els consumidors prefereixen adquirir el suc concentrat i reconstituir-lo ells mateixos afegint l'aigua corresponent.

Els hàbits socials en el consum d' aliments han canviat, el consumidor tendeix a ocupar menys temps en la realització dels àpats, fet que ha repercutit també en un augment del consum de suc preparat. L'any 1983 el 45% dels cítrics que es consumien era en forma de transformats, mentre que l'any 1996 aquest percentatge arribà al 61 %. Dels cítrics que són transformats el 82% corresponen a taronges, el 10% a aranges, el 5% a llimones i el 3% a mandarines. El sector de la transformació està en plena expansió, tant per l'augment de la demanda d'aquests productes com pel nivell tecnològic assolit per les indústries. Aquest sector és una bona alternativa per a aquelles collites que no poden col·locar-se al mercat per determinades circumstàncies, fet que no vol dir que les taronges de pitjor qualitat siguin destinades a la indústria, sinó aquelles que per exemple no tinguin els calibres comercials exigits per a la seva comercialització en fresc (www.infoagro.com).

1.2.4- Situació del mercat mundial.

El 2006, la producció mundial de suc de taronja concentrat fou de 2,22 milions de tonelades, mantenint una tendència estable. Brasil lidera el mercat mundial amb prop del 60% de la producció, seguit dels Estats Units amb un 30%. Itàlia i Espanya en sumen el 4%. La Figura 1.7 mostra l'evolució de la producció mundial d'aquest tipus de suc (USDA).

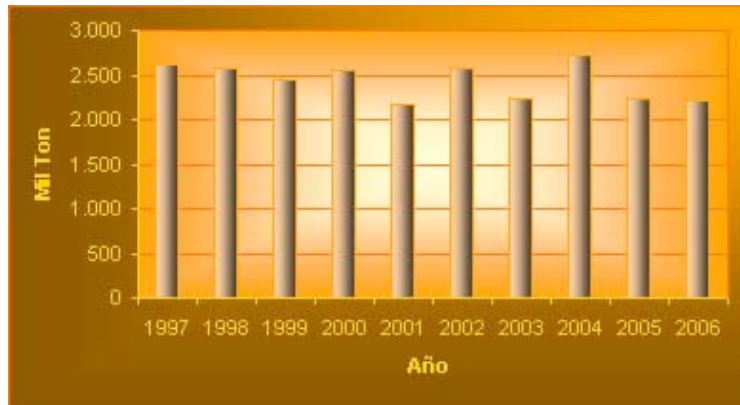


Figura 1.7. Evolució de la producció mundial de suc concentrat de taronja.

Per al 2007 s'espera que es redueixi la producció mundial en un 2%, sobretot a causa de les pitjors collites al Brasil i a Florida (EUA), on es destina a la producció de suc prop del 95% de la collita de taronges.

D'altra banda, si bé la producció de la Xina és encara força minsa en relació al volum mundial, la seva capacitat s'ha duplicat en els darrers anys, i registra fortes inversions en noves indústries. Per al 2007 s'espera que produeixi unes 10000 t de suc (*Bruzone, 2007*). Ara bé, la importància de la Xina radica en el potencial creixement del seu consum, i en el fet que s'haurà d'abastir fonamentalment de la producció de la Unió Europea, ja que les exportacions de Brasil es destinen fonamentalment a cobrir la demanda nord-americana.

Pel que fa al destí, el 70% de la producció mundial es dedica a l'exportació. Brasil lidera també aquest aspecte, enviant producte bàsicament a la Unió Europea (62%) i als Estats Units (20,5%) (*Bruzone, 2007*). El gràfic següent mostra la participació de cada estat en les exportacions totals.

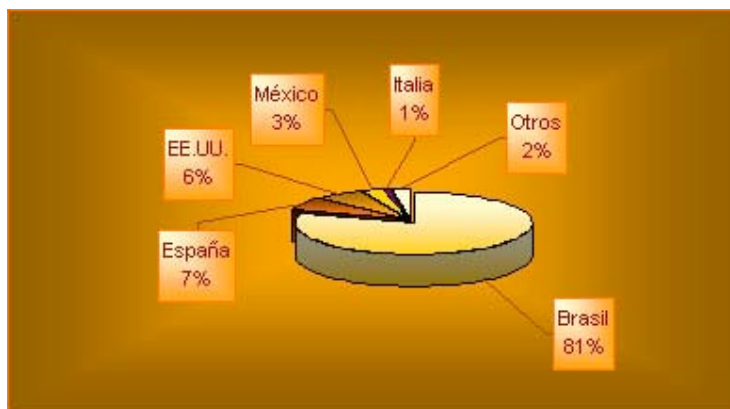


Figura 1.8. Distribució de les exportacions de suc de taronja concentrat a nivell mundial.

El principal comprador de suc de taronja concentrat són els Estats Units, que absorbeixen el 35% del total importat. El segueixen Japó (15%), Espanya (13%) i la Xina (10%). Com es pot observar, entre aquests 4 mercats absorbeixen prop de $\frac{3}{4}$ parts de les importacions. Segons aquestes dades, en ser els Estats Units el principal importador mundial i a la vegada el segon productor, el mercat internacional estarà marcat fonamentalment per les oscil·lacions en la seva producció (Bruzzone, 2007).

Estudis del departament Citrus de Florida indiquen una previsió a l'alça de la demanda de suc de taronja a nivell mundial, que correspondria a un 1,5% anual als Estats Units i Canadà, un 3% a Europa occidental i un 4% a la resta del món, incloent el Japó i el sud-est asiàtic (Bruzzone, 2007). No obstant, les previsions indiquen que aquest augment de la demanda no podrà ésser satisfet degut a la reducció de la producció anteriorment esmentada.

Pel que fa a Espanya, i segons l'Associació Espanyola de Fabricants de Sucs (Asozumos), les exportacions de suc de taronja de tot tipus van presentar l'any 2005 un increment del 27% en pes respecte del 2004, fet que representà un increment del 34% en valor.

Taula 1.10. Comparació del comerç exterior de l'estat espanyol els anys 2004 i 2005 (Asozumos).

ESTADÍSTICA DE COMERCIO EXTERIOR DE ZUMOS					
COMPARATIVA 2004/2005					
	Crecimiento Toneladas		Crecimiento Miles de €		
	Exp	Imp	Exp	Imp	
200911 Jugo naranjas cong., s/ alcohol, incl. c/ azúcar	-0,15	-0,1	-0,09	-0,12	
200912 Jugo naranja, sin ferment., sin adic. de alcohol	0,27	0,16	0,34	0,13	

1.2.5- Situació del mercat europeu.

Segons l'estadística de l'Associació Espanyola de Fabricants de Sucs (Asozumos), l'evolució del consum total de suc per habitant presenta una clara tendència a l'alça des del 1980, havent-se multiplicat per 5 en el cas d'Espanya (de 5,0 a 25,3 l per habitant), i havent-se triplicat en el conjunt d'Europa (de 8,1 a 25,3 l per habitant). La Taula 1.11 mostra aquesta evolució (www.asozumos.org):

Taula 1.11. Evolució del consum de suc de fruita per habitant i any.

Per-capita-consumption fruit juice / fruit nectar in Western Europe and the USA									
Country	per-capita-consumption in litres								Population 2004 in million
	1980	1985	1990	1995	2000	2002	2003	2004¹	
Germany	19,4	25,2	39,6	40,7	40,6	40,4	42,0	40,3	82,5
France	2,9	4,2	8,3	16,5	20,5	21,7	22,4	21,7	60,4
Netherlands	18,3	18,3	22,0	24,4	26,1	24,4	24,8	24,7	16,2
Belgium	9,3	10,2	14,5	19,4	20,5	19,7	20,2	20,8	10,8
Italy	3,3	4,7	7,5	9,0	10,5	11,9	15,3	14,6	57,4
Great Britain	7,4	12,0	17,9	19,6	19,0	21,3	22,8	23,2	59,4
Ireland	3,6	5,3	8,0	10,4	13,3	16,2	16,6	16,8	4,0
Denmark	13,5	15,7	18,6	18,5	19,0	24,0	24,9	24,8	5,4
Greece	0,5	1,3	4,6	6,6	8,5	15,1	14,9	15,1	11,0
Spain	5,0	6,3	11,5	15,4	16,5	22,0	24,4	25,3	41,1
Portugal	0,8	0,6	2,3	5,3	7,1	11,1	11,1	11,4	10,1
Austria	-	-	-	31,4	37,8	32,0	29,1	28,0	8,1
Sweden	-	-	-	20,1	21,5	23,7	24,5	23,8	8,9
Finland	-	-	-	23,6	26,1	32,0	32,0	32,2	5,2
EU-15 in total	8,1	10,4	17,5	21,3	22,6	24,4	25,7	25,3	380,5
Austria	12,6	16,5	27,7	-	-	-	-	-	-
Sweden	20,1	19,2	19,5	-	-	-	-	-	-
Finland	13,4	9,6	14,4	-	-	-	-	-	-
Norway	9,1	10,5	13,4	19,5	25,5	33,3	32,2	33,3	4,6
Switzerland	19,4	23,3	33,3	30,0	30,0	29,1	31,1	30,7	7,2
Western Europe	-	-	-	21,4	22,8	24,4	25,9	25,5	392,3
USA	24,0	25,1	27,5	30,0	30,0	35,7	35,7	32,5	297,0

1.2.6. Situació del mercat espanyol.

Segons l'estadística d'Asozumos, que es mostra a la Taula 1.12, el suc de taronja representa, en qualsevol de les seves variants, la quantitat més important de tots els sucus que es consumeixen a l'estat espanyol. A més a més, l'evolució del consum del suc procedent de concentrat (part superior de la taula) sembla haver-se estabilitzat, ja que les fluctuacions que s'observen no són importants respecte al volum total.

Taula 1.12. Evolució del consum de sucus a Espanya.

SABOR	2004			2005			2002		
	CANTIDAD	%	Δ	CANTIDAD	%	Δ	CANTIDAD	%	Δ
NARANJA	148,2	28,1	-1,8	150,9	28,5	7,2	140,7	27,4	-2,2
TOMATE	9,8	1,9	-3,9	10,2	1,9	6,2	9,6	1,9	-2,1
MANZANA	31,7	6,0	2,3	31,0	5,9	-3,4	32,1	6,3	-3,7
MELOCOTÓN	144,1	27,3	1,0	142,7	27,0	-0,5	143,4	28,0	-4,9
PIÑA	146,7	27,8	-1,3	148,6	28,1	4,8	141,8	27,6	-1,3
TROPICAL	6,2	1,2	12,7	5,5	1,0	-16,7	6,6	1,3	-0,9
ENRIQUECIDOS	15,8	3,0	9,7	14,4	2,7	-4,6	15,1	2,9	25,2
OTROS	24,5	4,6	-4,3	25,6	4,8	8,5	23,6	4,6	-6,7
TOTAL ZUMOS	527,0	100,0	-0,4	528,9	100,0	3,1	512,9	100,0	-2,4
TOTAL ZUMOS REFRIGERADOS	24,1	100,0	13,1	21,3	100,0	22,5	17,4	100,0	2,8
NARANJA	0,4	100,0	-42,9	0,7	100,0	-61,1	1,8	100,0	-
TOTAL ZUMOS CONGELADOS	0,4	100,0	-42,9	0,7	100,0	-61,1	1,8	100,0	-
MELOCOTÓN	72,0	39,2	-2,2	73,6	39,2	5,0	70,1	39,6	1,4
NARANJA	24,0	13,1	-4,8	25,2	13,4	4,1	24,2	13,7	3,9
PIÑA	48,7	26,5	-3,8	50,6	27,0	5,4	48,0	27,1	0,4
PERA	-	-	-	3,7	2,0	2,8	3,6	2,0	5,0
ALBARICOQUE	-	-	-	1,7	0,9	21,4	1,4	0,8	15,5
TROPICAL	9,8	5,3	6,5	9,2	4,9	19,2	7,7	4,4	37,5
OTROS	29,2	15,9	0,3	23,7	12,6	8,0	22,0	12,4	10,4
TOTAL NÉCTARES	183,7	100,0	-2,1	187,7	100,0	6,0	177,0	100,0	3,9
NÉCTARES SIN AZÚCAR AÑADIDO	136,7	100,0	9,3	125,1	100,0	19,0	105,1	100,0	28,3
MOSTO/ZUMO DE UVA	45,8	100,0	-7,3	49,4	100,0	-6,6	52,9	100,0	-3,2
TOTAL MERCADO	917,7	100,0	0,5	913,1	100,0	5,3	887,1	100,0	1,9

1.3- L'elaboració del suc de taronja.

Després d'analitzar les principals característiques del suc de taronja concentrat, convé fer un repàs a les etapes que en constitueixen el procés d'obtenció, així com també a les diverses línies de processat de subproductes que se'n deriven i les corresponents instal·lacions necessàries.

La millor forma de fer-ho, per tal d'obtenir una visió global del que és la producció de suc de taronja concentrat a nivell d'enginyeria, és analitzar el procés productiu com si es tingués l'objectiu de dur a terme el disseny d'una nova planta amb totes les etapes necessàries per a la redacció del seu avantprojecte. D'aquesta manera es posen sobre la taula tots els termes importants que acaben definint des de la procedència de la matèria primera fins a la maquinària emprada i, en definitiva, la qualitat del suc. En primer lloc s'ha fet un repàs a les alternatives tecnològiques del procés productiu amb els avantatges i inconvenients de cadascuna i, seguidament, a les alternatives d'enginyeria que fan possible aplicar les tecnologies definides.

3.1 Estudi de les alternatives tecnològiques.

A continuació es detallen de manera breu alguns dels aspectes més importants de les etapes de la cadena de producció, així com les alternatives tecnològiques existents.

1: Recepció.

La fruita es rep en camions que, passant per la bàscula soterrada, es pesen. Posteriorment es descarreguen i s'emmagatzemen les taronges en espera de la seva entrada en producció, tenint cura d'evitar els cops i aixafaments excessius de la fruita. Durant el procés es realitzen les inspeccions de calibre i aspecte extern, i es prendran les mostres per a fer les altres anàlisis.

2: Emmagatzematge.

Les taronges rebudes podran acumular-se de dues maneres:

- A l'aire lliure. Cal evitar colpejar excessivament les taronges, ja que s'alterarien per la zona del cop si es mantinguessin alguns dies (un màxim de 15).
- Submergides en aigua. En aquest cas, el desplaçament dels fruits cap a altres parts de la instal·lació es duu a terme mitjançant l'empenta provocada per la circulació de l'aigua.

✓Es decideix emmagatzemar les varietats que no requereixin refrigeració a l'aire lliure, per tal de reduir el consum d'aigua i afavorir l'espera del grau de maduresa òptim en cas que sigui necessari.

3: Rentat.

Eliminació de la matèria que pugui contaminar el suc o els olis essencials.

- Neteja en sec. Mitjançant una corrent d'aire a pressió.
- Neteja per immersió. La fruita es submergeix en una piscina amb aigua i productes tensioactius. Comporta un gran consum d'aigua. Sol fer-se aprofitant l'emmagatzematge en basses a nivell de terra.
- Neteja per immersió amb bombolleig d'aire. Semblant a l'anterior, però afegint el bombolleig per tal d'augmentar l'agitació i millorar el rentat.
- Neteja per aspersió. La fruita entra en un mecanisme amb uns aspersors que li apliquen una dutxa d'aigua i productes tensioactius. Posteriorment es poleix la superfície de les taronges. L'eficiència de la neteja per aspersió depèn de la pressió, del cabal, i de la temperatura de l'aigua utilitzada, de la distància del producte al raig d'aigua, del temps d'exposició de l'aliment a la dutxa i del número de raigs d'aspersió utilitzats.

✓S'escull la neteja per aspersió ja que és la més efectiva i, a més a més, comporta un consum menor d'aigua que la dutxa a terme per immersió. La neteja en sec es descarta a causa de la gran pol·lució que sol portar la fruita destinada a la producció de suc.

4: Classificació per mida i color.

La seva funció és la d'eliminar les peces de fruita que no siguin aconsellables per a l'extracció del suc, tals com podrides, de calibre inferior al mínim (1"), grau de maduresa inadequat, etc. Aquesta etapa ha de dur-se a terme manualment; les persones encarregades de la selecció seran les que controlaran la qualitat de la fruita que entri definitivament al processat.

5: Calibrat.

Consisteix en la selecció i classificació per calibre de cada peça de fruita. Aquest procés és necessari per tal d'optimitzar el rendiment dels extractors. Cal evitar que les taronges s'apilin per assegurar que el procediment sigui el més precís possible.

- Manual. Les taronges passen a través d'una cinta transportadora, i es van repartint en diverses línies segons el seu calibre.
- Automatitzat. Les cintes transportadores fan circular els fruits per l'interior del mecanisme, on unes bobines s'ajusten verticalment a la mida exacta de la peça.

✓El calibrat es farà de manera automàtica, ja que cal garantir l'ajust exacte dels extractors a cada peça de fruita. A més a més, d'aquesta manera es redueix la necessitat de mà d'obra. Es solen seleccionar tres grups de calibres: de 1" a 2", de 2" a 3 ¼" i de 3 ¼" a 5".

6: Extracció.

El fonament bàsic de l'extracció del suc és la compressió de les cèl·lules del suc fent que quedi alliberat, i separant-lo de l'escorça, membrana, llavors i qualsevol altre producte indesitjable. L'escorça, polpa i llavors solen destinar-se a l'elaboració d'aliments per al bestiar. No obstant, l'escorça també pot emprar-se per a l'extracció de pectines, i la polpa per a la fabricació de melmelades i altres productes alimentaris. L'operació es duu a terme amb extractors específics.

- Extracció en fred. Es duu a terme l'extracció a temperatura ambient. Té els avantatges d'extreure menys quantitat d'olis essencials (amb la qual cosa es millora substancialment la qualitat organolèptica), prevenir la pèrdua d'aromes i

evitar el deteriorament per l'escalfament. En la mateixa operació es poden obtenir els olis essencials de l'escorça en forma d'emulsió.

- Extracció en calent. Millora el rendiment de l'extracció, elimina microorganismes, provoca la coagulació de proteïnes (facilitant-ne l'eliminació) i protegeix el suc de l'oxidació. En contrapartida, s'extreuen més olis essencials, es perden aromes i l'escalfament provoca canvis organolèptics.

✓La millor alternativa és dur a terme l'extracció en fred, per tal de prioritzar la qualitat del suc en detriment del rendiment.

7: Separació de sòlids.

Es separa del suc una certa quantitat de polpa, que sol ésser regulable. S'extreuen pectines, proteïnes i gomes. A continuació es descriuran les operacions que poden dur-se a terme en aquesta etapa:

- Tamisat. El tamisat és una selecció per mides, que permet dividir una mescla de partícules sòlides en fraccions amb una mida mitjana uniforme. S'utilitza en el procés ja que en el despolpat les partícules encara són massa grans per utilitzar alguns altres mètodes.

- Ultrafiltració. La ultrafiltració separa sòlids de líquids fent passar el fluid que conté les partícules en suspensió per una membrana porosa, ajudant-se de pressió. La mida del porus del medi de filtració ha de ser l'adequada per tal de retenir els compostos que es volen eliminar, però deixar passar els altres constituents del suc.

- Tractament enzimàtic. S'afegeixen enzims que provoquen la transformació de les pectines en àcid pèctic, que precipita.

- Encolat. Precipitació de substàncies mitjançant l'ús de clarificants orgànics. Sol resultar força car.

- Escalfament lleuger. S'utilitza per tal de precipitar substàncies col·loïdals. És un mètode ràpid, però pot produir alteracions organolèptiques, a més de pèrdues de compostos volàtils.

- Refredament. Procés de congelació i descongelació que provoca la precipitació de substàncies col·loïdals.

- Centrifugació. Eliminació de materials en suspensió per l'acció de les forces centrífugues que es generen durant la rotació. Cal anar amb cura de controlar la possible incorporació d'aire al suc.

Es tenen tres possibles alternatives:

- a) Tamisat + Escalfament + Tractament enzimàtic + Ultrafiltració.
- b) Tamisat + Encolat + Filtració.
- c) Centrifugació.

✓S'escull dur a terme la separació de sòlids mitjançant la tercera alternativa. L'escalfament necessari en la primera podria contribuir al deteriorament del suc. A més, l'addició de clarificants orgànics encarriria excessivament el procés.

8: Desaireació.

L'etapa de desaireació s'empra per prevenir l'oxidació de l'àcid ascòrbic, millorar l'aroma i el color del producte, disminuir la formació d'escuma i evitar la separació de sòlids en suspensió, estabilitzant el suc. Es basa en l'eliminació dels gasos dissolts. Es pot fer de dues maneres:

- Polvoritzant el producte en un ambient de buit.
- Bombollejant un gas inert en el suc, que arrossegarà l'aire dissolt.

✓Es decideix emprar el mètode de polvorització en l'ambient de buit, ja que l'arrossegament amb gasos inerts podria provocar pèrdua d'alguns components volàtils, i és més adequat en l'elaboració de begudes carbòniques.

9: Concentració.

La concentració es duu a terme per tal d'abaratir els costos de transport i conservació del suc. Pot dur-se a terme per procediments diversos. Els més emprats són:

- Osmosi inversa. Procés a través de membranes. Només pot fer-se amb suc clarificats. Té els avantatges que no es perden aromes i el producte no és alterat per la temperatura, però resulta car. A més, no es poden assolir concentracions superiors als 30 °Brix degut a la fragilitat de les membranes.

- Crioconcentració. Es retiren els cristalls que es formen en congelar-se. Cal efectuar el procés en contínua agitació per tal que els cristalls siguin només d'aigua. De la mateixa manera que l'osmosi inversa, també és car, raó per la qual aquests procediments només s'empren per a suc d'alta qualitat i valor afegit.

- Evaporació. S'empren tractaments tèrmics per eliminar part de l'aigua que conté el suc. Per tal de minimitzar les alteracions causades per la temperatura s'han desenvolupat les tècniques d'evaporació al buit o a baixes pressions. En aquest tipus de processos també s'eliminen els aromes volàtils, que es recuperen, es concentren fins a 150 vegades i s'afegeixen en la reconstitució. En aquests sistemes es duu a terme un preescalfament i una primera fase d'evaporació, després de la qual el suc és pasteuritzat i estabilitzat. Durant l'evaporació, el producte és introduït a la cambra a gran velocitat (termoacceleració). Abans d'abandonar l'evaporador, el producte és refredat fins a una temperatura al voltant dels 10°C.

✓ La solució òptima seria combinar una primera fase de crioconcentració, duta a terme sobre tot el suc, amb una posterior d'evaporació només sobre una part del mateix. D'aquesta manera s'evita la pèrdua total d'aromes i les propietats organolèptiques i nutricionals del producte no es veuen gaire afectades per la temperatura. No es realitza completament per crioconcentració ja que, en aquest cas, s'alentiria excessivament la producció, el procés resultaria molt més car i no es podria assolir el grau de concentració desitjat. L'osmosi inversa es descarta per les limitacions tècniques que suposa i pel fet que resulta encara més car que la crioconcentració, degut a les grans pressions que s'han d'aplicar.

10: Refrigeració.

La refrigeració del suc procedent de la concentració es realitza en intercanviadors de calor. Posteriorment s'emmagatzema en tancs d'acer inoxidable, també refrigerats, en espera d'ésser envasat o bé expedit.

11: Envasat.

En el cas que el client ho desitgi, el producte s'envasa asèpticament en bidons de 250 kg, mitjançant una dosificació automàtica.

Tecnologia d'altres aspectes de la planta.

12: Sistema de premsat d'escorces.

Es duu a terme el premsat provocant una considerable reducció del volum, que permet una posterior conservació i transport més econòmics.

13: Sistema de neteja in situ CIP (Clean In Place).

La neteja i desinfecció de totes les parts de les instal·lacions que entren en contacte amb el producte s'acompliran mitjançant un sistema especial de tancs, canonades, vàlvules i bidons d'alta pressió, que garanteixen la correcta arribada dels productes desinfectants a tots els racons de la línia de processat.

problemàtic en el cas de les taronges, ja que tenen una escorça relativament dura i que d'altra banda no resulta essencial preservar quan es destinaran a l'extracció del suc.

- Netejadores de cinta. Consisteixen en una cinta contínua perforada que desplaça els aliments sota un conjunt d'aspersors. El moviment de les peces més petites sota les dutxes pot aconseguir-se utilitzant sistemes de transport vibratori.

- Netejadores de rodets. S'empren amb els productes de forma gairebé esfèrica, ja que es millora el contacte de la peça amb l'aigua de neteja.

✓ L'alternativa escollida es la netejadora de rodets, ja que al fer girar el producte sobre els rodets, es realitza un millor rentat de tota la superfície de les taronges.

Sistema de transport intern.

El sistema de transport intern serà necessari en l'etapa de classificació manual i el transport per tota la planta. Les alternatives existents són:

- Transportador de rodets. Poden ser accionats per cintes o per cadenes. Els rodets tenen als seus extrems uns engranatges que s'acoblen a cadenes sense fi que els impulsen. Per a elements de gran mida, existeix la possibilitat d'instal·lar rodets de rodes. Provoquen el gir dels productes de forma esfèrica a mesura que són transportats.

- Transportador de cinta o de banda. Una cinta sense fi accionada per fricció en un extrem i recolzada en un cilindre lliure en l'altre. Les cintes poden ser de diferents materials. Pot estar dissenyada en forma plana o en forma d'artesa, permetent augmentar la seva capacitat. Tenen un baix consum d'energia, i no requereixen gaire manteniment.

- Transportador de travesses: Estan formats per planxes de metall remolcades per cadenes sense fi. Proporcionen una superfície rígida i plana. També requereixen poc manteniment.

- Transportador de cadena. Consisteix en un transport sobre una cadena mòbil, proveïda d'una sèrie de travessers de seccions diferents. És més adequat per a productes en pols.

- Transportador vibratori. Utilitza la inèrcia del material, que es desplaça per un moviment d'avançament relativament lent de la superfície del transportador, per tal de mantenir el flux del producte durant un moviment ràpid cap endarrere de la superfície del transportador. Ocupen molt espai i solen resultar cars.

✓ S'escull dur a terme el transport en l'etapa de classificació mitjançant transportadors de rodets, ja que el gir que es provoca sobre les peces de fruita facilita el reconeixement visual de les peces de fruita. S'emprarà una cinta de tipus fraccionat, que permet una millor utilització de l'espai. En aquest tipus de cinta, en un primer tram arriben 3 corrents de taronges, el del mig dels quals té el doble de cabal que els dos laterals, sobre els quals es duu a terme la classificació. En el segon tram, aquestes dues corrents s'ajunten a la part central, mentre que la que ocupava el carril central es divideix en dos que van cap als costats, realitzant-se la selecció sobre aquestes.

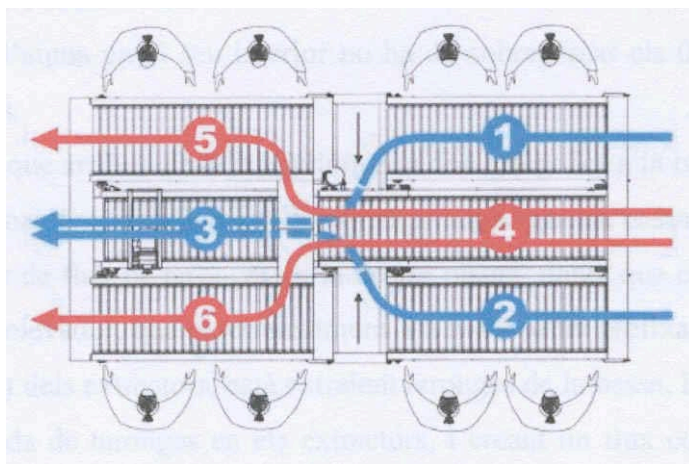


Figura 1.10. Cinta transportadora de tipus fraccionat.

Pel que fa al transportador per al rebuig, es col·locarà per sota del transportador per a la classificació una cinta en forma d'artesa, que conduirà a un elevador de catúfols que a la seva vegada deixarà les taronges a una altra cinta d'artesa elevada, des d'on seran conduïdes a l'àrea de subproductes i descarregades en contenidors.

Calibradores.

Les alternatives per a dur a terme el calibrat són:

- Tamisos d'obertura fixa. Les taronges van passant a través dels tamisos, primer pels més petits i finalment pels més grans. El moviment s'aconsegueix per vibració els marcs als quals estan units els tamisos.

- Calibrat electrònic. Un sensor escaneja peça per peça i determina el seu calibre, separant-la al grup corresponent. Sol resultar lent i excessivament car, sobretot per a les fruites destinades a la producció de suc.
- Calibrat amb rodets. Les fruites es fan passar pel mig d'un parell de rodets que van girant provocant el desplaçament, mentre que van augmentant la separació entre ells. El nombre de calibres a separar s'ajusta col·locant els separadors als col·lectors que recullen les peces al caure a la posició adequada. Existeix la possibilitat de col·locar dos parells de rodets un sobre l'altre, de manera que s'aconsegueixi una obertura variable esglaonadament entre ells. Això permetrà augmentar la velocitat de la classificació.
- Calibrat amb cintes inclinades. Funciona de manera similar al calibrat amb rodets, però el desplaçament es produeix entre dues cintes transportadores inclinades, entre les quals va augmentant progressivament la separació.
- Calibrat amb cinta i rodet. Sistema mixt entre els anteriors. Consisteix en una cinta transportadora, lateralment inclinada, en direcció a uns rodets accionats mecànicament. La separació entre els rodets i la cinta s'ajusta de manera que s'obtinguin les categories de mida desitjades.
- Calibrat amb cargol sens fi. Remolca la fruita per mitjà de dos espirals parcialment superposats, un dels quals es continu i l'altre esta dividit en seccions. La separació entre les seccions i l'espiral continu es pot ajustar, de manera que l'obertura augmenti esglaonadament.

✓ El calibrat es realitzarà amb un sistema de rodets amb obertura esglaonada, ja que els rodets són adequats per provocar el desplaçament de les peces esfèriques, i el doble parell de rodets permetrà augmentar-ne la capacitat. Tal i com es descrigué en l'apartat d'alternatives tecnològiques, la màquina separarà les taronges en 3 grups segons el seu calibre, adequats a les 3 mides de copa dels extractors: de 1" a 2", de 2" a 3 ¼" i de 3 ¼" a 5".

Extractors.

L'extracció pot dur-se a terme amb dues instal·lacions diferents:

- Sistema amb exprimidor de cilindres que actua sobre fruita partida en dues meitats. Unes fulles d'acer inoxidable parteixen la taronja. Les meitats passen a través d'un conjunt de dos cilindres rotatoris (mascle – femella), que pressionen les meitats i

extreuen el suc. Així, s'obté una corrent de suc amb polpa i llavors, i les escorces queden separades. Permet rendiments de fins al 95%, evitant que l'escorça de la taronja toqui en cap moment el suc. Els principals inconvenients d'aquest sistema són, en primer lloc, que treballa amb un rang de calibres força petit (de 2,1 a 3,9"), i que tan sols és capaç d'arribar a processar 150 peces per minut com a màxim.

- Sistema amb extracció per punció del fruit mitjançant un cilindre perforat, mentre unes copes metàl·liques comprimeixen el fruit. Entre els avantatges d'aquest sistema es troben la seva gran versatilitat (permet el canvi de les copes segons convengui), rapidesa, senzillesa i qualitat del suc extret, a banda que permet l'obtenció dels olis essencials simultàniament. Pot arribar a processar fins a 800 peces per minut, i treballar en un rang de calibres de 1 a 5".

La fruita arriba a l'extractor a través d'una cinta transportadora i es col·loca automàticament a la part inferior de la copa. En general, en tots els sistemes d'extracció de suc de cítrics, és molt important l'operació prèvia de calibrat de les peces per mides, ja que l'eficiència de l'extracció i la qualitat del suc obtingut estaran molt relacionades amb la correcta assignació de la mida de la fruita a la mida de copa apropiada. Una fulla d'acer inoxidable situada a la part superior talla un cercle d'escorça a la part superior de la peça, per tal de permetre la separació de l'escorça de les porcions interiors de la fruita. A la part inferior una altra fulla talla una altra porció d'escorça per a permetre l'accés del cilindre de tamisat en l'interior del fruit. La copa superior i la copa inferior subjecten el fruit durant tot el procés d'expressió per a evitar el seu trencament. El cilindre de pretamisat separa els elements interns del fruit en funció de la seva mida. El suc i la polpa passaran a través dels orificis del pretamisador i es dipositaran al dipòsit de suc, mentre que les membranes i llavors es descarregaran pel tub inferior.

En la primera fase del cicle d'extracció, la copa superior es desplaça cap baix provocant una pressió al cítric de manera que les fulles superior i inferior comencen a tallar els extrems superior i inferior del fruit. El disseny de les copes permet que el fruit quedi perfectament subjectat, evitant que es trenqui i aconseguint una extracció uniforme durant tot el procés. Llavors, els dits de les copes s'entrecreuen i l'augment de pressió sobre el fruit obliga al suc i a les parts interiors del fruit (polpa, membranes i llavors) a passar a través de la base al cilindre de tamisat. A la vegada, l'escorça comença a sortir per la part superior, entre la copa i la fulla.

Un cop finalitzada l'extracció, les porcions interiors del fruit es troben localitzades a l'interior del cilindre de tamisat. En aquest moment, el tub de l'orifici es mou cap amunt, pressionant el contingut del cilindre de tamissat, provocant que el suc i la polpa passin a través dels orificis del tamís i passin al dipòsit col·lector de suc. Les parts del fruit de mida més gran, que no poden travessar el tamís, són descarregades per un orifici del tub inferior i evaquades fora de la màquina. Les escorces, trencades a l'ésser forçades a passar a través dels dits de les copes, s'eliminen per la part superior de la màquina, dipositant-se en un col·lector. Durant l'extracció les escorces, forçades a passar a través dels dits de les copes, alliberen els olis essencials continguts a les vesícules. Aquest oli és arrastrat mitjançant una corrent d'aigua i recollit per separat com una emulsió.

✓ S'escull dur a terme l'extracció amb el segon sistema, ja que és capaç de treballar amb un rang de calibres més gran i té una productivitat més gran, podent processar un nombre de peces per hora molt més elevat.

Centrífugues.

Les diferents alternatives que existeixen per a dur a terme la centrifugació són les següents:

- Centrífuga de cambra tubular. Composta per una cambra cilíndrica, estreta i llarga que gira a gran velocitat dins d'una carcassa estacionària.
- Centrífuga de cambra i disc. Una cambra cilíndrica, ampla i relativament plana, gira a velocitat moderada, dins d'una carcassa estacionària. La cambra és en general accionada des del fons.
- Centrífuga de descàrrega per boquera (d'autoneteja). Del tipus de cambra i disc, però la cambra té forma bicònica, amb nombroses perforacions de 0.5 a 2 mm de diàmetre. La mida de les perforacions s'escull en funció del diàmetre de les partícules que es volen separar.
- Centrífuga de cambra cilíndrica (multicambra). La cambra anular està dividida en compartiments per tal de facilitar la separació dels sòlids insolubles.
- Clarificadora de cambra sòlida. S'utilitza quan es precisa clarificar grans volums d'un líquid que conté petites quantitats de sòlids. No resulta gaire adequada pel cas dels suc

de fruites, ja que la gran quantitat de sòlids a separar provocaria una obturació massa freqüent de la instal·lació.

✓ L'alternativa escollida és la de descàrrega per boquera o autonetejable, ja que és la que permet treballar d'una manera més còmoda, perquè va acumulant la polpa i residus automàticament, que són posteriorment conduïts a la zona de subproductes. Està constituïda totalment d'acer inoxidable, per garantia higiènica, major duració i fàcil neteja.

Desaireador.

Amb la planta de desaireació s'aconsegueix millorar el color i el sabor del suc, així com conservar el seu contingut en vitamina C, mitjançant l'eliminació de l'aire. El suc procedent d'un dipòsit és bombejat fins a un altre dipòsit regulador, el qual alimenta adequadament una bomba que impulsa el suc fins a la campana de desaireació, que consisteix en un tanc elevat connectat a una bomba de buit. A aquest tanc se l'anomena cambra de buit, i és on té lloc la desaireació pròpiament dita. El suc impulsat entra a la cambra a través d'una ranura gràcies a la qual es forma una pel·lícula de suc. Abans que el suc toqui les parets de la cambra té lloc la sortida de l'aire, que és absorbit per la bomba de buit. L'equip inclou un condensador col·locat a la part superior del tanc per tal d'evitar la pèrdua d'aigua i de substàncies aromàtiques. El suc desairejat és extret per una bomba del fons de la cambra de buit i enviat a les següents etapes del procés.

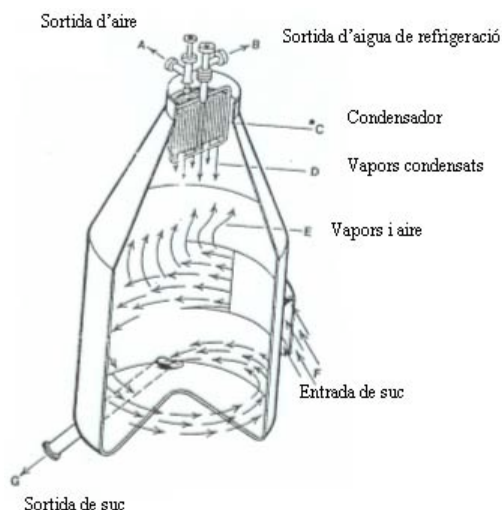


Figura 1.11. Esquema d'un desaireador.

Equips de crioconcentració.

Actualment només hi ha un tipus d'instal·lació de crioconcentració disponible per a les indústries: es tracta dels equips SNG (nucleació, creixement i separació). El funcionament d'un equip d'aquest tipus és el següent: en una primera etapa, els cristalls es formen a les parets d'un congelador de superfície raspada. En la segona etapa, el creixement i maduració dels cristalls de gel (creixement de cristalls grans a costa de la desaparició dels petits) ocorre al cristal·litzador o dipòsit de creixement dels cristalls. Posteriorment, en la tercera etapa, el llot de gel i el producte concentrat passen a un sistema separador d'ambdues fases; aquest pas és crític per a la viabilitat econòmica de la crioconcentració.

En equips comercials el concentrat es recircula per a permetre el maneig adequat dels llots de cristalls-concentrat; així, els temps de residència augmenten. S'empren columnes de rentat per a separar el gel que avança cap dalt a través d'una capa estacionària d'aigua de rentat, que desplaça la solució atrapada pel gel. Aquesta solució passa per uns filtres per a ésser recirculada també cap a l'equip congelador. El gel que s'obté a la part superior de les columnes està pràcticament lliure de sòlids de l'aliment. En lloc dels tamisos col·locats al dipòsit de creixement de cristalls també poden emprar-se separadors centrífugs per a dur a terme la mateixa funció. Són més eficients les unitats de crioconcentració de tres etapes, ja que el gel creix principalment en concentracions baixes i mitjanes, on les viscositats són baixes. Addicionalment, els temps de residència són menors als sistemes multietapa que als monoetapa.

Els equips de refrigeració retiren la calor de fusió del gel del suc. Els vapors del refrigerant, a més a més de continuar el seu cicle normal cap al condensador, poden ésser parcialment refredats als sistemes de fusió del gel, per tal d'aprofitar les seves baixes temperatures i estalviar energia.

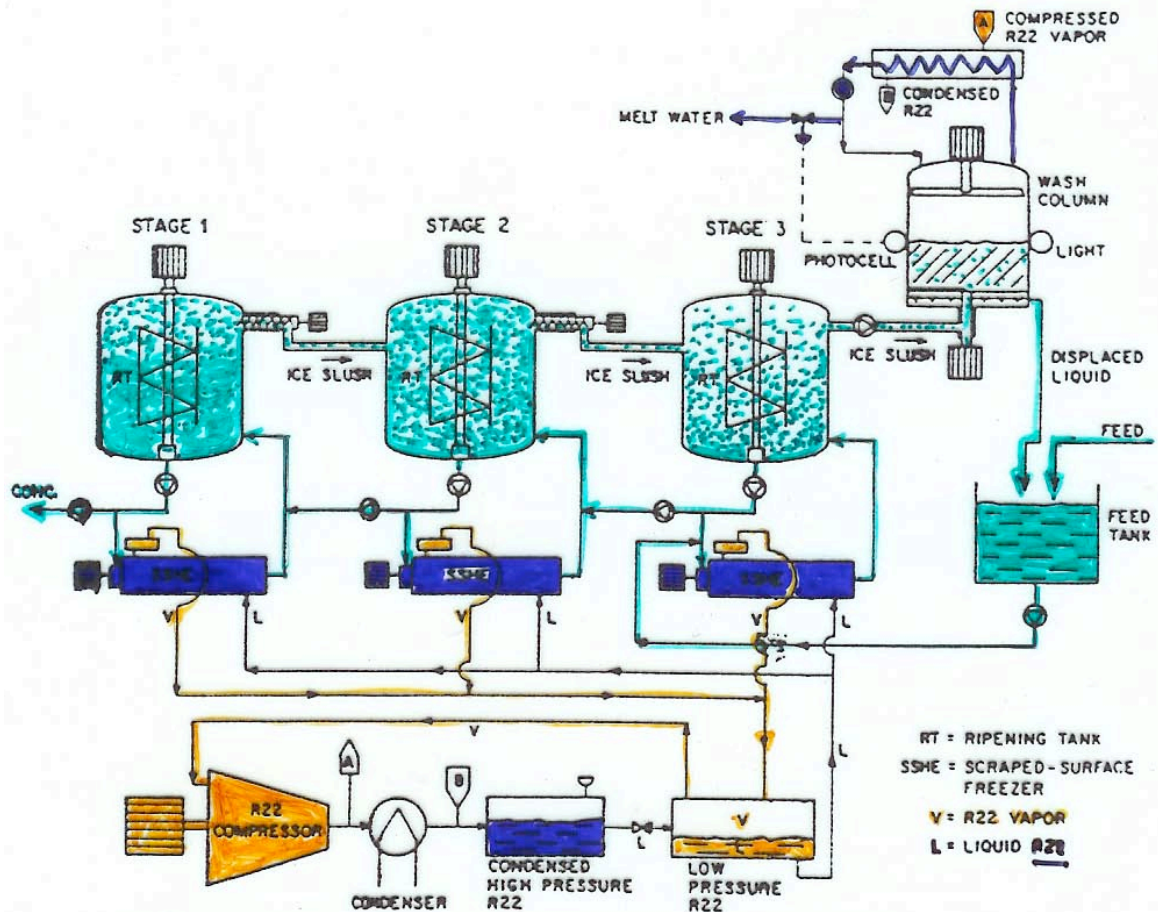


Figura 1.12. Esquema d'un sistema de crioconcentració SNG de tres etapes.

D'altra banda, hi ha un altre disseny d'instal·lacions de crioconcentració que es troba en fase experimental: el crioconcentrador de plaques (Gómez, 2005). En aquest equip, el suc recorre descendentment les plaques d'un intercanviador, per l'interior de les quals circula el fluid frigorífer. D'aquesta manera, es va formant gel a les parets de les plaques, quedant el fluid resultant més concentrat. El gel es recull en una safata situada a la base de les plaques, que està perforada per deixar passar el fluid concentrat però no el gel, que es desprèn a l'actuar el sistema de desglaç de l'evaporador, que pot dur-se a terme per qualsevol dels mètodes existents (inversió de cicle, resistència elèctrica, etc.). Aquest disseny té l'avantatge fonamental de resultar més econòmic en el funcionament que no pas el SNG.



Figura 1.13. Interior d'un sistema de crioconcentració de plaques. A l'esquerra, circulació del refrigerant i la solució a concentrar. A la dreta, recollida del gel format a la safata de la base.

Equips d'evaporació.

- Evaporador de tubs llargs de corrent descendent. Són els més utilitzats en el processat de suc. En aquests sistemes, l'evaporació té lloc en intercanviadors de tubs llargs. El suc entra en un primer intercanviador previ on és preescalfat amb el concentrat que surt de la darrera etapa, que es prerefreda. En un segon intercanviador previ, el suc segueix preescalfant-se amb els vapors que surten de la tercera etapa. El vapor comprimit des del compressor es retornat a la primera etapa d'escalfament del producte. El vapor evaporat a la primera etapa és utilitzat per a escalfar el producte a la segona, i el vapor resultant d'aquesta s'utilitza a la tercera etapa. Al compressor, la pressió de vapor s'incrementa considerablement, per tal d'augmentar també la temperatura de condensació. Un termocompressor s'instal·la abans de la primera etapa, per a augmentar la temperatura de condensació requerida. Després de la separació del vapor a la tercera etapa, aquest es troba amb un petit condensador on el vapor sobrant des de l'injector és eliminat. S'inclou un darrer intercanviador per refrigerar el concentrat fins a una temperatura de 10°C.

- Evaporador de plaques. Són intercanviadors que s'omplen alternativament amb el medi calefactor (vapor) i el suc. També tenen un sistema de recuperació dels vapors procedents del suc. El temps total de residència sol ésser més elevat. Solen ser menys adients que els de tubs per a productes amb viscositat elevada.

✓ S'escull dur a terme l'evaporació amb una instal·lació de tubs llargs de corrent descendent, ja que el menor temps de residència total permet obtenir un suc de millor qualitat. A més a més, en aquest tipus d'equips l'aigua evaporada en una etapa s'empra com a medi calefactor a la següent, amb el conseqüent estalvi energètic. D'altra banda, el suc és refrigerat en la mateixa instal·lació abans de sortir, de manera que ja no cal instal·lar un equip independent.

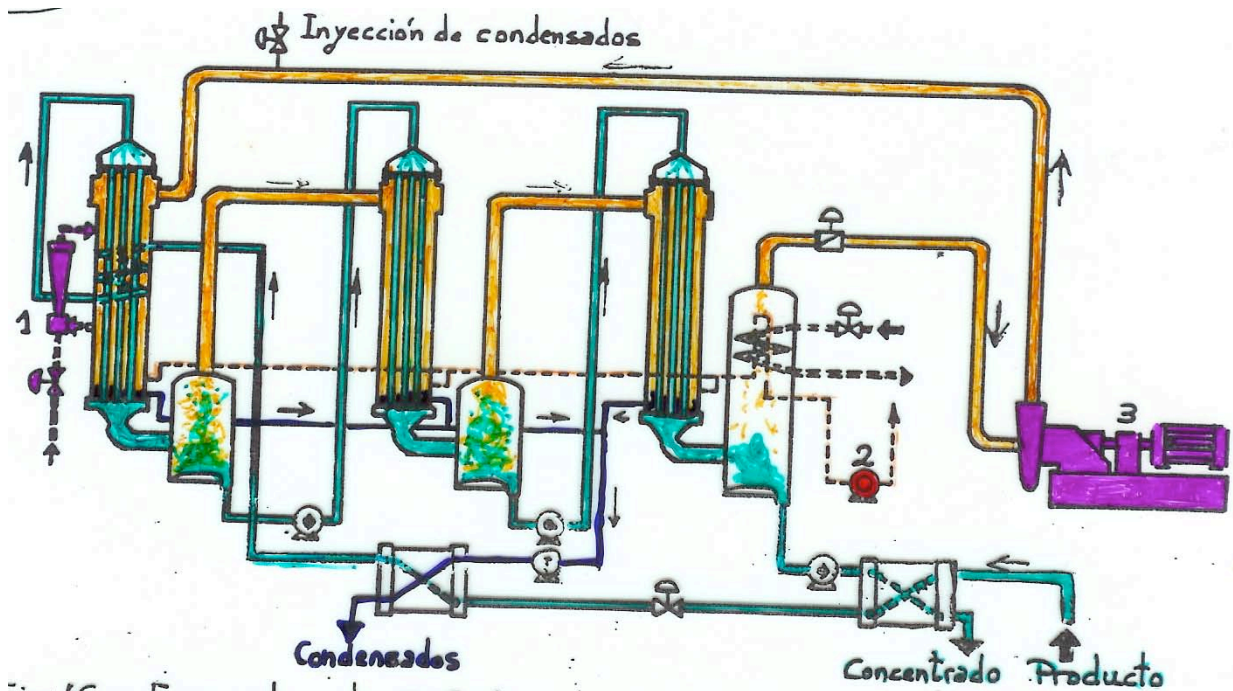


Figura 1.14. Esquema d'un equip d'evaporació de 3 etapes. (1:Termocompressor. 2:Bomba de buit. 3:Compressor.

Bombes.

És precisament en el disseny d'aquests equips que les característiques estudiades en aquest treball resulten de vital importància. Les bombes seran necessàries per impulsar el suc concentrat procedent dels dipòsits posteriors a les etapes de crioconcentració i evaporació cap a la mescladora, com també dels sòlids sortints de la centrifugació. Per als dos primers casos s'empraran bombes de pistó especialment dissenyades per a fluids alimentaris no newtonians. Per a la impulsió dels sòlids des de la centrífuga a la mescladora es pot utilitzar una bomba de doble membrana, dissenyada per a la impulsió de polpa a través de conductes en la indústria alimentària. En aquest tipus de bomba, les dues membranes van alternant les fases de succió i impulsió, és a dir, mentre una aspira l'altra impulsa.

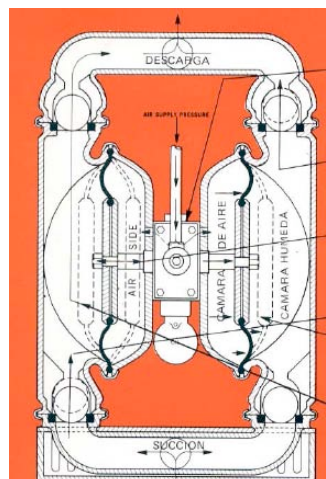


Figura 1.15. Bomba de pistó per a fluids no newtonians (e) i bomba de doble membrana (d).

Mescladores.

En aquesta etapa es tipifica el producte mesclant-se les quantitats adients de suc concentrat de les diverses varietats, de tal manera que l'obtingut al llarg de tot l'any presenti unes característiques el més constants possible. En aquest mateix moment es pot aprofitar per afegir la quantitat de polpa que contindrà el producte final.

Al mercat es poden trobar una gran quantitat de mescladores de diversos tipus. En el cas del suc concentrat, però, només seran viables aquells models destinats a la mescla de productes amb viscositats moderades o elevades.

- Mescladores d'artesa. Consten d'un recipient o dipòsit cilíndric a l'interior del qual hi ha un element mesclador que gira. N'hi ha dues variants, d'artesa estacionària i d'artesa giratòria
- Mescladora de cubeta horitzontal. Està composta per 2 braços pesats amb una forma especial que giren sobre un eix horitzontal en sentit contrari, un contra l'altre dins una cubeta. Les substàncies a mesclar són arrastrades cap al fons, amassades i cisallades contra les parets del recipient i entre els braços o fulles de la mescladora. El recipient pot ser obert o tancat i dotat d'una camisa de refrigeració per al control de temperatura, i sol ésser basculable per a facilitar la seva descàrrega.
- Mescladora dinàmica contínua. Consisteix en forçar el producte a través d'orificis de plaques perforades per mitjà d'un transportador de cargol simple o doble. El transportador gira a l'interior d'una cobertura cilíndrica molt poc separat de les parets

del recipient, que pot tenir dents fixes que interactuen amb els cargols. Els productes resulten així cisallats entre els cargols i les parets, sotmesos a una acció mecànica addicional a l'ésser forçats a passar a través dels orificis de la placa perforada que tanca el sistema.

- Mescladora estàtica contínua. Prescindeix de la necessitat de tancs de mescla, fet que representa un estalvi d'espai. Redueix el volum de producte retingut, el que facilita la neteja "in situ". Simplifica els problemes d'higienització associats als recipients voluminosos. Utilitzen el moviment dels propis productes a mesclar quan flueixen al llarg d'una tuberia sobre elements mescladors estàtics de contorn especial, situats a l'interior de la carcassa tubular. La mescla es produeix per una combinació de la divisió del flux, canvis en la direcció del mateix i moviments helicoidals introduïts pels elements mescladors, que poden tenir formes geomètriques variades. Operen amb líquids miscibles i immiscibles. Admeten materials de viscositat elevada. Qualsevol fluïd que pugui ésser bombejat a través d'una tuberia pot mesclar-se d'aquesta manera. Pot presentar problemes en els canvis de proporció entre les substàncies que s'estan mesclant, i també quan les proporcions entre aquestes substàncies són molt desiguals.

✓ La millor alternativa per dur a terme la mescla i tipificació és una mescladora dinàmica contínua, ja que és la que garanteix, per la seva manera de funcionament, una mescla més homogènia entre els components i una possibilitat de funcionament òptim encara que variïn les proporcions entre els constituents de la mescla

Tancs de conservació.

El suc concentrat s'emmagatzemarà en dipòsits d'acer inoxidable de 15.000 litres de capacitat, dins una sala climatitzada a 4°C.

Sistema d'envasat.

El procés d'envasat a realitzar es donarà o no en funció del format d'expedició que el client demani. Si el client ho precisa s'envasa el concentrat asèpticament en bosses de 250 kg col·locats a l'interior de bidons. La instal·lació d'envasat asèptic estarà protegida de la resta de la planta mitjançant un sistema de cortines de plàstic i mantenint l'interior lleugerament pressuritzat, fet que s'aconsegueix col·locant uns ventiladors que introduiran constantment aire prèviament filtrat. Les bosses entraran a l'interior de bidons, que estaran col·locats de 4 en 4 en palets, i un operari s'encarregarà de

desinfectar la boca del sac i col·locar-la a l'envasadora, que realitzarà l'emplenat per pes, purgat i tancat de les bosses.

Sistema CIP.

Es disposaran dos dipòsits, un per a aigua calenta i un altre per a solució netejadora bàsica, proveïts d'un aïllament. A més a més, es tindrà un altre dipòsit per a la recollida de l'aigua de neteja. Cada dipòsit anirà acompanyat de la seva bomba pertinent, i a més a més el de preparació de la solució netejadora tindrà el seu corresponent dosificador per al detergent.

Paral·lelament, es situaran dipòsits per a aigua i solució, acompanyats dels seus sistemes de bombeig, al costat de les instal·lacions d'extracció, centrifugació, crioconcentració, evaporació, mescla i emmagatzematge, que serviran també per a la neteja dels dipòsits anteriors a aquestes etapes.

Premsa per a les escorces.

Els subproductes sòlids que surtin de l'extracció seran processats amb una premsa contínua de bis sens fi per tal de reduir-ne el volum fins a un 65% de l'inicial i facilitar el seu emmagatzematge i transport. Aquest tipus de premsa és el que aconseguix una reducció més important de volum amb un cost de funcionament assumible en aquest tipus de subproductes.



Figura 1.16. Premsa contínua de bis sens fi.

✓ Resum de l'estudi de les alternatives.

Per tal de tenir una visió global del processat i els equips descrits fins ara, a continuació es resumeixen el procés i les alternatives per a cadascuna de les etapes.

Definició del procés.

1: Recepció.

La fruita es rep en camions que, passant per la bàscula soterrada, es pesen. Posteriorment es descarreguen en una tremuja excavada a nivell del sòl.

2: Emmagatzematge.

Les taronges s'emmagatzemen en espera de la seva entrada en producció, tenint cura d'evitar els cops i aixafaments excessius de la fruita.

3: Rentat.

Les peces de fruita es fan passar per la netejadora, on s'elimina la matèria que pugui contaminar el suc o els olis essencials mitjançant l'aspersió d'aigua amb productes tensioactius.

4: Classificació per mida i color.

La seva funció és la d'eliminar les peces de fruita que no siguin aconsellables per a l'extracció del suc, tals com podrides, de calibre inferior al mínim (1"), grau de maduresa inadequat, etc.

5: Calibrat.

Consisteix en la selecció per calibre de cada peça de fruita. Aquest procés és necessari per tal d'optimitzar el rendiment dels extractors. Cal evitar que les taronges s'apilin per assegurar que el procediment sigui el més precís possible. Es solen seleccionar tres grups de calibres: de 1" a 2", de 2" a 3 ¼" i de 3 ¼" a 5".

6: Extracció.

El fonament bàsic de l'extracció del suc és la compressió de les cèl·lules del suc de les taronges fent que quedi alliberat, i separant-lo de l'escorça, membrana, llavors i qualsevol altre producte indesitjable de trobar en el producte final.

7: Centrifugació.

Es separa del suc una certa quantitat de polpa, que sol ésser regulable en la mateixa centrífuga. S'extreuen pectines, proteïnes i gomes.

8: Desaireació.

L'etapa de desaireació s'empra per prevenir l'oxidació de l'àcid ascòrbic, millorar l'aroma i el color del producte, disminuir la formació d'escuma i evitar la separació de sòlids en suspensió, estabilitzant el suc. Es basa en l'eliminació dels gasos dissolts mitjançant la introducció en una cabra amb un ambient de buit. La incorporació d'un petit serpentí a la sortida de la corrent de gasos permet condensar components volàtils del suc i evitar-ne així la pèrdua.

9: Concentració.

La concentració es duu a terme per tal d'abaratir els costos de transport i emmagatzematge. Es combinarà una primera fase de crioconcentració, que es durà a terme sobre tot el suc, amb una posterior d'evaporació només sobre una part del mateix. D'aquesta manera s'evitarà la pèrdua total d'aromes i les propietats organolèptiques i nutricionals del producte no es veuran gaire afectades per la temperatura. Es crioconcentrarà tot el suc fins a 40 °Brix i, seguidament, el 50% es sotmetrà a evaporació fins a 80 °Brix. De la pròpia instal·lació de d'evaporació el suc concentrat sortirà a una temperatura de 10°C.

10: Mescla i tipificació.

El suc sortint dels dos processos de concentració serà conduït fins a la mescladora, on se li afegirà també un 1% de polpa procedent de la centrífuga.

11: Emmagatzematge frigorífic.

El producte acabat s'emmagatzemarà en tancs de 15.000 litres de capacitat a una temperatura de 4°C, en espera d'ésser envasat i/o expedit.

12: Envasat.

En el cas que el client ho desitgi, s'envasarà el suc concentrat asèpticament en bosses de 250 kg, mitjançant una dosificació automàtica. Aquestes bosses aniran embalades en bidons metàl·lics, que es col·locaran de 4 en 4 en palets.

13: Expedició.

El suc serà expedit després d'ésser envasat en les bosses asèptiques o bé directament en els camions cisterna que el client posi a disposició per al transport.

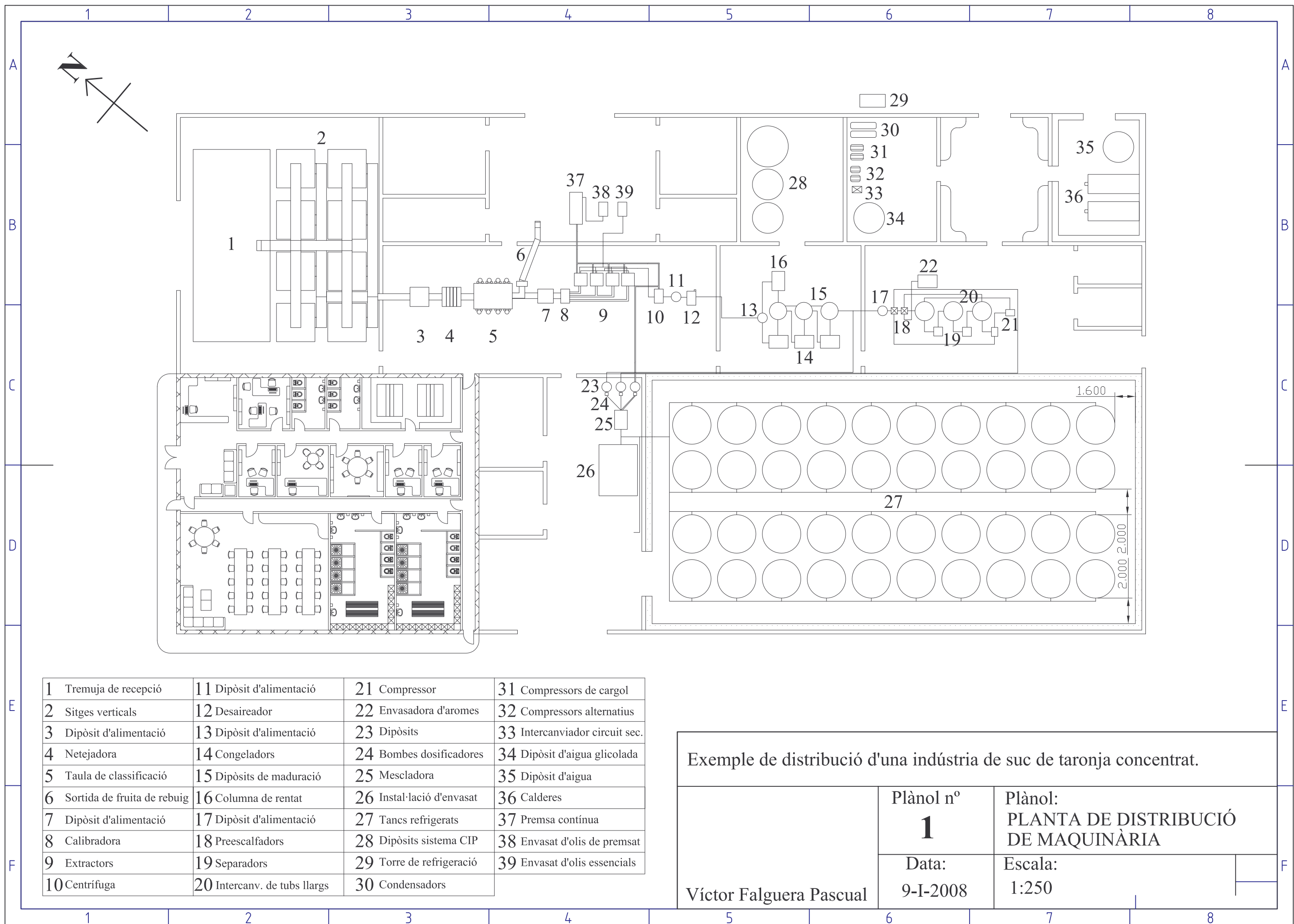
Resum de les alternatives tecnològiques.

Etapa	Alternatives	Alternativa escollida	Motius
1. Recepció	-		
2. Emmagatzematge	-A l'aire. -Submergides en aigua.	A l'aire.	-Reducir el consum d'aigua. -Afavorir l'assoliment de maduresa.
3. Rentat	-En sec. -Per immersió. -Per immersió amb bombolleig d'aire. -Per aspersió.	Per aspersió.	-Reducció del consum d'aigua. -Neteja més efectiva.
4. Classificació	Manual.	Manual.	
5. Calibrat	-Manual. -Automatitzat.	Automatitzat.	-Major exactitud. -Major capacitat. -Reducció de mà d'obra.
6. Extracció	-En fred. -En calent.	En fred.	-Millor qualitat del suc.
7. Separació de sòlids	-Tractament enzimàtic + ultrafiltració. -Tamisat + encolat + filtració. -Centrifugació.	Centrifugació.	-Alternativa més econòmica. -No deteriora el suc.
8. Desaireació	-En ambient de buit. -Per arrossegament amb gas inert.	-En ambient de buit.	-Evitar l'arrossegament de components volàtils.
9. Concentració	-Osmosi inversa. -Criocentració. -Evaporació.	Criocentració + evaporació.	-Millor qualitat organolèptica del suc. -S'evita la pèrdua d'una part de les aromes.

Resum de les alternatives d'enginyeria.

Equip	Alternatives	Alternativa escollida	Motius
Sitges d'emmagatzematge	-Sitja vertical. -Sitja excavada.	Sitja vertical.	-Reducir l'aixafament.
Netejadores per aspersió	-De tambor. -De cinta. -De rodets.	De rodets.	-Millor neteja al fer girar les peces.
Sistema de transport intern.	-De rodets. -De cinta. -De travesses. -De cadena. -Vibratori.	-De rodets en la classificació. -De banda en el transport auxiliar.	-Millor visió en la classificació. -Major capacitat en el transport auxiliar.
Calibradores.	-Tamisos d'obertura fixa. -Calibrat electrònic. -Amb rodets d'obertura simple o esglaonada. -Amb cintes inclinades. -Amb cinta i rodet. -Amb cargol sens fi.	Amb rodets d'obertura esglaonada.	-Calibrat exacte de peces esfèriques. -Major capacitat amb el doble parell de rodets.
Extractors.	-De cànula i pressió. -De pressió sobre fruita partida.	-De cànula i pressió.	-Major productivitat. -Rang de calibres més gran.
Centrífugues.	-De cambra tubular. -De cambra i disc. -De descàrrega per boquera. -De cambra cilíndrica. -De cambra sòlida.	De descàrrega per boquera.	-Major comoditat de treball.
Desaireador.	-		
Equips de crioconcentració.	-		
Equips d'evaporació.	-De tubs llargs de corrent descendent. -De plaques.	De tubs llargs de corrent descendent.	-Menor temps de residència total. -Estalvi energètic.
Mescladores.	-D'artesa. -De cubeta horitzontal. -Dinàmica contínua. -Estàtica contínua.	Dinàmica contínua.	-Garanteix una mescla més homogènia. -Major versatilitat.

A la pàgina següent es mostra un plànol de distribució en planta dels equips necessaris per dur a terme el procés de producció del suc de taronja concentrat en els termes que s'han definit en aquest apartat.



1	Tremuja de recepció	11	Dipòsit d'alimentació	21	Compressor	31	Compressors de cargol
2	Sitges verticals	12	Desaireador	22	Envasadora d'aromes	32	Compressors alternatius
3	Dipòsit d'alimentació	13	Dipòsit d'alimentació	23	Dipòsits	33	Intercanviador circuit sec.
4	Netejadora	14	Congeladors	24	Bombes dosificadores	34	Dipòsit d'aigua glicolada
5	Taula de classificació	15	Dipòsits de maduració	25	Mescladora	35	Dipòsit d'aigua
6	Sortida de fruita de rebuig	16	Columna de rentat	26	Instal·lació d'envasat	36	Calderes
7	Dipòsit d'alimentació	17	Dipòsit d'alimentació	27	Tancs refrigerats	37	Prensa contínua
8	Calibradora	18	Preescalfadors	28	Dipòsits sistema CIP	38	Envasat d'olis de premsat
9	Extractors	19	Separadors	29	Torre de refrigeració	39	Envasat d'olis essencials
10	Centrífuga	20	Intercanv. de tubs llargs	30	Condensadors		

Exemple de distribució d'una indústria de suc de taronja concentrat.		
Víctor Falguera Pascual	Plànol nº	Plànol:
	1	PLANTA DE DISTRIBUCIÓ DE MAQUINÀRIA
	Data:	Escala:
	9-I-2008	1:250

1.4. Introducció a la reologia.

La reologia és la ciència que estudia la deformació i el flux de la matèria, i la manera com els materials responen a l'aplicació de forces i tensions. Tots els materials tenen propietats reològiques, motiu pel qual aquesta sapiència resulta molt rellevant en nombrosos camps d'estudi com ara geologia, mecànica de sòls, processat de plàstics, síntesi de polímers i compostos, dispersió de pigments, bioenginyeria, cosmètica, materials estructurals, etc. (Steffe, 1976). En la tecnologia d'aliments, les principals aplicacions de la reologia són (Muller, 1973; Steffe, 1996):

- Càlculs sobre enginyeria de processos incloent un ampli rang d'equipaments com canonades, bombes, extrusionadors, mescladores, intercanviadors de calor, homogeneïtzadors, viscosímetres online,... En el disseny d'aquests equips es treballa sempre amb uns marges de seguretat o d'incertesa, que costen diners. Com millor es coneguin les característiques reològiques dels productes, més eficients seran les instal·lacions.
- Determinació de la funcionalitat de certs ingredients en el disseny de nous productes alimentaris.
- Control de qualitat de productes finals o intermitjos.
- Anàlisi de la vida útil.
- Avaluació de la textura dels aliments per correlació amb l'anàlisi sensorial. Les característiques reològiques influeixen de manera decisiva en l'acceptació del producte.
- Anàlisi de les equacions d'estat reològiques. Coneixement de l'estructura dels compostos.

En l'estudi de la reologia es troben dues dificultats essencials. D'una banda, existeixen una gran quantitat de materials de naturalesa molt diversa, fet que fa difícil la seva classificació i el seu estudi en condicions homogènies. De l'altra, és ben sabut que qualsevol producte mostra un comportament diferent en funció de les condicions en les quals és estudiat. En algunes ocasions, fins i tot, en situacions diferenciades de la vida quotidiana alguns d'aquests materials poden comportar-se com a sòlids o com a líquids (Muller, 1973).

1.4.1- Els patrons reològics: substàncies ideals.

Com en moltes disciplines, en la reologia s'intenta agrupar els elements a analitzar que tinguin propietats similars per tal de fer més senzill el seu estudi. D'aquesta manera, resolent la primera dificultat esmentada al paràgraf anterior, es prenen alguns punts de referència constituïts per substàncies ideals, i a partir de combinacions de les característiques d'aquests models s'intenta definir la resta.

Així, els dos models principals en els quals es basa la teoria reològica són el sòlid ideal, descrit per Hooke, i el líquid ideal, descrit per Newton. Tant l'un com l'altre constitueixen els límits del comportament reològic, i es defineixen com a isotròpics, carents d'estructura i segueixen amb presició les seves respectives lleis. No cal dir que en la realitat ni l'un ni l'altre existeixen.

D'altra banda, per tal de resoldre la segona dificultat que es plantejava, constituïda pel diferent comportament de qualsevol producte en funció de les condicions en les quals es troba, s'especifiquen tots els paràmetres que poden influir en la realització de les determinacions, essencialment longituds, massa, temps i temperatura (*Muller, 1973*).

1.4.2- Els fluids.

Els fluids són agregacions de molècules, molt separades entre si en els gasos i més properes en els líquids, essent molt més gran la distància entre molècules que el seu propi diàmetre en ambdós casos. Les molècules es mouen lliurement i es considera que la variació de les seves propietats és tan suau que es pot utilitzar el càlcul diferencial per analitzar-les. Algunes propietats interessants dels fluids són:

- Isotropia: Les propietats dels fluids són iguals en totes les direccions.
- Mobilitat: No tenen forma pròpia i s'adapten al recipient que els conté. En altres paraules, un esforç infinitament petit provoca una deformació infinitament gran.
- Compressibilitat: Variació de volum a l'ésser sotmesos a un esforç. La majoria de líquids són pràcticament incompressibles.
- Viscositat: Mesura de la resistència que ofereix un fluid al ser deformat per un esforç tallant (*Symon, 1971*).

1.4.3- Fluids newtonians.

Per definició, un *fluid newtonià* és un fluid ideal, que no té propietats elàstiques, és incompressible, isotròpic i no té estructura. No existeix en la realitat, però molts dels fluids reals mostren un comportament newtonià en un rang molt ample d'esforços tallants; són els anomenats fluids newtonians. Gran part dels fluids d'interès en l'enginyeria, com l'aigua, l'oli, la gasolina, l'alcohol, l'aire o el vapor d'aigua són newtonians. (Muller, 1973).

Un fluid newtonià es caracteritza perquè l'esforç de cisallament és linealment proporcional al gradient de velocitats en el pla perpendicular a l'aplicació de l'esforç, essent la constant de proporcionalitat la *viscositat* del fluid en qüestió, tal i com s'expressa en la llei de Newton:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad [1.1]$$

on:

τ esforç de cissallament aplicat.

η viscositat dinàmica.

dv/dx gradient de velocitats en la direcció perpendicular a l'esforç.

Segons aquesta expressió, l'esforç de cissallament és directament proporcional al gradient de velocitats que apareix en la direcció perpendicular a la qual s'aplica aquest esforç, essent la constant de proporcionalitat la viscositat dinàmica. Aquest fet és senzillament observable a partir de la Figura 1.16, que mostra dues plaques de superfície infinita entre les quals hi ha un fluid. Si la placa inferior resta immòbil i a la superior se li aplica una força F constituint un esforç de cisallament, es mourà a una velocitat uniforme en una direcció paral·lela al seu propi pla. Llavors, les capes del fluid que estiguin en contacte amb la placa superior es mouran a la mateixa velocitat que aquesta mentre que la capa inferior, en contacte amb l'altra placa, restarà immòbil. D'aquesta manera apareixerà un gradient de velocitats al llarg de la direcció perpendicular a l'esforç que, si el fluid és newtonià, serà lineal. En aquest tipus de

fluids, la viscositat només depèn de la temperatura i composició, essent independent del temps, de la velocitat de deformació i de la història previa del fluid (Rao, 1977).

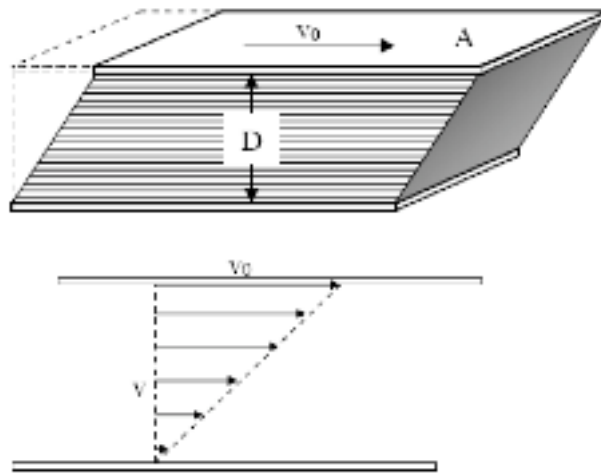


Figura 1.17. Gradient de velocitats entre dues plaques paral·leles que contenen un fluid newtonià.

Òbviament, per tal que es compleixin aquests plantejaments, cal que el flux que es formi entre les plaques, en el si del fluid, sigui laminar, és a dir, que el mòdul de Reynolds sigui inferior a 2.300 (Muller, 1973).

1.4.4- Fluids no newtonians.

En els fluids newtonians, la constant de proporcionalitat entre l'esforç tallant i el gradient de velocitats és un valor fix, que s'ha definit com a viscositat (η , equació 1.1). D'aquesta manera, la representació de la funció és una recta que passa per l'origen de coordenades fet que representa, a la pràctica, que n'hi ha prou amb una sola determinació per tal de caracteritzar completament el comportament al flux del líquid.

No obstant, hi ha una gran quantitat de líquids emprats freqüentment en les indústries alimentàries en els quals no es compleix aquesta relació tan simple. Sol tractar-se de suspensions de sòlids en el si d'un fluid o emulsions de líquids, de manera que les partícules disperses poden interaccionar entre sí o amb el medi que les conté. Si la interacció depèn de la velocitat del flux, el coeficient de viscositat deixa d'ésser una constant. Llavors, en lloc de viscositat, sol parlar-se de *viscositat aparent* (η_a). A aquests líquids se'ls anomena *fluids no newtonians* (Muller, 1973).

El model que descriu de manera general el comportament reològic dels fluids no newtonians és el de Herschel-Bulkley:

$$\tau = K \left(\dot{\gamma} \right)^n + \tau_0 \quad [1.2]$$

on:

- τ esforç de cissallament.
- K coeficient de consistència.
- $\dot{\gamma}$ gradient de velocitats en la direcció perpendicular a l'esforç.
- n índex de comportament al flux.
- τ_0 Llindar de fluència.

A partir d'aquí, els diferents tipus de fluids es defineixen com a casos concrets en els quals algun dels paràmetres es substitueix per un valor determinat. També la llei de Newton s'hi troba inclosa, en el cas concret en el qual l'índex de comportament al flux pren com a valor la unitat i no existeix llindar de fluència. Seguidament es farà un repàs de manera breu de les principals característiques dels tipus de fluids no newtonians.

Taula 1.13. Els diversos tipus de fluids com a casos concrets de l'equació de Herschel–Bulkley.

Fluid	K	n	τ_0	Exemple
Herschel-Bulkley	> 0	$0 < n < \infty$	> 0	Pasta de peix.
Newtoniana	> 0	1	0	Aigua, llet.
Plàstic de Bingham	> 0	1	> 0	Pasta de tomàquet.
Pseudoplàstic	> 0	$0 < n < 1$	0	Cremogenat de plàtan.
Dilatant	> 0	$1 < n < \infty$	0	Alguns tipus de mel.

A partir des paràmetres de l'equació de Herschel – Bulkley, la viscositat aparent es calcula també com el quocient entre esforç tallant i gradient de velocitat:

$$\eta_a = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1} \quad [1.3]$$

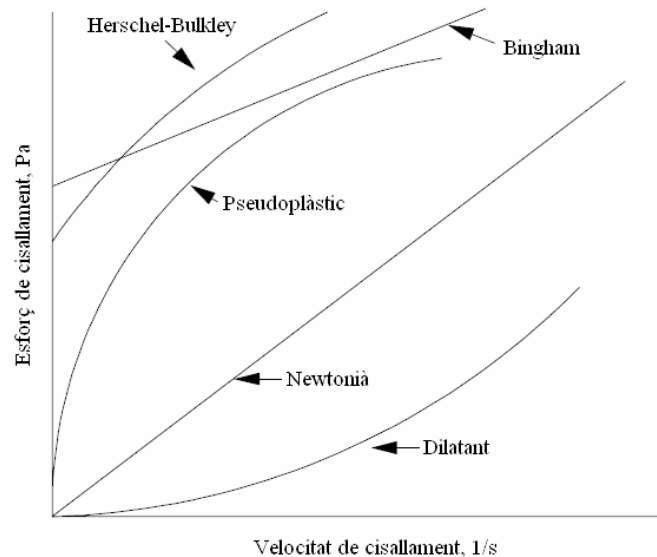


Figura 1.18. Representació dels diversos tipus de fluids descrits amb el model de Herschel– Bulkley.

- Fluids amb comportament independent del temps:

✓ Fluids plàstics.

Els fluids plàstics es defineixen com aquells que mantenen la seva forma quan només actua sobre ells la força de la gravetat, però que comencen a fluir quan se'ls aplica una força suficientment gran. Dit d'una altra manera, en aquest tipus de fluids l'esforç de cisallament ha d'arribar a un mínim abans que comenci el flux, anomenat llinzar de fluència o tensió de deformació plàstica (τ_0).

El producte plàstic ideal està definit pel model de Bingham, que es troba inclòs en l'equació de Herschel – Bulkley [1.2] fent l'índex de comportament al flux igual a 1, és a dir, la representació gràfica gradient de velocitat – esforç tangencial és una recta que no passa per l'origen de coordenades, sinó que talla l'eix d'ordenades en un valor τ_0 . A esforços inferiors a aquest valor, el comportament de la substància es regirà per les mateixes equacions que el sòlid de Hooke. A esforços superiors, el seu comportament serà molt similar al d'un fluid newtonià, podent-se parlar de *viscositat plàstica* (η_{pl}) calculada a partir de l'*esforç de cisallament eficaç* ($\tau - \tau_0$).

✓ Fluids pseudoplàstics.

Es caracteritzen pel fet que la seva viscositat dinàmica decreix a mesura que augmenta l'esforç de cisallament al qual es sotmeten. Dit d'una altra manera, la pendent de la representació de l'esforç tallant front a la velocitat de deformació decreix a mesura que augmenta $\dot{\gamma}$. La viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació, però no del temps durant el qual hi estan sotmesos. Aquest comportament indica una reorganització de l'estructura del fluid, que dóna com a resultat una menor resistència al flux. El nom *pseudoplàstic* deriva de mostres en les quals a tensions petites corresponen velocitats de deformació també molt petites, de manera que les gràfiques obtingudes s'assemblen molt a les d'un cos de Bingham. En l'equació de Herschel – Bulkley [1.2], els fluids pseudoplàstics presentarien un índex de comportament al flux entre 0 i 1 i un llinard de fluència nul.

✓ Fluids dilatants.

Al contrari que els fluids pseudoplàstics, els fluids dilatants presenten un augment de la seva viscositat dinàmica a mesura que augmenta l'esforç de cisallament al qual es sotmeten. És a dir, la pendent de la representació de l'esforç tallant front a la velocitat de deformació augmenta a mesura que creix $\dot{\gamma}$. El comportament d'aquests fluids es pot descriure també amb el model de Herschel – Bulkley [1.2], fent el llinard de fluència igual a zero i l'índex de comportament al flux superior a la unitat.

S'anomenen fluids dilatants perquè experimenten un augment de volum quan se'ls sotmet a un gradient de velocitats elevat. Aquest efecte s'explica per la composició interna d'aquest tipus de fluid, formada per partícules sòlides de mides variades envoltades per una fracció líquida que les lubrica. En aquestes condicions, mentre el gradient de velocitats sigui baix, la viscositat aparent serà baixa. Un cop el gradient de velocitats augmenta, les partícules s'estiren i canvien la seva estructura de forma que el líquid que les lubrica no és suficient, i per tant augmenta la viscositat aparent i el volum del fluid (*Garza, 1998*).

- Fluids amb comportament dependent del temps:**✓ Fluids tixotròpics.**

Els fluids tixotròpics són fluids no newtonians en els que la viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació i del temps d'aplicació d'aquesta. La seva viscositat dinàmica disminueix a mesura que augmenta el temps d'aplicació de l'esforç de cisallament. És a dir, es dona un canvi de propietats similar al de la pseudoplasticitat, però amb la diferència que no només hi intervé la variació del gradient de velocitat sinó també el temps. La tixotropia indica un canvi continu de l'estructura del material que acaba facilitant-ne el flux, és a dir, es destrueix part de la xarxa interna que formen les partícules en suspensió que conté el fluid (*Muller, 1973; Rao, 1977*).

Una possible representació gràfica de la tixotropia consisteix en traçar l'esforç tallant en front de la velocitat de deformació, augmentant aquesta darrera a intervals definits fins a un màxim i disminuint-la posteriorment de la mateixa manera fins a zero, essent molt important mantenir constant l'interval de temps entre dues lectures. Quan la velocitat de deformació decreix, el producte s'espesseix lentament, fins a reprendre el seu comportament original, indicant que torna a formar-se l'estructura destruïda. Si l'esforç tallant és dependent del temps s'acaba formant un bucle d'histèresi.

El caràcter tixotròpic d'alguns fluids no newtonians ha estat estudiat per nombrosos investigadors, alguns dels quals han proposat diversos models matemàtics per descriure'l (*Weltman, 1943; Hahn et al., 1959; Figoni i Shoemaker, 1983*). Weltman proposà un decreixement logarítmic de l'esforç de cisallament amb el temps, en absència de cap condició d'equilibri. Aquest model fou modificat posteriorment per Hahn, per tal d'incloure-hi aquest terme d'esforç de cisallament d'equilibri (τ_e). Anys més tard, Figoni i Shoemaker descriguren aquesta disminució de l'esforç amb un model cinètic de primer ordre amb un valor d'equilibri diferent de zero:

Model de Weltman (1943):

$$\tau = A - B \cdot \ln t \quad [1.4]$$

Model de Hahn (1959):

$$\log(\tau - \tau_e) = P - a \cdot t \quad [1.5]$$

Model de Figoni i Shoemaker (1983):

$$\tau = \tau_e + (\tau_i - \tau_e) \cdot e^{-k \cdot t} \quad [1.6]$$

✓ Fluids reopèctics.

Els fluids reopèctics, talment com els fluids tixotròpics, són fluids no newtonians en els que la viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació i del temps d'aplicació d'aquesta. En aquest cas, la viscositat dels fluids reopèctics creix a mesura que augmenta el temps d'aplicació de l'esforç de cisallament, contràriament als fluids tixotròpics. En certa mesura són semblants als fluids dilatants, l'única diferència recau en si és o no és detectable el temps de formació o de destrucció de la seva estructura (Garza, 1998). La reopèxia és el fenomen invers a la tixotropia, motiu pel qual el control dels temps també resulta fonamental en la realització dels experiments.

1.4.5- La viscoelasticitat.

Els fluids viscoelàstics mostren simultàniament característiques típiques dels fluids (viscositat) i característiques pròpies dels sòlids (elasticitat). Aquest darrer comportament, si es mostra de manera important, pot causar seriosos problemes en el disseny d'enginyeria de processos (Steffe, 1996).

El típic exemple per descriure un fluid amb propietats viscoelàstiques és la mescla formada per aigua i farina de blat. Si es separa una tira de la massa i s'estira traccionant els seus extrems, s'allargarà i semblarà que flueixi com un líquid viscos. Si es deixen els extrems lliures, la tira de massa es contreurà com una peça tova de goma (*efecte recollida*, Figura 1.18), tot i que la recuperació de la forma serà solament parcial i no adquirirà la seva longitud inicial, de manera que no és perfectament elàstica. Aquest petit experiment posa de manifest que la massa mostra simultàniament les propietats viscoses pròpies d'un líquid i les elàstiques característiques d'un sòlid, és a dir, la massa és viscoelàstica.

Les característiques dels productes viscoelàstics varien des de les dels líquids viscosos amb propietats elàstiques (model de Maxwell), fins a un sòlid elàstic amb propietats viscoses (model de Kelvin-Voigt). En condicions normals, l'elasticitat deguda a l'estirament dels enllaços interatòmics no és apreciable, i pot afirmar-se que la dels aliments viscoelàstics és deguda a la deformació elàstica de les macromolècules. A més a més, és freqüent que només es doni una recuperació parcial, ja que la xarxa tridimensional elàstica es desintegra progressivament sota l'efecte de l'esforç.

D'aquesta manera, com més complerta i resistent sigui aquesta xarxa, major serà l'elasticitat. Contràriament, com més fàcilment es desintegri, major serà el component viscos (Muller, 1973).

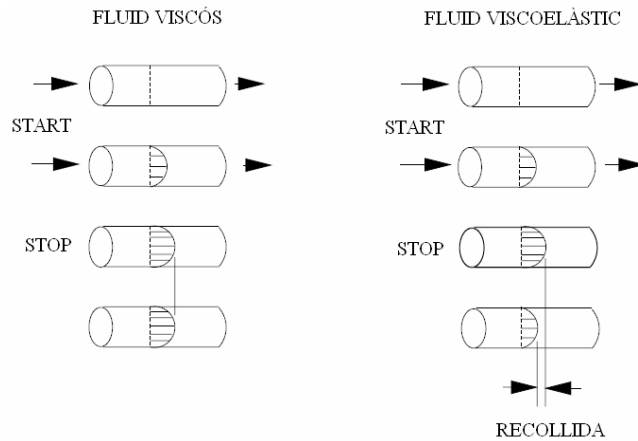


Figura 1.19. Efecte recollida en els fluids viscoelàstics.

La Figura 1.19 il·lustra altres fenòmens típics dels fluids viscoelàstics. Entre ells es troba l'anomenat *efecte Weissenberg*, que consisteix en el fet que durant la mescla o agitació circular aquests líquids tendeixen a enfilar-se per l'eix de rotació, mentre que els fluids viscosos formen un vòrtex. D'altra banda, quan un líquid newtonià emergeix d'un tub de secció circular el raig sortint es contreurà, mentre que en un fluid viscoelàstic tindrà lloc un *inflament del raig* o *jet swell*. El darrer efecte típic d'aquests fluids, especialment dels que tenen una major component elàstica, consisteix en provocar un efecte de *sifò sense tub* (Steffe, 1996).

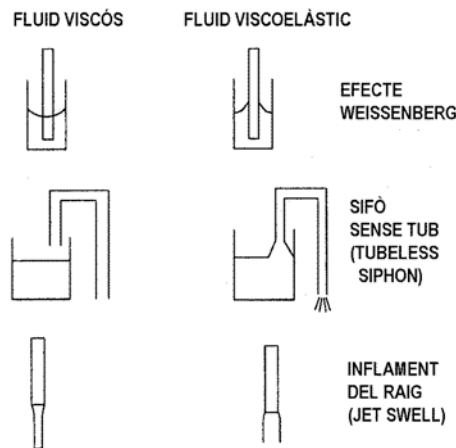


Figura 1.20. Altres efectes en els fluids viscoelàstics.

La gran diversitat de productes viscoelàstics determina l'existència de tècniques d'assaig molt diverses. Contràriament al cas dels productes plàstics, on els components elàstic i viscosos queden definits eficaçment pel valor de la deformació plàstica, en els viscoelàstics s'han dissenyat algunes tècniques per donar separatament ambdós paràmetres. D'aquestes, una de les més adequades per a la realització d'estudis sobre succs concentrats és la *determinació vibracional* o *experimentació dinàmica* (Muller, 1973; Ramos i Ibarz, 2006).

Si un líquid viscoelàstic es deixa fluir a través d'un viscosímetre capil·lar en condicions constants, les diverses capes del fluid adquiriran una deformació constant degut al component elàstic, i el flux serà degut exclusivament al comportament viscos. L'element elàstic no es posarà de manifest si no es dóna un canvi bruscat de l'esforç o la velocitat del flux. La tècnica de variar l'esforç o la velocitat del flux constitueix la base de les determinacions vibracionals, en les que s'apliquen repetidament cicles alternatius d'esforços o deformacions relatives. El procediment per aplicar aquesta tècnica d'anàlisi i les seves particularitats es definiran més extensament a l'apartat de *Material i mètodes*.

Els experiments dinàmics poden dur-se a terme de dues maneres: en equips de deformació controlada on la deformació és fixa i es mesura l'esforç produït, o bé en equips d'esforç controlat on es dóna la situació inversa. Ambdós procediments solen donar resultats similars. En els equips d'esforç controlat la mostra es sotmet a un esforç que varia en el temps, normalment de manera sinusoidal (Steffe, 1996).

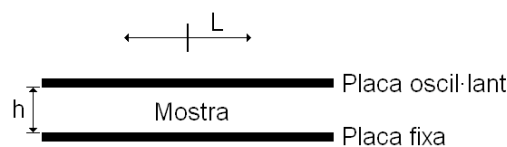


Figura 1.21. Esquema de funcionament d'un experiment dinàmic.

La Figura 1.20 mostra dues plaques rectangulars orientades paral·lelament. La placa inferior és fixa i la superior pot moure's horitzontalment endavant i endarrere, quedant entre ambdues la mostra objecte de l'experiment. Es suposa que la deformació del material serà una funció del temps, definida per la funció:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad [1.7]$$

on γ_0 és l'amplitud de la deformació o deformació màxima, que serà igual a L/h quan el moviment de la placa superior sigui $L \cdot \sin(\omega t)$. ω és la freqüència expressada en rad/s, que és equivalent a $\frac{\omega}{2\pi}$ Hz. Així, per exemple, si les plaques estiguessin separades 1,5 mm i la placa superior es mogués 0,3 mm, l'amplitud de la tensió màxima seria del 20%:

$$\gamma_0 = \frac{L}{h} = \frac{0,3}{1,5} = 0,2$$

Emprant una funció sinusoidal com a entrada, s'obindrà una resposta periòdica que es pot trobar derivant la funció [1.7]:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{d(\gamma_0 \cdot \sin(\omega t))}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad [1.8]$$

Si l'amplitud de la tensió aplicada és petita, de manera que el material es comporti en una regió de viscoelasticitat lineal, l'esforç produït per aquesta tensió input serà:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad [1.9]$$

on σ_0 serà l'amplitud de l'esforç i δ el desfasament (també anomenat *angle de pèrdues mecàniques*). Dividint ambdós termes d'aquesta expressió per l'amplitud de la tensió d'entrada s'obté:

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\omega t + \delta) \quad [1.10]$$

D'aquesta manera, els resultats d'un experiment oscil·latori de baixa amplitud poden descriure's com representacions gràfiques del rati d'amplitud $\left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right)$ i el desfasament (δ) com a funcions de la freqüència (ω). No obstant, aquest output produït per una entrada sinusoidal sol escriure's d'una altra manera:

$$\sigma = G' \gamma + \left(\frac{G''}{\omega}\right) \dot{\gamma} \quad [1.11]$$

essent G' el mòdul d'emmagatzematge i G'' el mòdul de pèrdues, ambdós funcions de la freqüència, que poden ésser expressats en termes d'amplitud i desfasament:

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \cos(\delta) \quad [1.12]$$

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \sin(\delta) \quad [1.13]$$

El producte $G'\gamma_0$ pot ser interpretat com la component de l'esforç en fase amb la tensió d'entrada (part elàstica), i $G''\gamma_0$ com la component 90° desfasada amb aquesta tensió (part viscosa). Una altra funció que sovint és emprada per descriure el comportament viscoelàstic és la tangent de l'angle de desfasament:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad [1.14]$$

Aquest paràmetre està directament relacionat amb el quocient entre l'energia perduda per cicle i l'energia emmagatzemada per cicle. Com que δ pot variar de 0 a $\pi/2$, $\tan(\delta)$ pot variar de 0 a infinit. Normalment, per a solucions diluïdes properes al comportament newtonià sol ésser elevat, per polímers amorfs sol variar entre 0,2 i 0,3, i per gels sol prendre valors al voltant de 0,01 (Steffe, 1996).

Els reòmetres disponibles al mercat poden operar en diversos modes: escombrat d'esforços, escombrat de freqüències i escombrat de temps. Un escombrat d'esforços, dut a terme variant l'amplitud de la senyal d'entrada a una freqüència constant, s'empra per determinar els límits de la zona de viscoelasticitat lineal, identificant un valor d'esforç crític. En aquesta zona lineal, les propietats reològiques no depenen de la tensió aplicada ni de l'esforç tallant resultant (Figura 1.21).

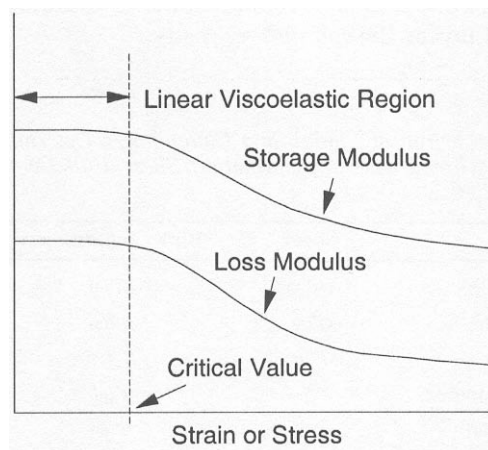


Figura 1.22. Resposta típica d'un escombrat d'esforços, mostrant la zona lineal definida per l'esforç crític.

L'escombrat de freqüències és probablement el mode d'operació més comú, ja que mostra com el comportament elàstic i viscos del material canvien amb la variació d'aplicació de l'esforç. En aquests assaigs, la freqüència és augmentada progressivament mentre que l'amplitud de l'esforç aplicat es manté constant. Normalment, els materials exhibeixen més caràcter propi dels sòlids com més alta és la freqüència (*Steffe, 1996*).

1.4.6. Influència de la temperatura.

Fins que són consumits, els aliments es veuen sotmesos a variacions contínues de temperatura, ja sigui en el mateix procés d'elaboració o bé en els períodes de transport i emmagatzematge. D'altra banda, durant la crioconcentració es produeix també una variació elevada de la temperatura. Per aquests motius resulta molt important conèixer com varien les propietats reològiques d'un aliment en funció de la temperatura.

Usualment, gran quantitat d'autors han emprat equacions de tipus Arrhenius per a descriure la influència de la temperatura en la viscositat (*Saravacos, 1980; Vitali i Rao, 1982; Crandall et al., 1982; Rao et al., 1984; Manohar et al., 1991; Ibarz et al., 1992*). Per als fluids newtonians, aquesta expressió és:

$$\eta = K_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad [1.15]$$

on K_0 és el factor de freqüència, E_a l'energia d'activació del flux, R la constant dels gasos ideals i T la temperatura absoluta.

En el cas dels fluids no newtonians, en lloc de la viscositat es correlaciona la viscositat aparent a una velocitat de deformació fixa (*Vitali et al., 1974; Rao et al., 1984; Moresi y Spinosi, 1984*):

$$\eta_a = \eta_\infty \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad [1.16]$$

essent η_a la viscositat aparent i η_∞ una constant denominada *viscositat de deformació infinita*.

1.5. Antecedents.

Les característiques reològiques dels derivats de fruites han estat estudiades per gran quantitat d'autors, aplicant-se diversos models matemàtics per descriure cadascuna de les característiques en cada cas particular. En concret, els estudis més rellevants que s'han dut a terme sobre suc de taronja concentrat són els següents:

- *Mizrahi i Berk* (1970, 1972) estudiaren el comportament al flux de suc de taronja concentrat i despectinitzat.
- Tres anys més tard, *Mizrahi i Firstenberg*, (1975) analitzaren la influència de la composició del suc de taronja concentrat en aquesta característica.
- *Crandall et al.*, (1982) publicaren un article exposant diversos models matemàtics per predir la viscositat d'aquest mateix suc.
- *Vitali i Rao*, (1984a,b) estudiaren el comportament al flux de suc de taronja concentrats amb baix contingut en polpa.
- El 1994, *Ibarz et al.* presentaren els resultats sobre els seus estudis de les propietats reològiques del suc de taronja clarificat i concentrat a temperatures entre 5 i 70°C.
- *Ramos i Ibarz* (1998) estudiaren el comportament tixotròpic del suc concentrat a temperatures d'entre 0 i 20°C.
- *Gabas et al.* (2005) descrigueren les característiques reològiques del suc de taronja concentrat a temperatures entre -16 i 0°C.
- *Tavares et al.* (2005) estudiaren la tixotropia i comportament al flux de suc de taronja concentrat no clarificat entre -18 i 0°C.

La majoria d'aquests treballs es centren en descriure alguna de les característiques reològiques del suc de taronja concentrat aplicant algun model matemàtic, però en pocs es comparen diversos models entre sí, o s'estudien alhora tixotropia, comportament al flux i viscoelasticitat, o bé es comparen les propietats del suc clarificat i no clarificat. D'altra banda, com ja s'ha comentat en la presentació, molts dels treballs han estat duts a terme a temperatures força superiors a les de congelació d'aquests productes, fet que planteja la incògnita de la validesa de les expressions trobades a temperatures inferiors als 0°C i que, per tant, puguin aplicar-se al disseny d'instal·lacions de crioconcentració. Per aquests motius sorgeix la conveniència de plantejar un estudi de caràcter més global que pugui resultar útil a aquestes finalitats.

2. OBJECTIUS

2. OBJECTIUS

Els objectius d'aquest estudi són els següents:

- ✓ Descriure el comportament reològic del suc de taronja concentrat no clarificat i del suc de taronja concentrat i clarificat a temperatures inferiors als 0°C.
- ✓ Descriure i caracteritzar el comportament tixotròpic del suc, mitjançant la utilització i comparació entre diversos models matemàtics plantejats per diferents autors en el camp de la reologia de productes alimentaris.
- ✓ Descriure i caracteritzar matemàticament el comportament al flux del suc, comparant les diferències existents entre el suc no clarificat i el suc clarificat. En aquest darrer cas, estudiar i modelitzar la influència del contingut en sòlids solubles sobre la viscositat
- ✓ Descriure el comportament viscoelàstic del suc de taronja concentrat.
- ✓ Avaluar la influència de la temperatura sobre les propietats reològiques del suc de taronja concentrat, a través de la inferència del valor de les energies d'activació.

3. PLA DE TREBALL

3. PLA DE TREBALL

Per tal de dur a terme aquesta investigació i assolir els objectius exposats en l'apartat anterior s'ha seguit la següent metodologia de treball:

- ✓ Documentació bibliogràfica.
- ✓ Disseny dels experiments de laboratori: tixotropia, comportament al flux i viscoelasticitat.
- ✓ Obtenció de la mostra.
- ✓ Caracterització de la mostra.
- ✓ Posada a punt del reòmetre i del bany.
- ✓ Realització dels experiments.
- ✓ Processament estadístic de les dades.
- ✓ Anàlisi dels resultats i discussió.
- ✓ Redacció de les conclusions.
- ✓ Preparació de comunicacions i publicacions.

4. MATERIAL I MÈTODES

4. MATERIAL I MÈTODES

4.1- La matèria primera. Caracterització de les mostres.

Per a la realització d'aquest estudi s'ha emprat com a matèria primera suc de taronja concentrat a 65,3 °Brix i suc de taronjat clarificat i concentrat a 65,8 °Brix proporcionats per l'empresa Nufri, ubicada a la localitat de Mollerussa (Lleida). Les mostres es mantingueren en una cambra de congelació a -17°C fins al moment de l'acompliment de les anàlisis.

S'han analitzat diversos paràmetres de les mostres de suc emprades en l'estudi, seguint els procediments que marca la IFFJP en la seva guia. A continuació s'exposen aquests mètodes de manera detallada.

4.1.1- La mesura del contingut en sucres.

L'anàlisi de sucres es féu aplicant el mètode número 4 descrit per la International Federation of Fruit Juice Producers (*IFFJP, 1991*), basat en la reacció d'oxido-reducció entre el coure present en el licor de Fehling i els grups aldehyd dels glúcids reductors, tal com es descriu en l'apartat de la introducció destinat a aquest anàlisi.

✓ Sucres reductors.

La determinació dels sucres reductors s'efectuà mitjançant la valoració amb la mostra corresponent (dilució 1:6) de 10 ml de licor de Fehling (5 ml d'A i 5 ml de B) a temperatures compreses entre 95 i 100°C, fins a desaparició complerta del color blau.

Per tal de poder avaluar el contingut en sucres, prèviament cal haver establert l'equivalència entre el reactiu de Fehling i el glúcid emprat com a referència. A tal efecte es procedí a la valoració amb una solució de glucosa 0,02 M.

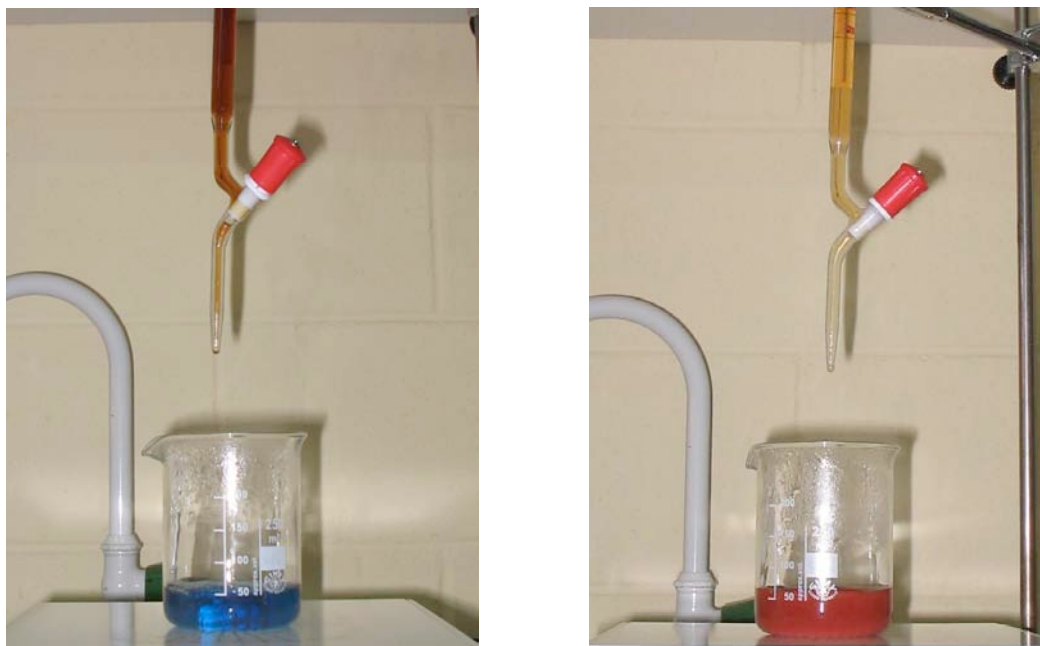


Figura 4.1. Valoració del reactiu de Fehling per a la determinació dels sucres reductors. A l'esquerra, punt inicial. A la dreta, punt final.

✓ Sucres totals.

L'avaluació dels sucres totals es duu a terme després d'hidrolitzar-los a monosacàrids, ja que el procediment de Fehling només és apte per aquells que tenen un carboni reductor lliure. La hidròlisi s'aconsegueix afegint a la mostra àcid clorhídric i mantenint-la en un bany a 70°C de manera que assoleixi una temperatura d'entre 67 i 70°C durant 5 minuts. Posteriorment es refreda i es neutralitza fins a pH 6 amb hidròxid de sodi.

Tot seguit, un cop descompostos els sucres no reductors, es procedeix a la valoració en les mateixes condicions que en el cas dels reductors.

✓ Reactius emprats:

- Reactiu de Fehling A:
Panreac DC 251563.1211 (UN 3082). Panreac Química S.A. Montcada i Reixac.
- Reactiu de Fehling B:
Panreac DC 251564.1211 (UN 1760). Panreac Química S.A. Montcada i Reixac.
- Àcid clorhídric:
Prolabo 1,000 N. 30 024.290. CE 231-595-7. Prolabo, Fontenay sous Bois.
- Hidròxid de sodi:
Solució 0,1 N preparada a partir de pastilles:
NaOH Prolabo 28 244.295
(UN 1823). VWR International, S.A.S., Fontenay sous Bois.
- Glucosa:
Solució 0,02 M preparada a partir de glucosa en pols:
D-(+)-Glucosa, mín. 99,5%. 200-075-1 (G-8270).
Sigma Chemical Co., St. Louis, USA.

4.1.2- La mesura de l'índex de formol.

El seguiment de l'índex de formol es dugué a terme mitjançant el mètode nº 30 descrit per la IFFJP (*IFFJP, 1991*), consistent en una valoració de l'acidesa dels compostos formats per la reacció del formaldehid amb els α -aminoàcids.

Per tal de desenvolupar aquesta anàlisi, es prenen 25 ml de mostra (dilució 1:6) i una solució de formaldehid al 35% i es porten a pH 8,10 afegint hidròxid de sodi 0,1 N. La mesura del pH s'acomplí amb un pHmetre *Crison micropH 2000* (Crison Instruments, S.A., Alella, Barcelona).

Tot seguit, s'afegeixen a la mostra 10 ml de la solució de formol i, passat un minut, es valora amb hidròxid de sodi 0,1 N fins a pH 8,10. El càlcul de l'índex de formol s'aconsegueix de la següent manera:

$$I.F. = \frac{V \cdot f \cdot 100}{V'} \quad ; \text{ on:}$$

V volum d'hidròxid de sodi emprat en la valoració potenciomètrica

f factor de l'hidròxid de sodi emprat

V' volum de mostra emprat en la determinació

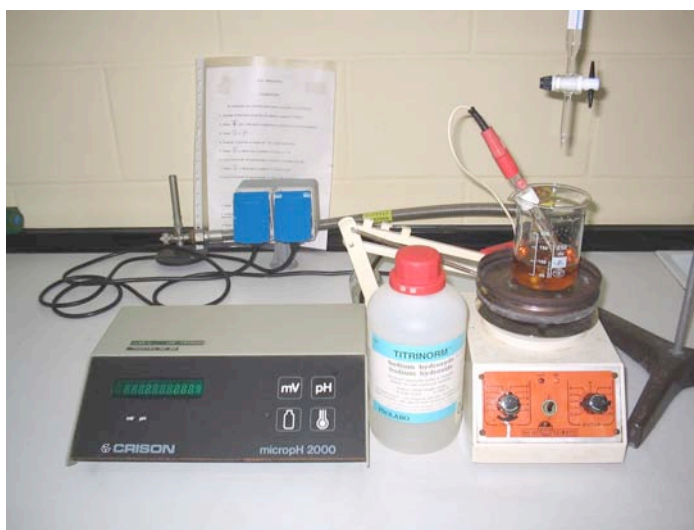


Figura 4.2. Mesura de l'índex de formol.

✓ Reactius emprats:

- Formol:

Formaldehid 36% p/p R.P. Normapur™ AR, Prolabo. 20 909.368 (UN 2209).
Prolabo, Fontenay sous Bois.

- Hidròxid de sodi:

Solució 0,1 N preparada a partir de pastilles:

NaOH Prolabo 28 244.295

(UN 1823). VWR International, S.A.S. Fontenay sous Bois.

4.1.3- La mesura del contingut en sòlids solubles.

La determinació del contingut en sòlids solubles es realitzà directament sobre el suc de mandarina concentrat, mitjançant un refractòmetre *Atago RX-1000 Digital Refractometer* (Atago Co. Ltd., Japan). La mesura es féu després de deixar a les mostres assolir la temperatura ambient, essent corregida automàticament pel propi aparell a 20°C.



Figura 4.3. Mesura del contingut en sòlids solubles. Refractòmetre Atago RX-1000.

4.1.4- La mesura del pH.

L'anàlisi del pH es dugué a terme sobre el concentrat mitjançant una mesura potenciomètrica amb un pHmetre *Crison micropH 2000* (Crison Instruments, S.A., Alella, Barcelona), prèviament calibrat amb solucions tampó amb pH de 4,00 i 7,02, complementàries de l'aparell. Anteriorment es deixà que les mostres assolissin la temperatura ambient del laboratori, mantinguda a 20°C.



Figura 4.4. Calibrat del pHmetre Crison microH 2000, prèviament a la mesura.

4.2- L'estudi de la tixotropia.

Tal com es veié en la *Introducció*, en els fluids tixotròpics la viscositat dinàmica no és constant en el temps, sinó que disminueix a mesura que transcorre l'aplicació d'un esforç de cisallament, a causa dels canvis continus produïts en l'estructura del material que en faciliten el flux.

Les mesures es dugueren a terme mitjançant un reòmetre Haake RS 80 d'esforç controlat. Aquest equip permet realitzar assaigs oscilatoris i de flux a diversos gradients de velocitat. Les anàlisis sobre el suc no clarificat es feren utilitzant un sensor placa-placa rugós per tal d'evitar problemes de lliscament, de 60 mm de diàmetre, amb una separació d'1 mm. Per al suc clarificat s'emprà un sensor de cilindres concèntrics Z40, amb un radi de la copa de 21,7 mm, alçada 60 mm i relació entre radis de 1,0847.

Els assaigs de tixotropia s'acompliren a temperatures entre -12 i +6°C, a intervals de 3°C. Per al control de la temperatura s'emprà un bany Haake C25P d'aigua glicolada amb una desviació menor de $\pm 1^\circ\text{C}$ i un controlador Phoenix amb una desviació inferior a $\pm 0,3^\circ\text{C}$.

Abans de procedir a la mesura de la tixotropia, després de col·locar la mostra sobre la placa i desplaçar el reòmetre a la posició de treball, és necessari deixar que es formi l'estructura que posteriorment es destruirà amb l'aplicació del gradient de velocitat corresponent. Aquest temps d'espera prudencial és l'anomenat *temps de relaxació*. Mitjançant assaigs preliminars es comprovà que un temps de relaxació de 300 segons era suficient per a obtenir resultats reproduïbles en tots els assaigs a les temperatures estudiades.

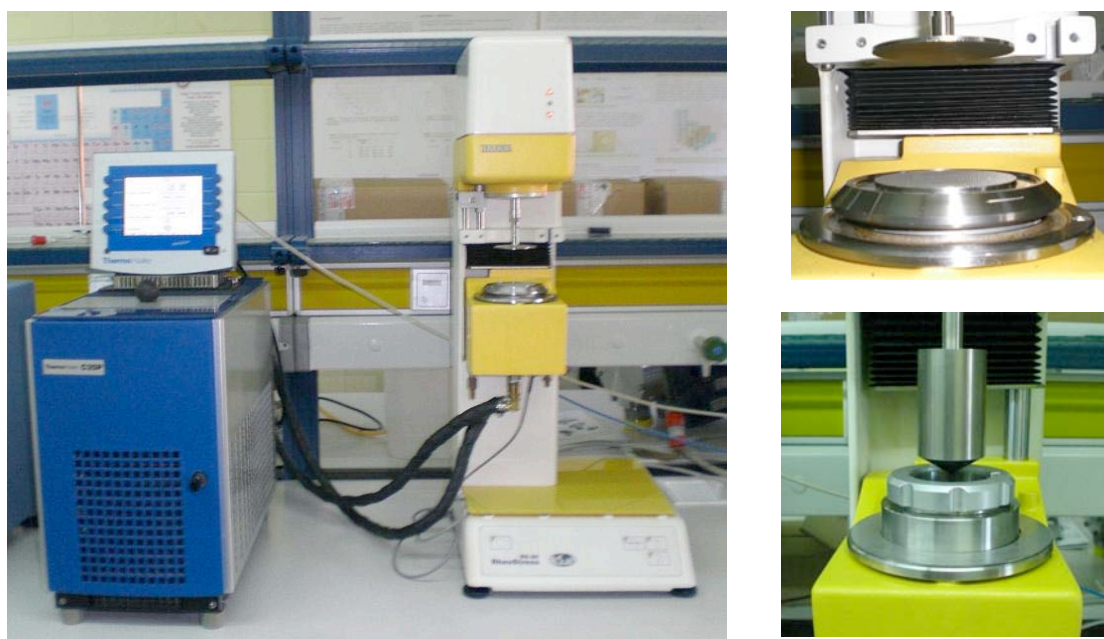


Figura 4.5. Reòmetre Haake RS80 i bany Haake C25P. Detall dels dos sensors emprats.

Els assaigs es dugueren a terme a les velocitats de deformació constants de 3, 10 i 30 s^{-1} . El software complementari al reòmetre (Rheowin Pro., Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe, Alemanya) prengué les dades corresponents durant els 700 segons que durà cada experiment, suficients per assolir l'estat estacionari, moment en el qual l'esforç tallant és constant amb el temps. El software enregistrarà 1.000 mesures de les variables: temps, velocitat de deformació, esforç tallant i temperatura.

4.3- L'estudi del comportament al flux.

Els assaigs de comportament al flux es dugueren a terme entre gradients de velocitat de 0,01 a 400 s⁻¹, a temperatures entre -12 i +30°C. De -12 a +6°C es treballà en intervals de 3°C, i de +10 a +30°C, en intervals de 5°C. En el cas del suc clarificat es realitzaren dilucions des dels 50 fins als 10 °Brix, comprovades mitjançant refractometria.

La representació gràfica de l'esforç tallant en front de la velocitat de deformació s'obtingué disminuint aquesta darrera a intervals definits fins des d'un màxim de 400 s⁻¹ fins a zero, i augmentant-la novament de la mateixa manera fins a 400 s⁻¹. Tal com s'ha vist anteriorment, els fluids tixotròpics, si es realitza una primera rampa d'augment o disminució de gradient de velocitat i una segona a la inversa, formen bucles d'histèresi en aquestes representacions gradient de velocitat - esforç tallant. Prèviament, les mostres es sotmeteren a una rotació de 400 s⁻¹ durant 180 s per tal de trencar la tixotropia i eliminar aquest bucle d'histèresi. En aquest cas també s'emprà el sensor placa-placa per al suc no clarificat i el de cilindres concèntrics per al suc clarificat.

Cal recordar que en aquests assaigs resulta essencial mantenir constant l'interval de temps entre dues lectures. El software associat al reòmetre s'encarregà de prendre adequadament les mesures corresponents de temps, esforç, gradient de velocitat i temperatura. S'obtingueren fins a 20 mesures per a cada rampa; les dades resultants són la mitjana aritmètica d'ambdues rampes.

4.4- L'estudi de la viscoelasticitat.

Per tal de determinar i quantificar les propietats viscoelàstiques del suc de taronja concentrat s'han seguit les tècniques de determinació vibracional o experimentació dinàmica esmentades en la *Introducció*. En aquest tipus d'experiments es col·loca el fluid al sensor i, en lloc de fer-lo rotar, es fa oscil·lar endavant i endarrere. Si l'amplitud de la placa superior, l'*input*, es representa en funció del temps, s'obindrà una ona regular. Si es representa de la mateixa manera l'oscil·lació de la placa inferior, l'*output*,

s'observarà una resposta retardada i un moviment menys vigorós. Es diu que la resposta es troba *desfasada* i *amortida* en relació amb la de la placa superior. En base a aquests dos efectes, es pot calcular les propietats viscoses i elàstiques del producte: el *mòdul d'emmagatzematge*, G' , i el *mòdul de pèrdues*, G'' .

Un experiment oscil·latori de poca amplitud, dut a terme en la regió viscoelàstica lineal, té l'avantatge respecte d'altres tipus d'experiments de minimitzar la destrucció de la mostra, ja que la seva estructura gairebé no es veu afectada durant l'assaig dinàmic. Aquest fet permet establir una relació directa entre els resultats obtinguts i l'estructura de la mostra (Ma & Barbosa-Cánovas, 1995).

Per tal de tenir la certesa que s'estava treballant en la zona lineal, en primer lloc es feren dos escombrats d'esforços a les freqüències constants de 0,1 i 10 Hz. Després d'aquest primer pas, es fixà l'esforç de treball en 0,2 Pa per a realitzar els escombrats de freqüències entre 0,05 i 50 Hz, a temperatures d'entre -12 i +6°C en intervals de 3°C. El software associat al reòmetre prengué les dades corresponents, donant com a sortida una taula amb les variables temps, esforç, freqüència, temperatura, G' i G'' .

4.5- El tractament de les dades.

La gran quantitat de dades proporcionades pel software del reòmetre es processà mitjançant el programa StatGraphics Plus v. 5.1 (Statistical Graphics Corp.). Amb aquesta mateixa aplicació es dugueren a terme els ajustaments als diferents models matemàtics corresponents en cada cas. D'altra banda, l'interval de confiança del 95% dels resultats fou calculat a partir de les dades avaluades per la mateixa aplicació.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1- Característiques de la matèria primera.

Els suc de taronja foren mantinguts en una cambra de congelació a una temperatura de -17°C fins al moment de l'inici de l'estudi. Un cop tret de la cambra, i deixat assolir la temperatura ambient, presentaven les següents característiques (valors fruit de la mitjana aritmètica de dues determinacions sobre dues porcions de mostra diferents):

✓ Suc de taronja no clarificat:

pH: 3,81 a 20°C .

Contingut en sòlids solubles: 65,3 °Brix.

Índex de formol: 21,0 ml NaOH / 100 ml (dilució 1:6).

Contingut en sucres:

- Reductors: 52,4 g/l (dilució 1:6)
- No reductors: 18,8 g/l (dilució 1:6)

Absorbància a 420 nm (dilució 1:20):

- A_{420} : 2,602.

✓ Suc de taronja clarificat:

pH: 3,88 a 20°C .

Contingut en sòlids solubles: 65,8 °Brix.

Índex de formol: 23,4 ml NaOH / 100 ml (dilució 1:6).

Contingut en sucres:

- Reductors: 54,1 g/l (dilució 1:6)
- No reductors: 20,2 g/l (dilució 1:6)

Absorbància a 420 nm (dilució 1:11):

- A_{420} : 0,212.

5.2- Tixotropia.

5.2.1 – Suc de taronja no clarificat i concentrat.

L'existència de tixotropia es posa de manifest amb la disminució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps durant l'aplicació d'una velocitat de deformació constant. La Figura 5.1 mostra els resultats obtinguts en les mesures reològiques dutes a terme en les condicions límit en les quals s'ha treballat: temperatures de -12 a $+6^{\circ}\text{C}$ i velocitats de deformació de 3 a 30 s^{-1} .

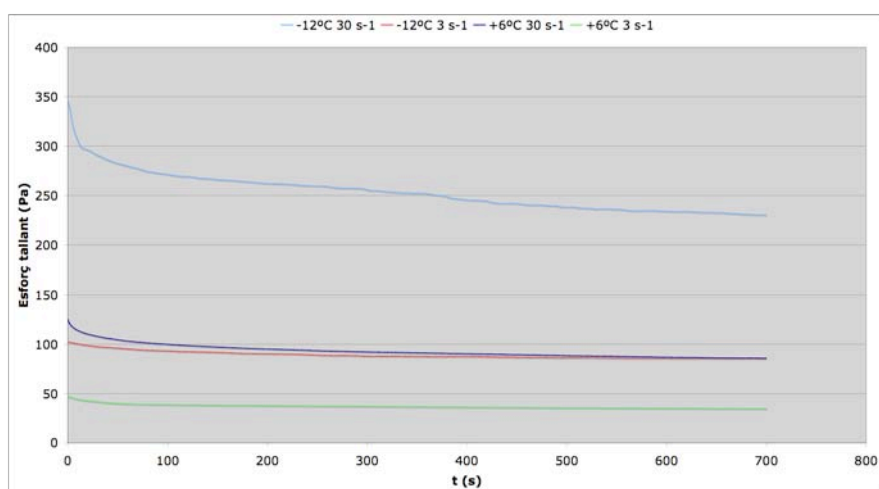


Figura 5.1. Disminució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps en les condicions límit.

La Figura mostra amb claretat com l'esforç que oposa la mostra a la rotació del sensor decreix a mesura que passa el temps, és a dir, el par de torsió que ha d'aplicar el reòmetre per tal de mantenir constant la velocitat de rotació es va fent menor. Aquest fet es dona en tot el rang de temperatures i velocitats en el qual s'ha treballat. També s'observa com a la temperatura més baixa i la velocitat més alta els esforços inicial i final són més elevats i la variació és també més intensa. Sembla clar, doncs, que el suc de taronja no clarificat i concentrat presenta tixotropia, i que tant la temperatura com la velocitat de rotació intervien de manera clara en la seva mesura. La Figura 5.2 correspon als resultats obtinguts amb l'aplicació d'una mateixa velocitat de deformació, 10 s^{-1} , a totes les temperatures estudiades.

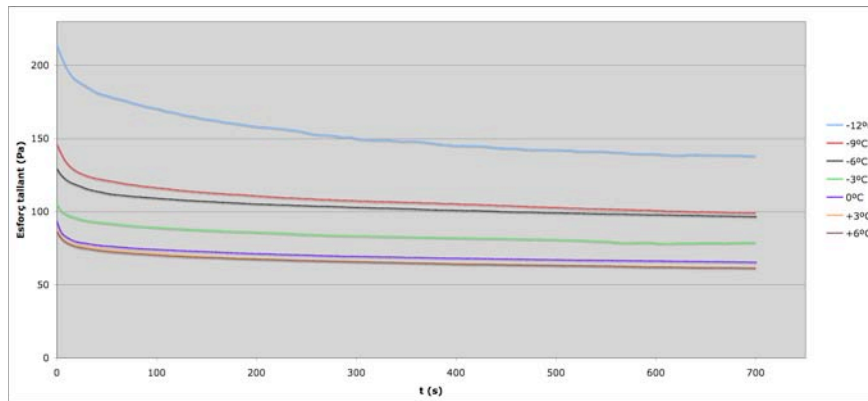


Figura 5.2. Evolució de l'esforç tallant a la velocitat de 10 s^{-1} a totes les temperatures estudiades.

En aquesta Figura s'observa, novament, com a les temperatures més baixes els esforços tallants inicial i final són més elevats i hi ha més diferència entre ells (de 214,2 a 138,2 Pa a -12°C , front a de 86,7 a 61,5 Pa a $+6^\circ\text{C}$), fet que indica que l'estructura destruïda és més gran i per tant el comportament tixotròpic és major a temperatures més baixes. A més a més, s'intueix un menor influx dels increments de temperatura quan aquesta és més elevada, ja que en aquests casos les gràfiques són més properes entre elles. És a dir, la variació en el comportament tixotròpic disminueix a l'augmentar la temperatura.

L'altre factor que influeix en la mesura de la tixotropia és, com s'ha comentat, la velocitat de deformació, $\dot{\gamma}$. La Figura 5.3, a la pàgina següent, il·lustra l'evolució de l'esforç tallant al llarg dels 700 segons d'experimentació a la temperatura de 0°C , emprant les 3 velocitats estudiades: 3, 10 i 30 s^{-1} . Contràriament al cas de la temperatura, aquí la velocitat major té com a conseqüència uns esforços tallants més alts tant a l'inici com al final. A més a més, la diferència entre ambdós és també més elevada amb aquest valor (de 163,3 a 115,4 Pa amb 30 s^{-1} , front a de 48,0 a 38,2 Pa amb 3 s^{-1}), és a dir, l'efecte tixotròpic és més gran com més alta és la velocitat de deformació (Ramos i Ibarz, 1998; Basu et al., 2007). D'altra banda, sembla que el temps necessari per tal que s'assoleixi l'estat estacionari és menor com més baixa és la velocitat de deformació.

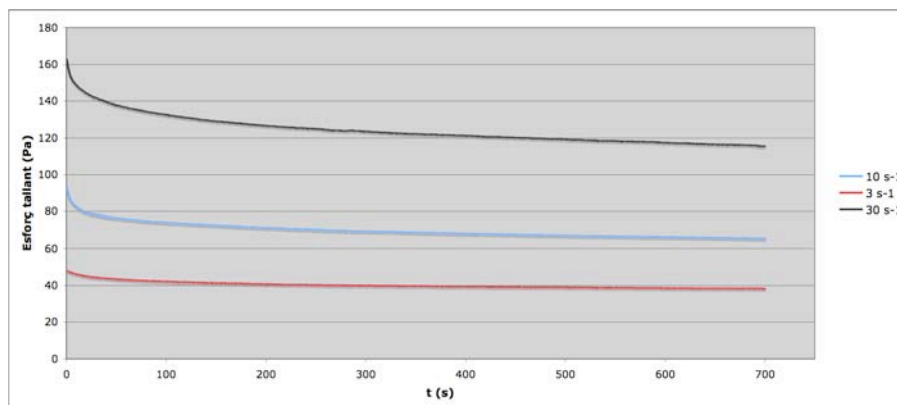


Figura 5.3. Evolució de l'esforç tallant a la temperatura de 0°C a totes les velocitats estudiades.

✓ Model de Weltman.

Els resultats obtinguts en els assaigs reològics descrits fins ara han estat ajustats a diferents models matemàtics proposats per diversos autors. El primer és el model de Weltman, definit l'any 1943:

$$\tau = A - B \cdot \ln t \quad [1.4]$$

Aquest model suposa que l'esforç tallant decreix a partir d'un punt inicial (A) de manera logarítmica, afectat per un *coeficient temporal de ruptura tixotròpica* (B). Els paràmetres A i B obtinguts en cada cas es mostren a la Taula 5.1. Els intervals han estat calculats amb un nivell de confiança del 95%.

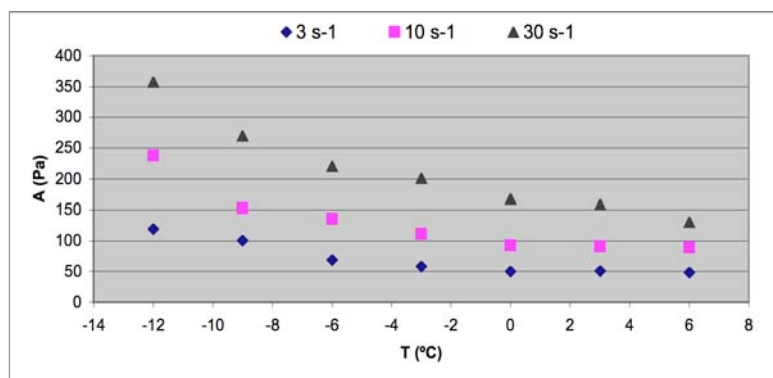
Pot observar-se com els coeficients de determinació són força elevats, en tots els casos superen el 91%, i en la majoria el 98%, essent la mitjana del 97,8%. Així, doncs, en un principi sembla que el model de Weltman s'adapta prou bé a les dades obtingudes experimentalment, i pot resultar útil per descriure el caràcter tixotròpic del suc de taronja no clarificat i concentrat, especialment atenent a la seva senzillesa matemàtica.

Taula 5.1. Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques al model de Weltman.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	T (°C)	A (Pa)	B (Pa·s ⁻¹)	R ²
3	-12	119,26 ± 0,27	5,98 ± 0,05	98,34
	-9	100,50 ± 0,75	5,47 ± 0,13	91,92
	-6	69,10 ± 0,11	2,895 ± 0,019	98,90
	-3	58,21 ± 0,14	2,18 ± 0,03	96,54
	0	50,51 ± 0,05	1,862 ± 0,009	99,40
	3	51,20 ± 0,11	2,147 ± 0,019	98,02
	6	48,70 ± 0,09	2,099 ± 0,016	98,46
10	-12	237,5 ± 0,7	15,19 ± 0,12	98,34
	-9	152,4 ± 0,3	7,95 ± 0,05	99,15
	-6	135,57 ± 0,21	5,81 ± 0,04	98,91
	-3	110,94 ± 0,27	4,85 ± 0,05	97,57
	0	92,59 ± 0,10	4,075 ± 0,018	99,49
	3	91,13 ± 0,16	4,41 ± 0,03	99,00
	6	89,06 ± 0,13	4,138 ± 0,023	99,22
30	-12	357,6 ± 1,3	18,73 ± 0,24	96,06
	-9	270,0 ± 0,8	11,53 ± 0,15	95,85
	-6	220,9 ± 1,0	9,74 ± 0,18	92,03
	-3	201,6 ± 0,3	8,87 ± 0,04	99,37
	0	168,00 ± 0,21	7,86 ± 0,04	99,41
	3	159,36 ± 0,21	7,77 ± 0,04	99,41
	6	130,43 ± 0,19	6,73 ± 0,04	99,35

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

El paràmetre A representa l'esforç tallant necessari per tal d'iniciar el procés de trencament de l'estructura que provoca la tixotropia. Pot observar-se a la Taula que, en tots els casos, segueix una tendència decreixent a mesura que augmenta la temperatura en tots els casos. D'altra banda, a una temperatura determinada, és més gran com més alta és la velocitat de deformació. A la Figura 5.4 s'aprecia millor l'evolució d'aquest factor en les condicions estudiades.

**Figura 5.4.** Influència de la temperatura sobre el paràmetre A del model de Weltman.

El coeficient temporal de ruptura tixotròpica (B) correspon a una mesura de l'abast de la tixotropia, és a dir, resulta un indicador de l'estructura destruïda (*Basu et al., 2007*). La seva magnitud creix amb l'augment de la velocitat de deformació, i disminueix amb l'augment de la temperatura, com pot veure's també a la Figura 5.5. Aquests valors indiquen que, a temperatura més baixa, l'estructura que forma el suc concentrat és més intensa, i per tant també es tarda més temps a trencar-la. D'altra banda, a l'aplicar una velocitat de deformació més elevada, la resistència que oposa el fluid (i per tant la viscositat aparent) és també més alta.

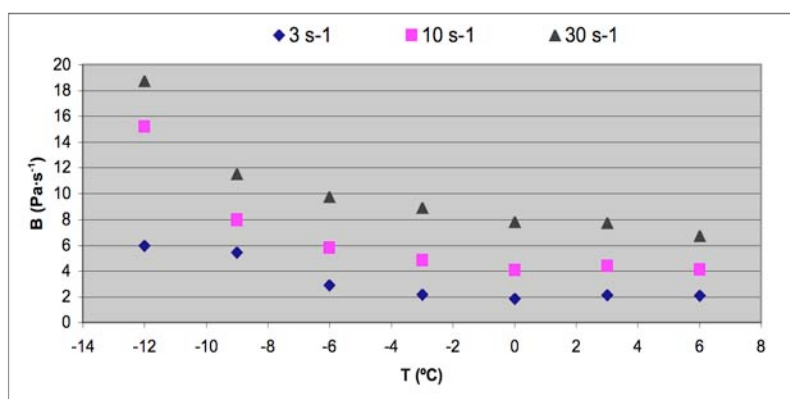


Figura 5.5. Influència de la temperatura sobre el paràmetre B del model de Weltman.

Les tendències obtingudes amb l'aplicació del model de Weltman són idèntiques a les descrites per *Basu et al. (2007)* en el seu estudi sobre melmelada de pinya a temperatures d'entre 30 i 50°C, tot i que en aquell cas els coeficients de determinació obtinguts foren considerablement més baixos.

Veient les tendències obtingudes, els paràmetres calculats amb l'equació de Weltman han estat ajustats a un model exponencial, de manera que sigui possible predir el seu valor en l'interval de temperatures en el qual s'ha treballat. Els resultats d'aquest ajust es mostren a la Taula 5.2.

$$X = m \cdot e^{-n \cdot T} \quad [5.1]$$

on X és el paràmetre de l'equació de Weltman, T la temperatura de l'assaig en °C, i m i n són dues constants.

Taula 5.2. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Weltman a l'equació $X = m \cdot e^{-n \cdot T}$.

Paràmetre	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	m	n	R ²
A	3	55 ± 10	0,062 ± 0,022	91,93
	10	99 ± 24	0,06 ± 0,03	88,74
	30	171 ± 19	0,057 ± 0,013	96,37
B	3	2,2 ± 0,9	0,08 ± 0,04	86,22
	10	4,0 ± 2,1	0,10 ± 0,06	83,90
	30	7,9 ± 2,1	0,06 ± 0,03	83,94

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

Com es pot veure a la Taula, els coeficients de determinació són sempre superiors al 83%. El valor de m augmenta amb l'increment de la velocitat de deformació tant per al paràmetre A com per al paràmetre B. En canvi, els valors de n no segueixen cap tendència definida, tot i que no varien gaire al voltant de 0,06 en la majoria dels casos.

✓ Model de Hahn.

El segon model al qual s'han ajustat les dades experimentals és el publicat per Hahn et al. el 1959. El model de Hahn modifica l'equació de Weltman introduint-hi un terme d'equilibri, és a dir, un valor d'esforç tallant al qual s'arriba per a temps llargs d'assaig en assolir-se l'estat estacionari:

$$\log(\tau - \tau_e) = P - a \cdot t \quad [1.5]$$

En aquest model, doncs, τ_e és l'esforç tallant d'equilibri, mentre que P representa el logaritem de l'esforç necessari perquè comenci a trencar-se l'estructura, de la mateixa manera que el paràmetre A en el model de Weltman (*Basu et al., 2007*). D'altra banda, a és el coeficient temporal que regeix la rapidesa del trencament de l'estructura. La Taula 5.3 mostra els paràmetres obtinguts amb l'ajust de les dades al model de Hahn.

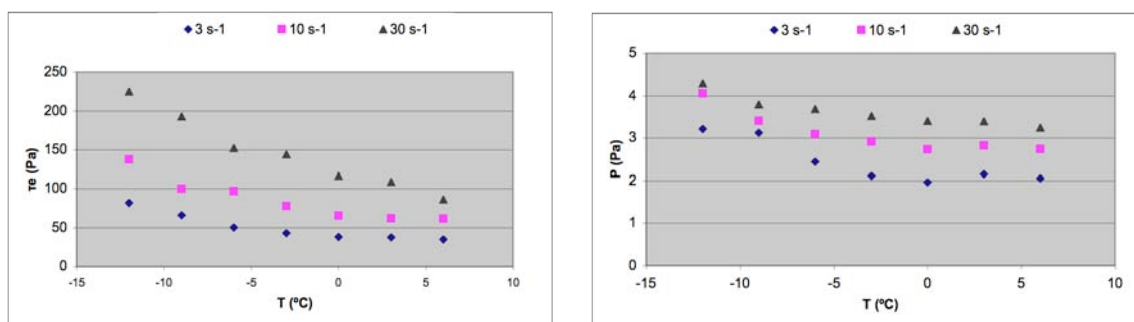
Observant en primer lloc els coeficients de determinació, pot dir-se novament que a priori el model de Hahn defineix prou bé les dades experimentals obtingudes, ja que en tots els casos són superiors al 92%.

Taula 5.3. Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques al model de Hahn.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	T (°C)	τ_e (Pa)	P (Pa)	a (Pa·s ⁻¹)	R ²
3	-12	82,15 ± 0,15	3,211 ± 0,019	0,0092 ± 0,0003	93,46
	-9	66,15 ± 0,06	3,124 ± 0,010	0,00793 ± 0,00013	98,64
	-6	50,70 ± 0,05	2,445 ± 0,009	0,00705 ± 0,00014	98,16
	-3	43,16 ± 0,17	2,112 ± 0,018	0,00369 ± 0,00022	92,80
	0	38,52 ± 0,04	1,968 ± 0,011	0,00608 ± 0,00016	97,37
	3	37,77 ± 0,06	2,159 ± 0,020	0,0082 ± 0,0003	92,36
	6	35,03 ± 0,09	2,058 ± 0,018	0,0054 ± 0,0003	92,32
10	-12	137,8 ± 0,3	4,054 ± 0,007	0,00524 ± 0,00010	98,69
	-9	100,4 ± 0,3	3,409 ± 0,014	0,00535 ± 0,00020	95,22
	-6	97,25 ± 0,21	3,090 ± 0,013	0,00503 ± 0,00018	95,98
	-3	78,24 ± 0,20	2,919 ± 0,011	0,00435 ± 0,00015	96,68
	0	66,06 ± 0,14	2,737 ± 0,015	0,00553 ± 0,00021	95,06
	3	62,26 ± 0,12	2,827 ± 0,010	0,00535 ± 0,00015	97,23
	6	61,82 ± 0,15	2,746 ± 0,012	0,00508 ± 0,00018	95,88
30	-12	225,1 ± 1,6	4,295 ± 0,018	0,00332 ± 0,00019	94,04
	-9	192,9 ± 0,4	3,797 ± 0,010	0,00471 ± 0,00014	97,26
	-6	152,6 ± 0,3	3,694 ± 0,006	0,00378 ± 0,00008	99,22
	-3	144,35 ± 0,24	3,526 ± 0,012	0,00599 ± 0,00018	96,43
	0	117,10 ± 0,21	3,407 ± 0,012	0,00583 ± 0,00018	96,65
	3	109,35 ± 0,21	3,402 ± 0,012	0,00617 ± 0,00019	96,40
	6	86,71 ± 0,19	3,247 ± 0,012	0,00570 ± 0,00019	96,60

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

Tant l'esforç d'equilibri com el paràmetre P segueixen una tendència decreixent amb l'augment de la temperatura, fet que indica que a menor temperatura es crea una major estructura, que també roman en major grau al final de l'assaig un cop s'assoleix l'estat estacionari. Aquesta és la informació addicional que s'obté amb el model de Hahn respecte al de Weltman. Contràriament, ambdós valors augmenten amb l'increment de la velocitat de deformació a una temperatura donada, tal com era d'esperar. L'evolució d'aquests paràmetres pot veure's més clarament a les Figures 5.6 i 5.7.

**Figures 5.6 i 5.7.** Influència de la temperatura sobre els paràmetres τ_e i P del model de Hahn.

Contràriament a aquests dos paràmetres, la constant a no mostra cap tendència definida amb l'augment de la temperatura, ni tampoc amb l'augment de la velocitat de deformació. Els valors, que apareixen representats a la Figura 5.8, es mantenen al voltant de $0,006 \pm 0,003$ Pa·s⁻¹. *Basu et al. (2007)* obtingueren el mateix comportament en l'aplicació del model de Hahn a l'estudi de la tixotropia de melmelada de pinya.

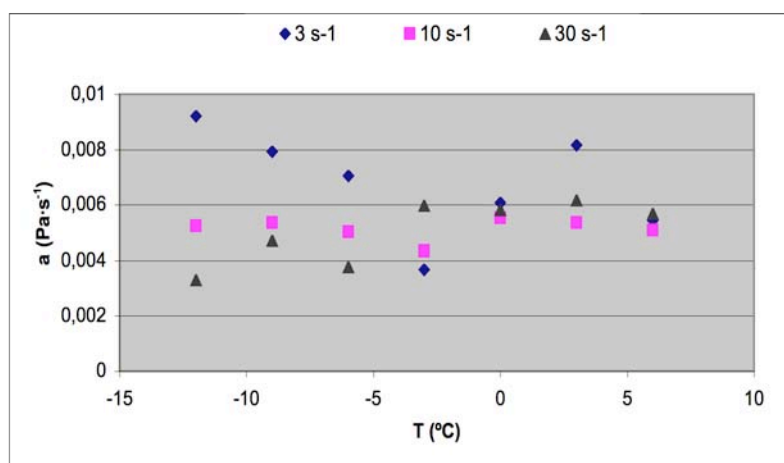


Figura 5.8. Influència de la temperatura sobre el paràmetre a del model de Hahn.

De la mateixa manera com es procedí amb els paràmetres obtinguts amb el model de Weltman, s'ha ajustat els valors de τ_e i P del model de Hahn a l'equació exponencial [5.1]. El resultat d'aquestes regressions es mostra, juntament amb els intervals de confiança del 95%, a la Taula 5.4.

Taula 5.4. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Hahn a l'equació $X = m \cdot e^{-n \cdot T}$.

Paràmetre	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	m	n	R ²
τ_e	3	41 ± 6	0,055 ± 0,017	93,62
	10	71 ± 10	0,050 ± 0,016	93,04
	30	120 ± 8	0,052 ± 0,007	98,59
P	3	2,2 ± 0,3	0,031 ± 0,017	81,01
	10	2,9 ± 0,3	0,022 ± 0,012	81,54
	30	3,46 ± 0,14	0,014 ± 0,006	88,69

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

En aquest cas, m augmenta el seu valor amb l'increment de la velocitat de deformació per als dos paràmetres. Pel que fa a n , no mostra cap tendència per a τ_e i, en canvi, disminueix a mesura que creix la velocitat de deformació en el cas de P . Tots els coeficients de determinació són superiors al 81%.

Globalment, pot afirmar-se que el model de Hahn s'adequa a les dades experimentals en la mateixa mesura que el model de Weltman (la mitjana dels coeficients de determinació dels ajusts és del 96,0%). Amb el de Hahn, però, s'obté més informació sobre el comportament tixotròpic de la mostra. En canvi, el de Weltman té l'avantatge de ser matemàticament més simple, i d'altra banda tots els paràmetres que s'obtenen en la seva regressió segueixen una tendència lògica amb les variacions de temperatura.

✓ Model de Figoni i Shoemaker.

El tercer model escollit per definir el comportament tixotròpic del suc de toronja concentrat és el de Figoni i Shoemaker, publicat l'any 1983:

$$\tau = \tau_e + (\tau_i - \tau_e) \cdot e^{-k \cdot t} \quad [1.6]$$

L'avantatge fonamental d'aquesta equació sobre la de Hahn és que no només presenta un valor que descriu l'esforç tallant d'equilibri un cop assolit l'estat estacionari (τ_e), sinó que també permet quantificar l'estructura destruïda com a diferència entre els esforços inicial i final ($\tau_i - \tau_e$) (*Ramos i Ibarz, 1998*). A més a més, suposa un deteriorament que segueix un model cinètic de primer ordre definit per la constant k . La Taula 5.5 mostra els paràmetres obtinguts amb l'ajust de les dades experimentals a l'equació definida per Figoni i Shoemaker. Observant en primer lloc els coeficients de determinació, es veu com tots superen el 92%, fet que indica a priori que el model també pot resultar útil per descriure l'evolució de l'esforç tallant amb el temps.

La constant cinètica k no segueix cap tendència definida ni amb l'increment de la temperatura ni de la velocitat de deformació, movent-se en valors al voltant de $0,06 \pm 0,03$ en la majoria de casos (la Figura 5.9 il·lustra els valors obtinguts per a aquest paràmetre). Nombrosos autors arribaren a la mateixa conclusió en l'aplicació d'aquest

model (Ramos i Ibarz, 1998; Tavares et al., 2005; Basu et al., 2007). La raó per la qual aquesta constant cinètica no segueix cap tendència pot trobar-se en el fet que, tal i com apunten Ramos i Ibarz, es tracta d'un paràmetre empíric que explica diversos processos que provoquen el comportament tixotròpic i que tenen lloc en major mesura en moments diferents.

Taula 5.5. Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques al model de Fignon i Shoemaker.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	T (°C)	k (s ⁻¹)	τ_e (Pa)	τ_i (Pa)	$\tau_i - \tau_e$ (Pa)	R ²
3	-12	0,0096 ± 0,0004	82,25 ± 0,14	107,5 ± 0,5	72,9 ± 0,4	93,45
	-9	0,00787 ± 0,00015	66,14 ± 0,05	88,80 ± 0,23	44,59 ± 0,18	98,64
	-6	0,00718 ± 0,00016	50,73 ± 0,04	62,30 ± 0,12	40,20 ± 0,08	98,15
	-3	0,00391 ± 0,00023	43,31 ± 0,13	51,53 ± 0,15	34,10 ± 0,02	92,78
	0	0,00621 ± 0,00017	38,54 ± 0,04	45,72 ± 0,09	30,26 ± 0,05	97,37
	3	0,0080 ± 0,0003	37,75 ± 0,07	46,38 ± 0,18	30,13 ± 0,11	92,36
	6	0,0057 ± 0,0003	35,11 ± 0,08	42,98 ± 0,16	25,78 ± 0,08	92,30
10	-12	0,00530 ± 0,00011	138,0 ± 0,3	195,6 ± 0,5	57,68 ± 0,20	98,68
	-9	0,00554 ± 0,00022	100,6 ± 0,3	130,9 ± 0,5	30,31 ± 0,20	95,21
	-6	0,00519 ± 0,00019	97,41 ± 0,18	119,4 ± 0,3	22,012 ± 0,012	95,96
	-3	0,00448 ± 0,00016	78,38 ± 0,17	96,90 ± 0,23	18,52 ± 0,06	96,67
	0	0,00567 ± 0,00023	66,14 ± 0,13	81,6 ± 0,3	15,48 ± 0,17	95,05
	3	0,00547 ± 0,00016	62,34 ± 0,11	79,25 ± 0,20	16,92 ± 0,09	97,22
	6	0,00523 ± 0,00020	61,92 ± 0,13	77,53 ± 0,23	15,61 ± 0,10	95,87
30	-12	0,00343 ± 0,00020	226,0 ± 1,2	298,9 ± 1,1	25,28 ± 0,10	94,03
	-9	0,00482 ± 0,00015	193,2 ± 0,3	237,8 ± 0,5	22,67 ± 0,20	97,26
	-6	0,00378 ± 0,00008	152,6 ± 0,3	192,78 ± 0,22	11,6 ± 0,8	99,22
	-3	0,00615 ± 0,00020	144,52 ± 0,22	178,6 ± 0,5	8,21 ± 0,3	96,42
	0	0,00600 ± 0,00020	117,26 ± 0,19	147,5 ± 0,4	7,18 ± 0,21	96,64
	3	0,00633 ± 0,00020	109,49 ± 0,19	139,6 ± 0,4	8,63 ± 0,21	96,39
	6	0,00585 ± 0,00019	86,84 ± 0,17	112,6 ± 0,4	7,87 ± 0,23	96,59

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

Així, segons aquests autors, en una primera fase tindria més importància la desintegració d'estructures irregulars que forma la polpa en partícules més petites i homogènies, mentre que en la segona fase la disminució de l'esforç tallant seria degut en major grau a la reorientació d'aquestes partícules a causa del moviment de deformació.

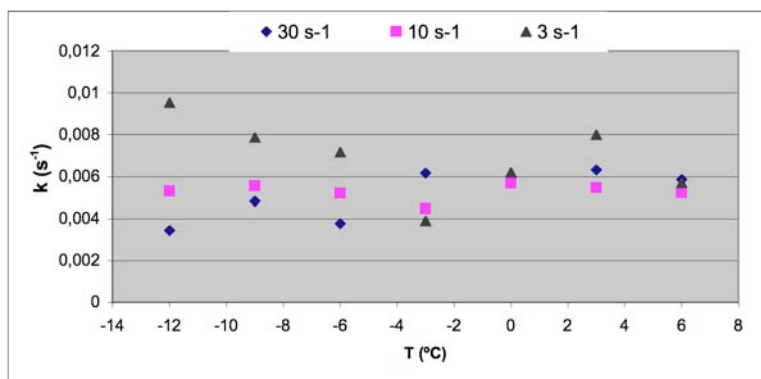


Figura 5.9. Influència de la temperatura sobre el paràmetre k del model de Figoni i Shoemaker.

Atenent a les Figures 5.10 i 5.11, que mostren la influència de la temperatura en els esforços inicial i final, respectivament, i a la 5.12, que representa una mesura de l'estructura destruïda en cadascun dels assaigs duts a terme, es pot veure fàcilment que la velocitat de deformació té una influència decisiva en els valors de tots aquests paràmetres. Així, per a una temperatura fixada, a la velocitat de 30 s^{-1} els valors de l'esforç inicial i de l'esforç final sempre són superiors als de 10 s^{-1} , i aquests als de 3 s^{-1} . El fet que l'esforç tallant final sigui més petit implica que la viscositat aparent final serà també més petita (Ramos i Ibarz, 1998).

D'altra banda, la quantitat d'estructura destruïda també és major com més alta és la velocitat de deformació. Aquest comportament pot ésser explicat pel fet que, a velocitats més altes els esforços obtinguts són també més alts, de manera que hi ha més diferència entre l'esforç inicial i el final (Ramos i Ibarz, 1998). En canvi, Tavares *et al.* (2005) no trobaren aquesta relació entre l'estructura destruïda i la velocitat de deformació, no observant cap tendència definida en el seu estudi sobre el comportament tixotròpic de suc de taronja concentrat a temperatures sota zero.

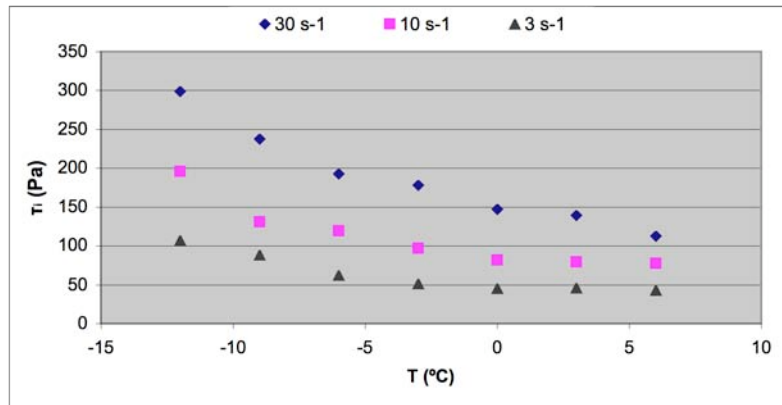


Figura 5.10. Influència de la temperatura sobre el paràmetre τ_i del model de Figoni i Shoemaker.

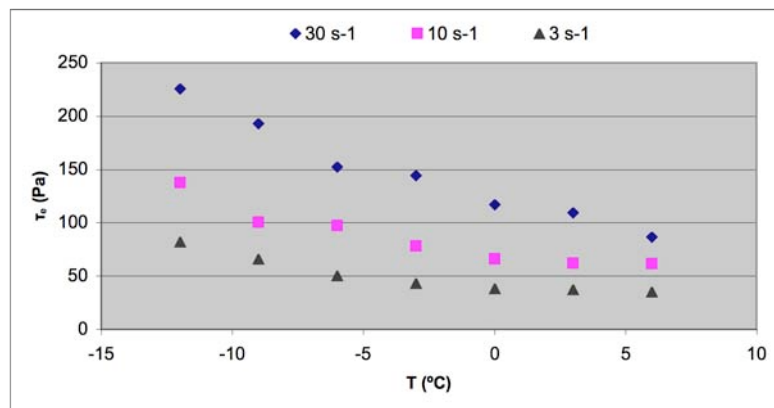


Figura 5.11. Influència de la temperatura sobre el paràmetre τ_e del model de Figoni i Shoemaker.

Pel que fa a l'influx de la temperatura, per a una mateixa velocitat de deformació tots els paràmetres disminueixen amb el seu augment, tal com pot observar-se clarament a les Figures 5.9, 5.10 i 5.11. Per tant, tal i com era d'esperar, el comportament tixotròpic es redueix amb l'augment de la temperatura (*Ramos i Ibarz, 1998; Tavares et al., 2005; Basu et al., 2007*). Així, a una velocitat de 30 s^{-1} la mesura de l'estructura destruïda varia de $72,9 \text{ Pa}$ a -12°C fins a $25,8 \text{ Pa}$ a $+6^\circ\text{C}$, mentre que per a 3 s^{-1} passa de $25,3 \text{ Pa}$ a -12°C fins a $7,9 \text{ Pa}$ a $+6^\circ\text{C}$. D'altra banda, novament, com que a major temperatura l'esforç tallant final és més petit la viscositat aparent final serà també més petita.

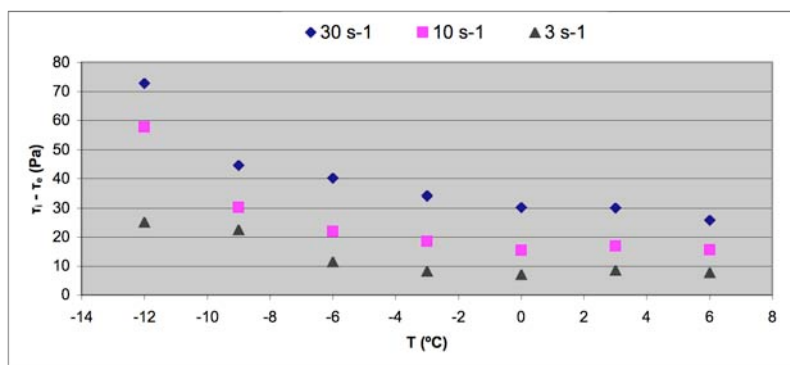


Figura 5.12. Influència de la temperatura sobre el paràmetre ($\tau_i - \tau_e$) del model de Figoni i Shoemaker.

Les tendències observades en l'evolució de l'esforç tallant inicial, l'esforç tallant d'equilibri i la mesura de l'estructura destruïda obtinguts amb el model de Figoni i Shoemaker han estat ajustats també a l'equació exponencial [5.1], obtenint-se els paràmetres que es mostren a la Taula 5.6.

Taula 5.6. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Figoni i Shoemaker a l'equació $X = m \cdot e^{-nT}$.

Paràmetre	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	m	n	R ²
τ_e	3	41 ± 6	0,055 ± 0,017	93,63
	10	71 ± 9	0,050 ± 0,016	93,09
	30	120 ± 8	0,052 ± 0,008	98,55
τ_i	3	49 ± 9	0,062 ± 0,021	92,26
	10	87 ± 17	0,059 ± 0,023	90,22
	30	151 ± 13	0,054 ± 0,010	97,69
$\tau_i - \tau_e$	3	8 ± 4	0,09 ± 0,05	87,15
	10	15 ± 8	0,10 ± 0,06	83,97
	30	31 ± 8	0,06 ± 0,03	85,59

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

El coeficient de determinació més baix obtingut és de gairebé el 84%, tot i que en molts casos superen el 90%. El paràmetre m mostra sempre una tendència creixent amb l'augment de la velocitat de deformació, per a tots els valors. En canvi, semblantment a l'ocorregut amb els paràmetres obtinguts amb el model de Weltman i amb τ_e en el de Hahn, n no mostra cap tendència definida.

El model de Figoni i Shoemaker, atenent als coeficients de determinació (mitjana del 96,0%) i a la interpretació dels resultats obtinguts, resulta vàlid per descriure el comportament tixotròpic del suc de taronja concentrat en la mateixa mesura que els

models de Weltman i de Hahn. No obstant, tal i com es va discernir en l'estudi d'aquest darrer, el model de Figoni i Shoemaker permet obtenir informació addicional sobre aquesta tixotropia (la mesura de l'estructura destruïda) a més a més de la que proporcionen els altres models, a canvi d'una major complexitat matemàtica.

✓ Valoració global.

Així doncs, podria concloure's que els tres models assajats s'adapten a les dades obtingudes experimentalment i, per tant, poden ésser emprats per descriure el comportament tixotròpic del suc de taronja concentrat. La diferència entre la mitjana dels coeficients de determinació (criteri emprat per *Basu et al. (2007)* per determinar el millor model) és mínima, essent del 97,8% per al de Weltman i del 96,0% en el cas dels de Hahn i de Figoni i Shoemaker.

El model més convenient a emprar en cada cas dependrà de la informació que es vulgui obtenir i de la complexitat matemàtica amb què es vulgui treballar. És a dir, si tan sols es requereix descriure de manera global el comportament tixotròpic per obtenir valors d'esforços tallants a un temps determinat, el més pràctic és treballar amb el model de Weltman. Si es vol més informació, com per exemple trobar els esforços tallants d'equilibri per calcular les viscositats aparents un cop assolit l'estat estacionari, convindrà emprar l'equació de Hahn. Per últim, si es vol obtenir una descripció acurada de la tixotropia, obtenint una mesura de l'estructura destruïda i una constant cinètica que expliqui globalment el procés, caldrà recórrer a l'expressió de Figoni i Shoemaker.

5.2.2 – Suc de taronja clarificat i concentrat.

En el cas del suc de taronja clarificat i concentrat no s'observà una disminució de l'esforç tallant amb el temps durant l'aplicació d'una velocitat de deformació constant, en el rang de temperatures de -12 a $+6^{\circ}\text{C}$ i a les velocitats de deformació de 3 , 10 i 30 s^{-1} . (Figura 5.13). Per tant, aquest tipus de suc no és tixotròpic, ja que el seu comportament reològic no depèn del temps.

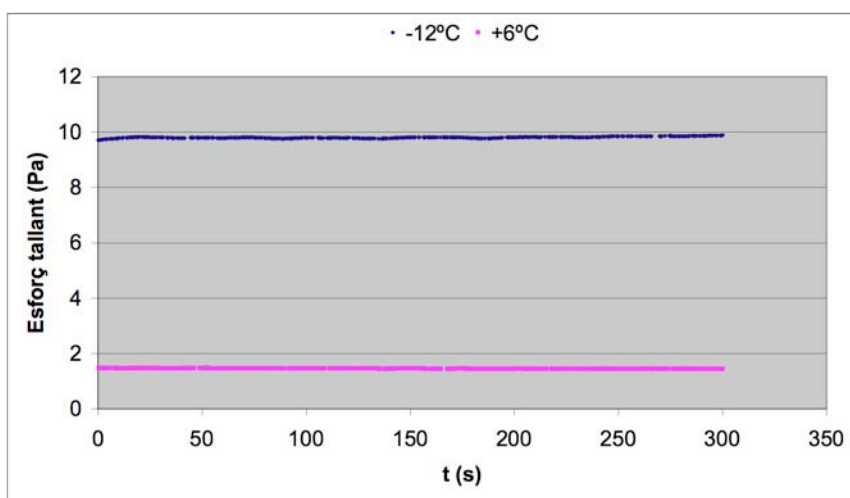


Figura 5.13. Evolució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps en les condicions límit, a 3 s^{-1} .

Per tant, els sòlids en suspensió que s'eliminen del suc en el procés de clarificació, fonamentalment polpa i pectines, són els responsables de la formació de les estructures que donen lloc al comportament tixotròpic del suc de taronja concentrat.

5.3- Comportament al flux.

5.3.1 – Suc de taronja no clarificat i concentrat.

El comportament al flux del suc de taronja concentrat ha estat analitzat a temperatures d'entre -12 i $+30^{\circ}\text{C}$, tal i com fou explicat en l'apartat de *Material i mètodes*. La Figura 5.14 mostra els reogrames que s'han obtingut en aquest rang de temperatures.

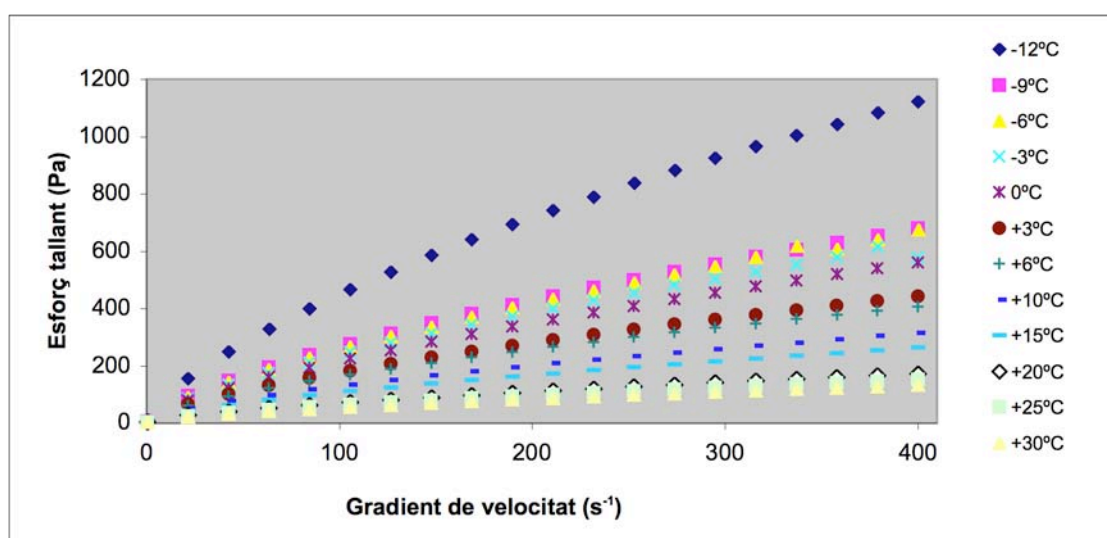


Figura 5.14. Evolució de l'esforç tallant amb la velocitat de deformació. Suc de taronja concentrat a $65,3$ °Brix.

Els reogrames obtinguts no corresponen a una línia recta que passa per l'origen de coordenades com en el cas d'un fluid newtonià, sinó a una corba característica d'un fluid pseudoplàstic (en el cas que el llindar de fluència sigui nul) o de Herschel – Bulkley (si és diferent de zero), com és habitual en els suc que tenen polpa i pectines en suspensió (Ibarz *et al.*, 1993). D'altra banda, a temperatura més baixa, l'esforç tallant augmenta més ràpidament amb l'increment del gradient de velocitat. En aquest sentit, a la velocitat de deformació de 400 s^{-1} l'esforç tallant assoleix un valor de $1.123,0 \text{ Pa}$ a -12°C , mentre que a 30°C és de $133,6 \text{ Pa}$. A més, els increments de temperatura tenen una menor influència a temperatures més altes.

Aquests valors obtinguts per a l'esforç tallant en funció del gradient de velocitat han estat ajustats a l'equació de Herschel – Bulkley. Els paràmetres obtinguts amb les regressions es mostren a la Taula 5.7.

Taula 5.7. Ajust de les dades experimentals al model de Herschel - Bulkley.

T (°C)	τ_0 (Pa)	k (Pa·s ⁿ)	n	R ²
-12	2,3 ± 1,1	19,0 ± 0,3	0,690 ± 0,003	100,00
-9	1,5 ± 1,8	12,6 ± 0,5	0,685 ± 0,007	100,00
-6	1,6 ± 2,4	10,5 ± 0,6	0,694 ± 0,010	100,00
-3	2,6 ± 2,4	9,7 ± 0,7	0,694 ± 0,012	99,99
0	1,9 ± 2,1	9,3 ± 0,6	0,683 ± 0,011	100,00
3	1,9 ± 1,3	8,5 ± 0,4	0,657 ± 0,008	100,00
6	2,5 ± 1,8	7,7 ± 0,5	0,658 ± 0,011	99,99
10	1,9 ± 0,6	6,87 ± 0,18	0,636 ± 0,005	100,00
15	2,4 ± 0,7	5,42 ± 0,21	0,645 ± 0,007	100,00
20	1,9 ± 0,6	3,44 ± 0,18	0,650 ± 0,009	100,00
25	2,2 ± 0,5	3,13 ± 0,16	0,643 ± 0,009	100,00
30	2,6 ± 0,6	2,70 ± 0,18	0,645 ± 0,012	99,99

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

Els coeficients de determinació obtinguts en l'ajust de les dades experimentals al model de Herschel – Bulkley són, com s'observa a la Taula, gairebé iguals al 100%. La regressió no lineal mostra, en primer lloc, que el llindar de fluència (τ_0) es veu poc afectat per la temperatura, mantenint-se al voltant dels $2 \pm 0,5$ Pa (Figura 5.15). Aquest fet contrasta amb els resultats obtinguts per *Ibarz et al. (1995)*, que estudiant el comportament reològic del suc concentrat de kiwi a temperatures d'entre 4 i 70°C trobaren que només les mostres més concentrades (per sobre de 55,7 °Brix) presentaven llindar de fluència, però que aquest disminuïa progressivament amb l'augment de la temperatura.

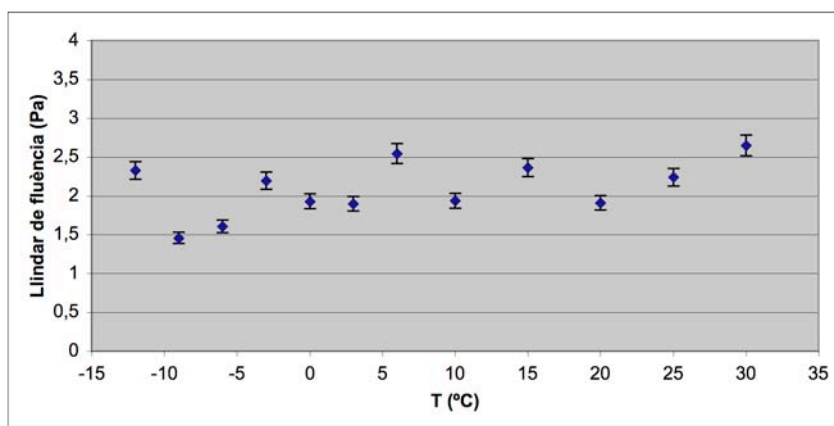
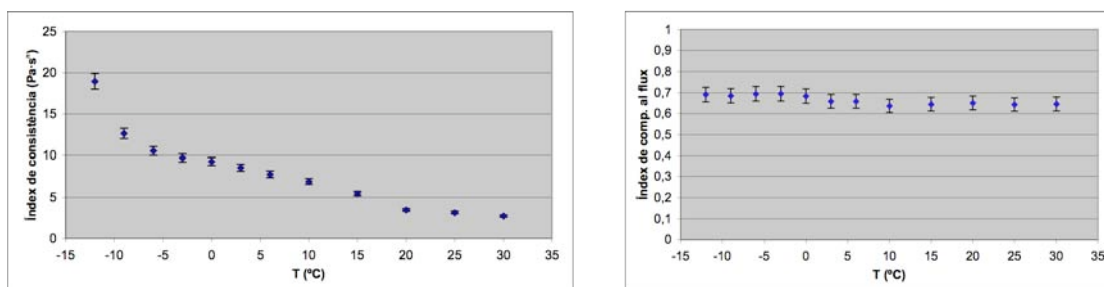


Figura 5.15. Evolució del llindar de fluència amb la temperatura.

L'índex de consistència (k) mostra una tendència decreixent amb l'augment de la temperatura, passant de $19,0 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ a -12°C a $2,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ a 30°C , és a dir, una disminució de gairebé el 86% (Figura 5.16). *Tavares et al. (2005)* observaren el mateix comportament amb l'índex de consistència calculat emprant la llei de la potència, estudiant el comportament al flux del suc de taronja concentrat a 65°Brix entre temperatures de -18 i 0°C . En aquell cas, però, els valors foren lleugerament superiors.



Figures 5.16 i 5.17. Evolució de l'índex de consistència i l'índex de comportament al flux.

Pel que fa a l'índex de comportament al flux (n , Figura 5.17), pot afirmar-se que presenta molt poca variació amb la temperatura, ja que es mou al voltant de $0,66 \pm 0,04$ en l'interval de -12 a 30°C , semblantment al que ocorre amb el llinar de fluència. *Ibarz et al. (1993)*, en canvi, sí que observaren una lleugera disminució d'aquest índex amb l'augment de la temperatura en l'aplicació del model de Herschel – Bulkley al comportament del suc de caqui concentrat.

Per tal d'avaluar aquest efecte de la temperatura sobre el comportament al flux del suc de taronja concentrat s'han calculat els valors de la viscositat aparent a diferents velocitats de deformació, a partir dels paràmetres obtinguts amb el model de Herschel – Bulkley (equació [1.3]). Aquestes noves dades es mostren a la Taula 5.8.

La viscositat aparent, com es pot veure, es veu fortament influenciada per la temperatura i per la velocitat de deformació, disminuint a mesura que augmenten ambdós factors. A més a més, com més baixa és la temperatura menys influència té el gradient de velocitat en aquesta disminució.

Taula 5.8. Valors calculats de la viscositat aparent a diferents velocitats de deformació.

T (°C)	$\eta_a(10 \text{ s}^{-1})$ (Pa·s)	$\eta_a(50 \text{ s}^{-1})$ (Pa·s)	$\eta_a(100 \text{ s}^{-1})$ (Pa·s)	$\eta_a(150 \text{ s}^{-1})$ (Pa·s)
-12	9,518	5,685	4,572	4,027
-9	6,262	3,710	2,973	2,613
-6	5,371	3,215	2,590	2,284
-3	5,014	2,973	2,391	2,107
0	4,667	2,726	2,177	1,911
3	4,065	2,270	1,779	1,545
6	3,777	2,083	1,629	1,413
10	3,165	1,693	1,305	1,122
15	2,625	1,395	1,077	0,928
20	1,726	0,912	0,705	0,608
25	1,599	0,818	0,626	0,537
30	1,458	0,727	0,554	0,474

A la Figura 5.18 apareixen aquests valors de la viscositat aparent. S'hi pot apreciar la tendència notable amb l'augment de la temperatura, com també la relació entre les diverses sèries de dades corresponents a les diferents velocitats de deformació emprades en el càlcul.

Aquests valors de viscositat aparent han estat emprats per quantificar la influència de la temperatura mitjançant l'ajust a una equació del tipus Arrhenius, tal i com s'ha dut a terme en treballs anteriors (*Rao et al., 1984; Ibarz et al., 1993*). En altres estudis, en canvi, s'ha emprat directament l'índex de consistència per a inferir les energies d'activació al flux (*Ibarz i Lozano, 1991; Ibarz et al., 1995*). *Toralles et al. (2006)* dugueren a terme ambdues regressions sobre les mateixes dades, trobant energies d'activació lleugerament superiors per a l'índex de consistència. La Taula 5.9 i la Figura 5.18 mostren el resultat de les regressions no lineals aplicades sobre les viscositats aparents anteriors.

Taula 5.9. Aplicació de la llei d'Arrhenius a les dades de viscositat aparent.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η_{∞} (Pa·s ⁿ)	E_a (kJ/mol)	R ²
10	$2,3 \cdot 10^{-5}$	28 + 3	97,44
50	$3,4 \cdot 10^{-6}$	31 + 3	98,23
100	$1,8 \cdot 10^{-6}$	32 + 3	98,43
150	$1,2 \cdot 10^{-6}$	32 + 3	98,52

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

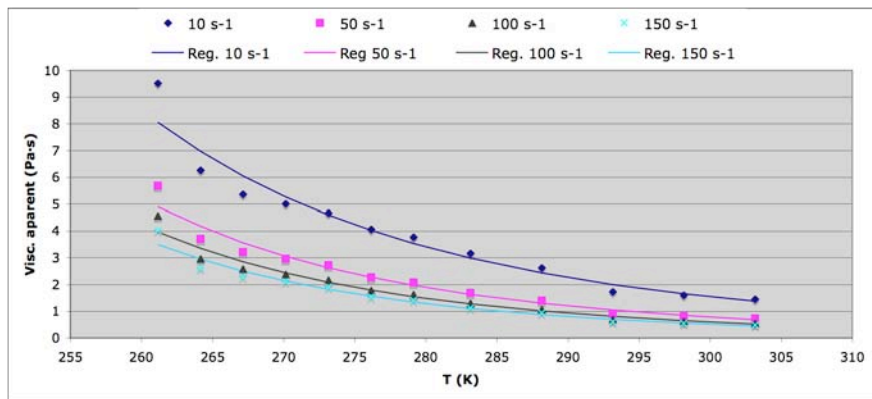


Figura 5.18. Viscositat aparent en funció de la temperatura, calculades directament o a partir de l'ajust segons la llei d'Arrhenius.

El valor de l'energia d'activació al flux creix lleugerament amb l'increment de la velocitat de deformació. Tant aquest fet com la disminució de la viscositat aparent a cissallaments més intensos afavoreixen els processos de transferència de calor, que per tant es veuran beneficiats per l'agitació en les diferents etapes del processat (Ibarz i Pagán, 1987).

Com es pot observar, els coeficients de determinació superen en tots els casos el 97%. Els paràmetres obtinguts permeten calcular viscositats aparents a qualsevol temperatura, fixant la velocitat de deformació. La viscositat de deformació infinita disminueix progressivament a mesura que augmenta la velocitat de deformació, mentre que l'energia d'activació al flux segueix la tendència inversa.

Veient aquest comportament, s'han dut a terme dues regressions no lineals addicionals que permetin predir els valors de la viscositat de deformació infinita i de l'energia d'activació del flux en funció de la velocitat de deformació, trobant-se en el primer cas una expressió de tipus potencial i una logarítmica en el segon (Figures 5.19 i 5.20):

$$\eta_{\infty} (Pa \cdot s^n) = 3 \cdot 10^{-4} \cdot (\dot{\gamma})^{-1,0891} \quad (R^2=99,66\%)$$

$$E_a \left(\frac{J}{mol} \right) = 1695,2 \cdot \ln(\dot{\gamma}) + 23923 \quad (R^2=99,35\%)$$

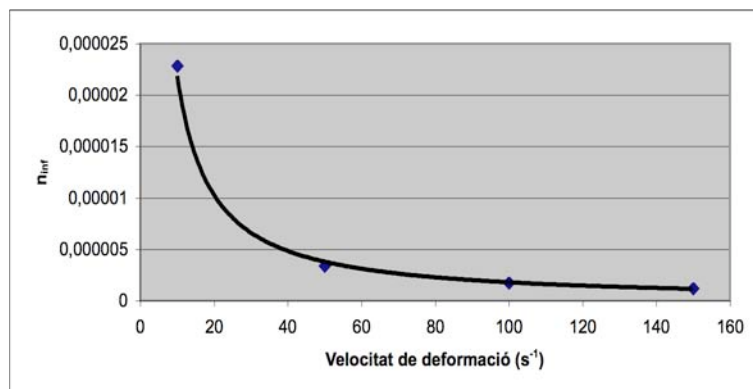


Figura 5.19. Evolució de la viscositat de deformació infinita amb la velocitat de deformació.

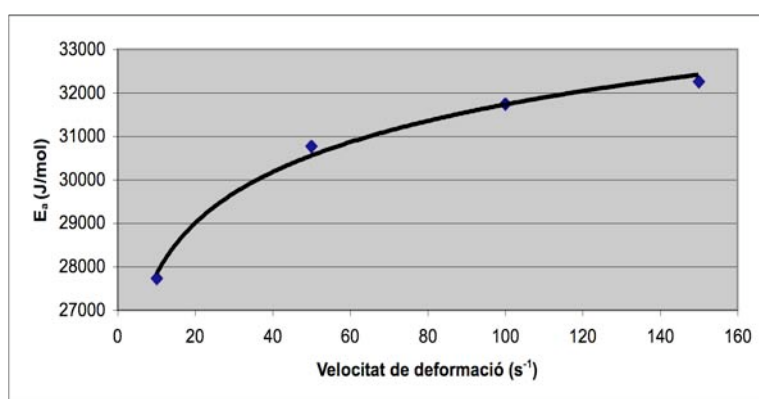


Figura 5.20. Evolució de l'energia d'activació amb la velocitat de deformació.

✓ Model alternatiu de definició del comportament al flux.

Si les dades de viscositat aparent obtingudes experimentalment es representen en funció de la velocitat de deformació, s'obté per a cada temperatura una corba decreixent (Figura 5.21).

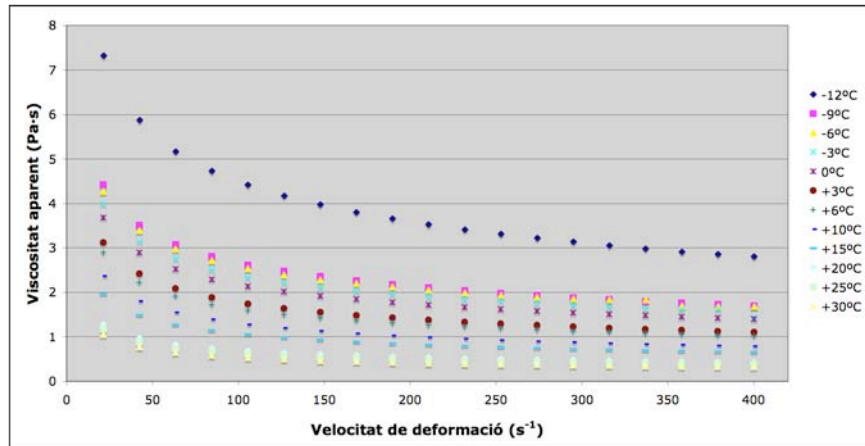


Figura 5.21. Viscositat aparent en funció de la velocitat de deformació.

Aquest decreixement pot expressar-se, a cada punt, com la suma d'una viscositat aparent d'equilibri, a la qual s'arriba per a velocitats de deformació altes (η_∞) i d'un segon terme que correspondria a la diferència entre la viscositat aparent a velocitat de deformació zero (η_0) i aquesta mateixa η_∞ , multiplicada per un coeficient λ :

$$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \lambda \quad [5.2]$$

Estudiant detalladament els valors de λ , es té que:

$$\text{Per a } \dot{\gamma} = 0 \rightarrow \eta_a = \eta_0 \rightarrow \lambda = 1.$$

$$\text{Per a } \dot{\gamma} = \infty \rightarrow \eta_a = \eta_\infty \rightarrow \lambda = 0.$$

És a dir, el coeficient λ prendria valors entre 1 i 0, disminuint a mesura que augmenta la velocitat de deformació. Aquest decreixement, atenent al comportament observat de la viscositat de deformació infinita (Figura 5.17), és de preveure que sigui potencial. En termes matemàtics:

$$\lambda = \dot{\gamma}^{(-k)} \quad [5.3]$$

Substituint, doncs, l'expressió [5.3] en la [5.2]:

$$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)} \quad [5.4]$$

Obtenint-se una nova expressió que relaciona la viscositat aparent amb la velocitat de deformació, tal i com s'observava en la Figura 5.19.

Per definició, la viscositat aparent correspon al quocient entre l'esforç tallant i la velocitat de deformació:

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [5.5]$$

A partir d'aquí, resulta senzill obtenir una equació a partir de la 5.4 que permeti calcular l'esforç tallant en funció de la velocitat de deformació:

$$\tau = \dot{\gamma} \cdot \eta_a \quad [5.6]$$

Substituint i operant:

$$\tau = \dot{\gamma} \left[\eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)} \right] \quad [5.7]$$

$$\tau = \dot{\gamma} \cdot \eta_\infty + \dot{\gamma} \cdot (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)} \quad [5.8]$$

$$\tau = \tau_\infty + (\tau_0 - \tau_\infty) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)} \quad [5.9]$$

Expressió similar a la de Figoni i Shoemaker, que descriu l'evolució de l'esforç tallant en funció del temps per a una velocitat de deformació constant mitjançant un decreixement exponencial:

$$\tau = \tau_e + (\tau_0 - \tau_e) \cdot e^{-k \cdot t} \quad [1.6]$$

Els valors experimentals de la viscositat aparent representats a la Figura 5.19 han estat ajustats a l'equació 5.4 mitjançant una regressió no lineal. Els resultats es mostren a la Taula 5.10.

Taula 5.10. Ajust de la viscositat aparent al model $\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \gamma^{(-k)}$.

T (°C)	η_∞ (Pa·s)	η_0 (Pa·s)	k	R ²
-12	0,24 ± 0,12	20,80 ± 0,07	0,344 ± 0,005	99,99
-9	0,11 ± 0,03	12,227 ± 0,018	0,3380 ± 0,0020	99,99
-6	0,27 ± 0,06	12,00 ± 0,04	0,352 ± 0,004	99,99
-3	0,32 ± 0,09	11,73 ± 0,06	0,371 ± 0,007	99,99
0	0,330 ± 0,013	11,240 ± 0,011	0,3864 ± 0,0012	99,99
3	0,326 ± 0,018	10,875 ± 0,023	0,4323 ± 0,0022	99,99
6	0,381 ± 0,016	10,834 ± 0,024	0,4637 ± 0,0023	99,99
10	0,287 ± 0,021	9,531 ± 0,038	0,483 ± 0,004	99,99
15	0,306 ± 0,020	8,60 ± 0,04	0,521 ± 0,005	99,99
20	0,220 ± 0,014	5,95 ± 0,03	0,542 ± 0,005	99,99
25	0,214 ± 0,013	6,08 ± 0,04	0,584 ± 0,006	99,99
30	0,206 ± 0,013	6,11 ± 0,05	0,624 ± 0,007	99,99

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

En primer lloc, la viscositat aparent d'equilibri (η_∞) sembla que varia molt poc amb la temperatura i de forma no definida, mantenint-se al voltant dels $0,3 \pm 0,1$ Pa·s en la majoria de casos (Figura 5.22). Aquest fet indica que, per a velocitats de deformació molt altes, independentment de la temperatura (en el rang estudiat) es tindran viscositats aparents similars.

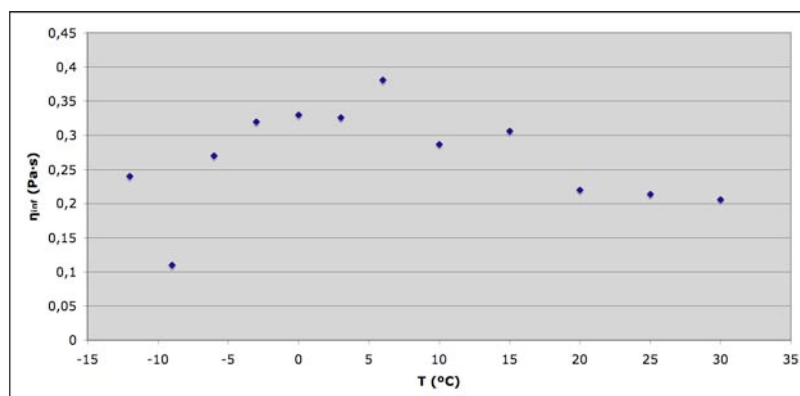


Figura 5.22. Evolució de la viscositat aparent d'equilibri amb la temperatura.

Pel que fa a η_0 , es veu clarament com segueix una tendència decreixent amb l'augment de la temperatura (Figura 5.23). Per tant, tal com era de preveure, com més baixa sigui la temperatura de l'assaig la mostra de suc de taronja concentrat tindrà inicialment una viscositat aparent més elevada.

A partir dels valors de η_0 es dedueix que el llinar de fluència, que es pot calcular fàcilment com el producte d'aquest paràmetre per la velocitat de deformació, disminuirà a mesura que augmenta la temperatura (a una velocitat de deformació constant).

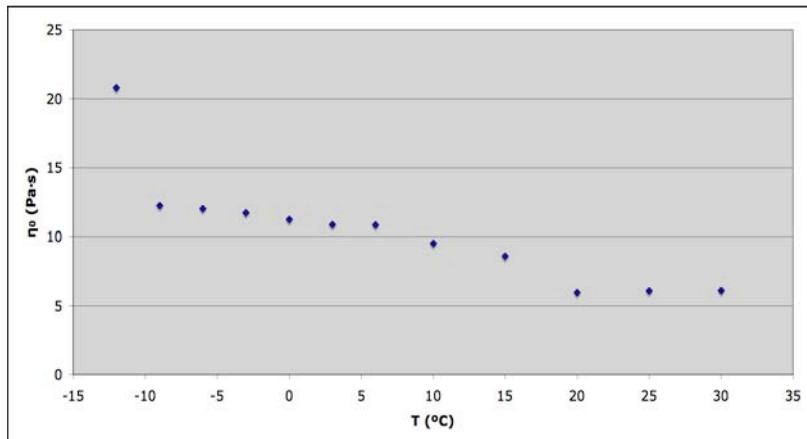


Figura 5.23. Evolució de la viscositat aparent inicial amb la temperatura.

Per últim, la constant k presenta una clara evolució ascendent amb l'increment de la temperatura d'assaig (Figura 5.24). Conseqüentment, tal com s'esperava, la viscositat aparent disminuirà de manera més ràpida amb l'increment de la velocitat de deformació com més alta sigui la temperatura.

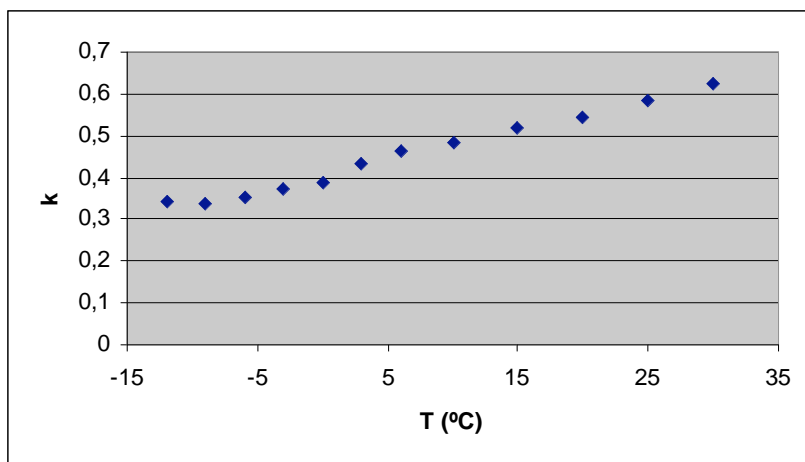


Figura 5.24. Evolució de la constant k amb la temperatura.

5.3.2 – Suc de taronja clarificat.

El comportament al flux del suc de taronja clarificat i concentrat a 65,8 °Brix s'ha analitzat en el rang de temperatures de -15 a +30 °C. Els reogrames obtinguts corresponen a una línia recta que passa per l'origen de coordenades, tal com és típic dels fluid newtonians (Figura 5.25). D'aquesta manera, l'evolució de l'esforç tallant en funció de la velocitat de deformació pot descriure's mitjançant la llei de Newton.

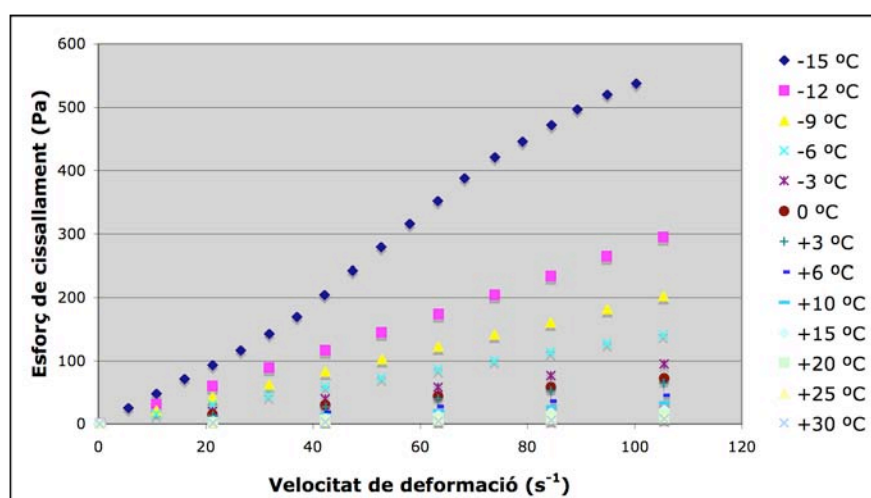


Figura 5.25. Reogrames corresponents al suc de taronja clarificat i concentrat a 65,8 °Brix.

La pendent de les rectes obtingudes, és a dir, la viscositat, varia considerablement en funció de la temperatura, decreixent a mesura que augmenta aquest factor. Aquesta evolució pot veure's també en els ajusts de les dades representades en els reogrames, que es mostren a la Taula 5.11. La viscositat disminueix un 98,7% amb la variació de 45°C en la temperatura (Figura 5.26). Els coeficients de determinació són en tots els casos superiors al 99%, la qual cosa demostra la correcció de l'ajust i la validesa de l'equació de Newton.

Per tal de descriure de manera més acurada el comportament al flux d'aquest suc de taronja clarificat s'han dut a terme les mateixes anàlisis sobre diverses dilucions, concretament de 10,0, 20,0, 29,8, 40,1 i 50,3 °Brix. Els assaigs han estat realitzats fins a la temperatura més baixa possible abans de la congelació de les mostres. La viscositat obtinguda per a totes aquestes mostres mitjançant les regressions amb la llei de Newton apareixen també a la Taula 5.11.

Taula 5.11. Viscositat del suc de taronja clarificat en funció de la concentració i la temperatura.

T (°C)	65,8 °Brix		50,3 °Brix		40,1 ° Brix	
	η (mPa·s)	R ²	η (mPa·s)	R ²	η (mPa·s)	R ²
-15	5410 ± 130	99,08	1090 ± 180	71,31		
-12	2773 ± 12	99,97	254 ± 19	95,29		
-9	1957 ± 9	99,97	76,68 ± 0,14	100,00		
-6	1332 ± 5	99,97	61,06 ± 0,12	100,00	20,24 ± 0,09	99,99
-3	898 ± 11	99,76	50,33 ± 0,05	100,00	18,23 ± 0,14	99,97
0	665 ± 6	99,88	39,69 ± 0,12	99,99	15,82 ± 0,14	99,96
3	571 ± 6	99,79	33,20 ± 0,18	99,98	13,81 ± 0,14	99,94
6	415 ± 3	99,94	31,34 ± 0,10	99,99	12,12 ± 0,13	99,93
10	302 ± 3	99,88	25,87 ± 0,14	99,98	10,37 ± 0,13	99,91
15	208,2 ± 1,4	99,92	20,18 ± 0,08	99,97	8,32 ± 0,12	99,87
20	137,8 ± 0,8	99,94	15,15 ± 0,13	99,96	6,90 ± 0,11	99,84
25	99,8 ± 0,3	99,98	12,40 ± 0,13	99,93	5,83 ± 0,11	99,80
30	71,8 ± 0,4	99,95	10,49 ± 0,14	99,90	5,15 ± 0,10	99,79
T (°C)	29,8 °Brix		20,0 °Brix		10,0 ° Brix	
	η (mPa·s)	R ²	η (mPa·s)	R ²	η (mPa·s)	R ²
-3	8,84 ± 0,10	99,93	5,27 ± 0,09	99,84		
0	7,99 ± 0,12	99,87	4,78 ± 0,09	99,80	3,4 ± 0,23	97,60
3	7,10 ± 0,11	99,86	4,35 ± 0,10	99,71	3,3 ± 0,3	96,71
6	6,38 ± 0,11	99,84	4,02 ± 0,16	99,10	3,1 ± 0,3	96,10
10	5,56 ± 0,10	99,81	3,60 ± 0,23	97,79	3,0 ± 0,3	95,25
15	4,65 ± 0,10	99,71	3,4 ± 0,3	96,41	2,7 ± 0,3	94,84
20	4,17 ± 0,20	98,78	3,1 ± 0,3	95,60	2,6 ± 0,3	94,72
25	3,8 ± 0,3	97,61	2,9 ± 0,3	95,15	2,4 ± 0,3	94,48
30	3,5 ± 0,3	96,45	2,8 ± 0,3	94,68	2,3 ± 0,3	94,46

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

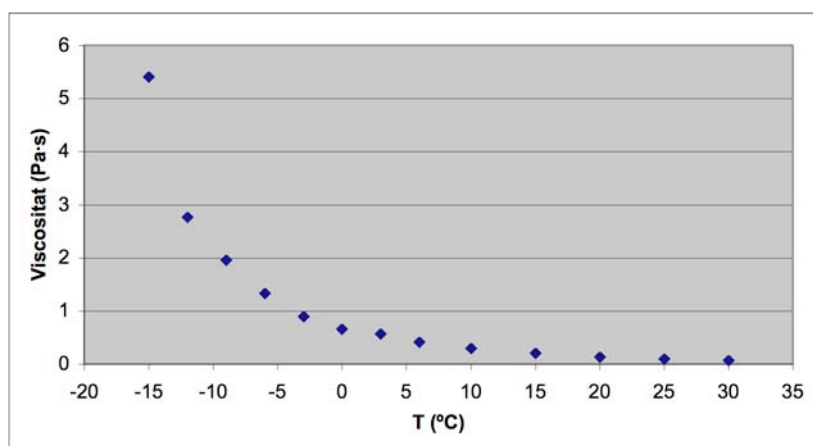


Figura 5.26. Variació de la viscositat del suc concentrat a 65,8 °Brix en funció de la temperatura.

Primerament s'observa que, a mesura que el contingut en sòlids solubles augmenta, es poden dur a terme les mesures a una temperatura més baixa sense que la mostra es congeli, és a dir, es produeix un descens crioscòpic. Per a una mateixa temperatura, la viscositat augmenta amb el contingut en sòlids solubles. Per exemple, als 0 °C, és de 3,4 mPa·s per a la mostra de 10,0 °Brix i de 665 mPa·s per a la de 65,8 °Brix. La variació de viscositats a 0°C es representa a la Figura 5.27, on s'ha obviat la mostra de 65,8 °Brix per poder observar les altres amb més claretat.

D'altra banda, l'augment de viscositat amb la disminució de la temperatura és més pronunciat com més concentrades són les mostres. Per a concentracions baixes (de 10 a 29,8 °Brix) els valors augmenten lleugerament, mentre que a les més altes aquesta tendència és més acusada. Així, entre +30 i 0°C, passa de 2,3 a 3,4 mPa·s (augmenta un 48%) per a 10,0 °Brix i de 71,8 a 665 mPa·s (un 826%) per a la mostra de 65,8 °Brix.

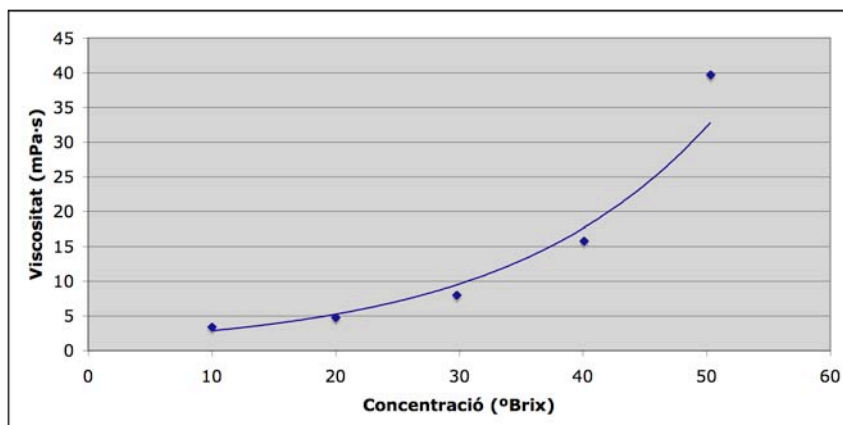


Figura 5.27. Variació de la viscositat del suc clarificat a 0°C en funció de la concentració.

Observant les dades corresponents a la mostra de 50,3 °Brix, es veu com els coeficients de determinació dels assaigs a les dues temperatures més baixes són considerablement inferiors als de la resta de la sèrie experimental. Observant els reogrames d'aquests experiments (Figura 5.28) es veu com efectivament no s'ajusten a una recta que passa per l'origen de coordenades, sinó que més aviat s'assemblen a un fluid pseudoplàstic o de Herschel-Bulkley. Aquest comportament, que no s'ha observat en les altres concentracions, pot ésser degut al fet que les temperatures d'assaig fossin excessivament properes al punt de congelació de la mostra. En altres paraules, sembla que el suc de taronja clarificat i concentrat perd el seu comportament newtonià a mesura que s'apropa al punt de congelació.

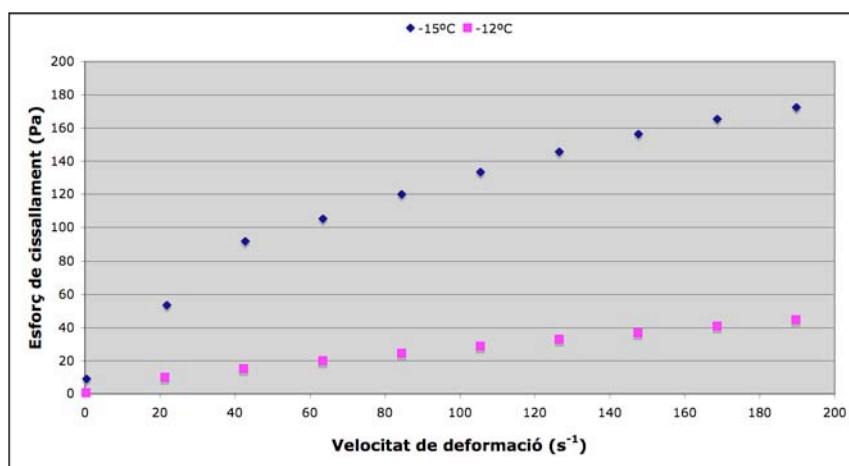


Figura 5.28. Reogrames corresponents a la mostra de 50,3 °Brix a les temperatures de -15 i -12°C.

Tot i que estrictament no pugui dir-se que el procés de clarificació del suc de taronja produeixi una disminució de la viscositat, ja que en els fluids no newtonians la viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació, sí que els valors obtinguts per a la viscositat del suc clarificat i concentrat a 65,8 °Brix són força inferiors als de la viscositat aparent obtinguts per al suc no clarificat i concentrat a 65,3 °Brix per a qualsevol de les velocitats de deformació emprades en el càlcul. D'aquesta manera, la viscositat del suc clarificat a -12°C és de 2,8 Pa·s, mentre que la viscositat aparent del no clarificat és de 9,5 Pa·s per a una velocitat de deformació de 10 s⁻¹ i de 4,0 Pa·s per a 150 s⁻¹. Aquestes diferències, però, són més acusades com més elevada és la temperatura. Així, a 30°C la viscositat del suc clarificat és de 0,072 Pa·s, i la viscositat aparent del no clarificat és de 1,458 Pa·s per a una velocitat de deformació de 10 s⁻¹ i de 0,474 Pa·s per a 150 s⁻¹.

✓ Quantificació de l'efecte de la concentració.

La tendència observada a la Figura 5.27, que es dona per a totes les temperatures estudiades, s'ha ajustat a una equació exponencial que permeti predir la viscositat de les mostres en funció de la concentració:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{r \cdot C} \quad [5.10]$$

on η és la viscositat en mPa·s, η_0 és la viscositat a una concentració de 0 °Brix, r és una constant i C la concentració en °Brix. La Taula 5.12 mostra els resultats d'aquestes regressions per a cada temperatura. No s'han inclòs les dades referents a les temperatures inferiors a 0°C perquè no hi havia prou dades degut a la congelació de les mostres.

Taula 5.12. Efecte de la concentració sobre la viscositat (I).

T (°C)	Rang de concentració (°Brix)	η_0 (Pa·s)	r ((°Brix) ⁻¹)	R ²
0	10 - 65,8	0,7578	0,0902	90,09
3	10 - 65,8	0,7262	0,0881	88,97
6	10 - 65,8	0,731	0,0844	89,77
10	10 - 65,8	0,722	0,0803	89,46
15	10 - 65,8	0,7232	0,0748	88,42
20	10 - 65,8	0,7611	0,0682	87,46
25	10 - 65,8	0,7791	0,0634	86,82
30	10 - 65,8	0,8062	0,0586	86,87

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

En primer lloc, s'observa que els coeficients de determinació són inferiors al 90% en la majoria dels casos. La poca precisió dels ajusts pot ésser deguda a la gran variació existent entre les dades de viscositat del concentrat a 65,8 °Brix amb les de les altres mostres. D'altra banda, els valors de η_0 varien poc entre ells, no seguint una tendència definida. La constant r decreix a mesura que augmenta la temperatura, fet que indica que, tal i com s'ha observat, a temperatures més altes la viscositat augmentarà més lentament amb l'increment de la concentració.

Els ajusts s'han repetit sense tenir en compte les dades corresponents a les mostres més concentrades. Les noves regressions es mostren a la Taula 5.13. En aquest cas, a més d'augmentar notablement els coeficients de determinació, es segueix observant la

mateixa tendència en la constant r . A més a més, els valors obtinguts per a la viscositat a concentració zero, és a dir, la viscositat de l'aigua, són similars als que es poden trobar a la bibliografia per a les mateixes temperatures (Ibarz i Barbosa-Cánovas, 2005).

Taula 5.13. Efecte de la concentració sobre la viscositat (II).

T (°C)	Rang de concentració (°Brix)	η_0 (Pa·s)	r ((°Brix) ⁻¹)	R ²
0	10 - 50,3	1,5613	0,0605	96,86
3	10 - 50,3	1,5368	0,0573	96,32
6	10 - 50,3	1,4359	0,0567	95,05
10	10 - 50,3	1,3808	0,0537	94,26
15	10 - 50,3	1,3646	0,0488	93,02
20	10 - 50,3	1,4035	0,0431	93,18
25	10 - 50,3	1,4012	0,0393	92,93
30	10 - 50,3	1,3859	0,0364	92,92

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

✓ Quantificació de l'efecte de la temperatura.

L'efecte de la temperatura sobre la viscositat descrit anteriorment ha estat quantificat mitjançant una equació de tipus Arrhenius [1.15]. Per a cada concentració s'han emprat les viscositats a les diferents temperatures d'assaig que apareixen a la Taula 5.11. No obstant, en el cas de la mostra de 50,3 °Brix s'han suprimit les dues dades a les temperatures més baixes, degut a la manca de fiabilitat de les mateixes pels motius que han estat exposats. La Taula 5.13 fa referència als valors obtinguts.

Taula 5.14. Efecte de la temperatura sobre la viscositat.

C (°Brix)	Rang de temperatura (°C)	K_0 (Pa·s)	E_a (kJ/mol)	R ²
10,0	0 / +30	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \pm 0,4$	99,83
20,0	-3 / +30	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$13,1 \pm 2,0$	97,19
29,8	-3 / +30	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$19,6 \pm 2,1$	98,59
40,1	-6 / +30	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$26,5 \pm 0,9$	99,81
50,3	-9 / +30	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$33,4 \pm 2,0$	99,39
65,8	-15 / +30	$3,8 \cdot 10^{-12}$	59 ± 5	98,64

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

La constant K_0 mostra una tendència decreixent amb l'augment de la concentració, mentre que l'energia d'activació del flux segueix una evolució inversa. Els mateixos comportaments per a ambdós paràmetres foren observats per Ibarz *et al.* (1994) en l'estudi del comportament al flux del suc de taronja clarificat a concentracions d'entre 30,7 i 63,5 °Brix i temperatures entre 5 i 70°C. En les mostres comparables, les energies

d'activació obtingudes en aquell cas foren lleugerament inferiors, probablement a causa de les diferències en el rang de temperatura treballat.

L'energia d'activació al flux de la mostra més concentrada, 59 kJ/mol, és considerablement superior a les del suc no clarificat, obtingudes per a un rang de velocitats de deformació de 10 a 150 s⁻¹, que anaven des de 27,7 kJ/mol en el primer cas fins a 32,3 kJ/mol en el segon. Així, pot afirmar-se que la presència de sòlids en suspensió fa disminuir l'energia d'activació al flux (*Saravacos, 1970*).

✓ Efecte combinat de la temperatura i la concentració.

De cara a les aplicacions pràctiques en l'enginyeria, resulta útil obtenir una sola equació que pugui descriure l'efecte combinat de la temperatura i la concentració en sòlids solubles sobre la viscositat del suc de taronja. S'han escollit quatre possibles models, emprats amb anterioritat per diversos autors (*Ibarz et al., 1994 i 1996; Giner et al., 1996; Cepeda i Villarán, 1999; Nindo et al., 2004; Martins et al., 2006; Guitart, 2006*):

$$\text{Model 1: } \eta = A \left(c^B \right) \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT} \right)} \quad [5.11]$$

$$\text{Model 2: } \eta = A \cdot e^{\left(\frac{B + E_a}{RT} + C \cdot c \right)} \quad [5.12]$$

$$\text{Model 3: } \eta = A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT} + B \cdot c + C \cdot c^2 \right)} \quad [5.13]$$

$$\text{Model 4: } \eta = A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT} + B \cdot c \right)} \quad [5.14]$$

on:

- A és el factor preexponencial (mPa·s)
- B, C són dues constants
- E_a és l'energia d'activació al flux (kJ/mol)
- R és la constant dels gasos ideals (kJ/(mol·K))
- c és la concentració en sòlids solubles (°Brix)
- T és la temperatura absoluta (K)

Les dades experimentals foren ajustades als models descrits mitjançant regressions no lineals. Els resultats es mostren a la Taula 5.15. Cal tenir present que per dur a terme aquestes anàlisis estadístiques es van prendre només les viscositats relatives a les temperatures a partir dels 0°C, per tal d'obtenir una matriu de dades rectangular.

Taula 5.15. Efecte combinat de la temperatura i la concentració sobre la viscositat.

Model	A	B	C	E_a (kJ/mol)	R^2
1	$1 \cdot 10^{-18} \pm 4 \cdot 10^{-18}$	$6,6 \pm 0,6$		46 ± 3	98,51
2	$0 \pm 0,3$	-12 ± 10	$0,164 \pm 0,011$	$51,5 \pm 1,5$	99,72
3	$9 \cdot 10^{-10} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$-0,06 \pm 0,10$	$0,0020 \pm 0,0008$	$51,0 \pm 1,4$	99,76
4	$2,0 \cdot 10^{-12} \pm 2,1 \cdot 10^{-12}$	$0,164 \pm 0,011$		$51,5 \pm 1,5$	99,72

[Nivell de significació: $\alpha=0,05$]

Dels coeficients de determinació que apareixen a la Taula se'n dedueix que tots els models proposats descriuen l'evolució de la viscositat del suc de taronja amb la concentració i la temperatura en les condicions estudiades. Per tal de discernir quin és el millor model per dur a terme aquesta predicció s'enfronten les viscositats obtingudes experimentalment amb les calculades mitjançant les equacions obtingudes (Figures 5.29 a 5.32) (Guitart, 2006).

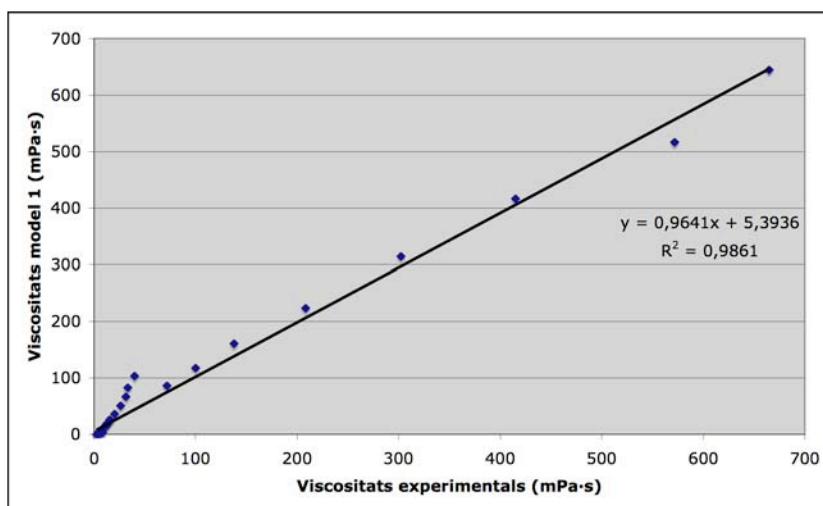


Figura 5.29. Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul (model 1).

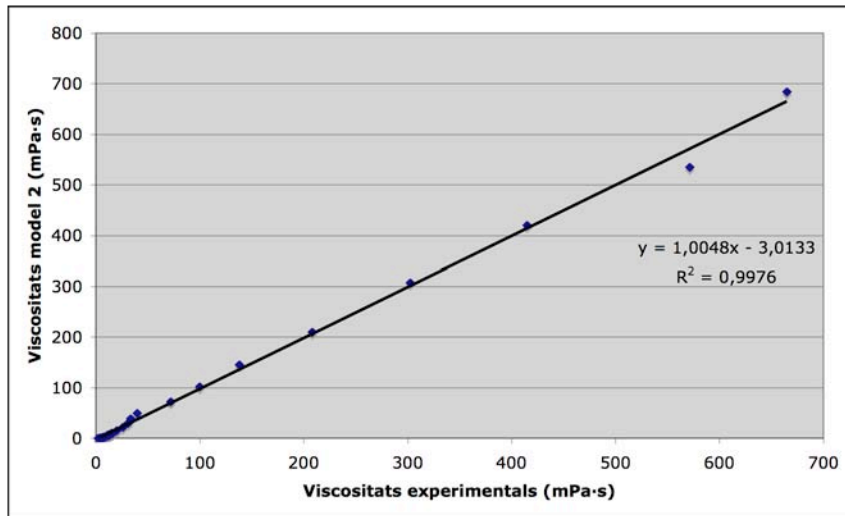


Figura 5.30. Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul (model 2).

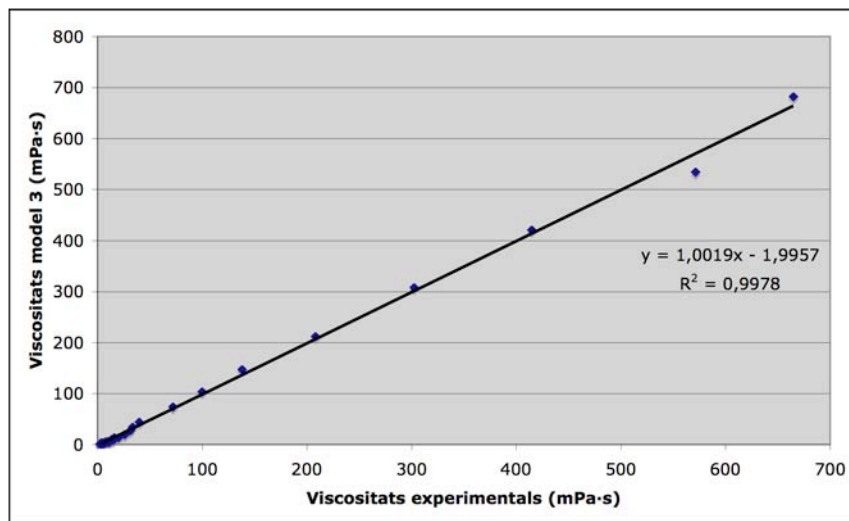


Figura 5.31. Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul (model 3).

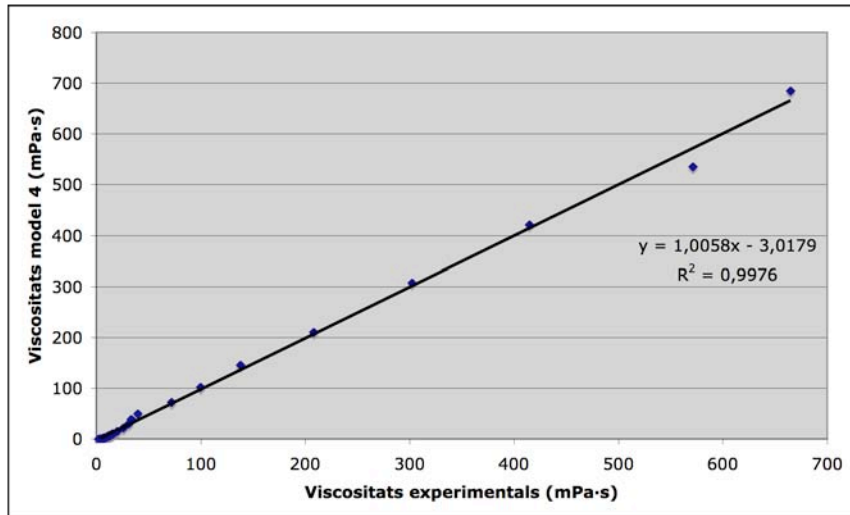


Figura 5.32. Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul (model 4).

La finalitat de l'enfrontament de les dades experimentals amb les calculades és comprovar la correspondència entre ambdues. És a dir, si el model utilitzat fos perfecte, el resultat de l'ajust seria una recta de pendent la unitat que passés per l'origen de coordenades, òbviament amb un coeficient de determinació també igual a u.

Es pot veure que els coeficients de determinació són en tots els casos força elevats. En el cas del model 1, però, a més a més de tenir el més baix, la pendent obtinguda és la que difereix més de la unitat. D'altra banda els valors de l'ordenada a l'origen són sempre força diferents de zero, essent la que menys s'hi allunya la del model 3. El model 2 no resulta vàlid degut als errors obtinguts en el paràmetre A, que superaven amb escreix el propi valor esperat.

Així, resta discernir entre el model 3 i el 4. Com que tots dos proporcionen uns resultats semblants, i el que es pretén és aconseguir un model per predir els valors de la viscositat en funció de la concentració i la temperatura de manera pràctica, resultarà més còmode treballar amb el model 4, ja que té un paràmetre menys. Així, l'equació buscada serà:

$$\eta = 2,0 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left(\left(\frac{51,5}{0,008314 \cdot T}\right) + 0,164c\right)} \quad [5.15]$$

amb la concentració en °Brix i la temperatura en Kelvin.

5.4- Viscoelasticitat.

5.4.1 – Suc de taronja no clarificat i concentrat.

Els resultats experimentals dels assaigs dinàmics s'expressen en termes de mòdul d'emmagatzematge (G') i mòdul de pèrdues (G'') (Ramos i Ibarz, 2006). Per tal de poder acomplir aquests experiments correctament cal assegurar-se que es treballa en la regió de viscoelasticitat lineal ja que, tal i com es veié en l'apartat de *Material i mètodes*, d'aquesta manera es pot establir una relació directa entre els resultats obtinguts i l'estructura de la mostra (Ma & Barbosa-Cánovas, 1995b). Així, el primer pas és dur a terme uns escombrats d'esforços tallants per tal de poder fixar un valor que assegurí treballar en aquesta regió. La Figura 5.33 mostra aquests escombrats a les freqüències constants de 0,1 i 10 Hz.

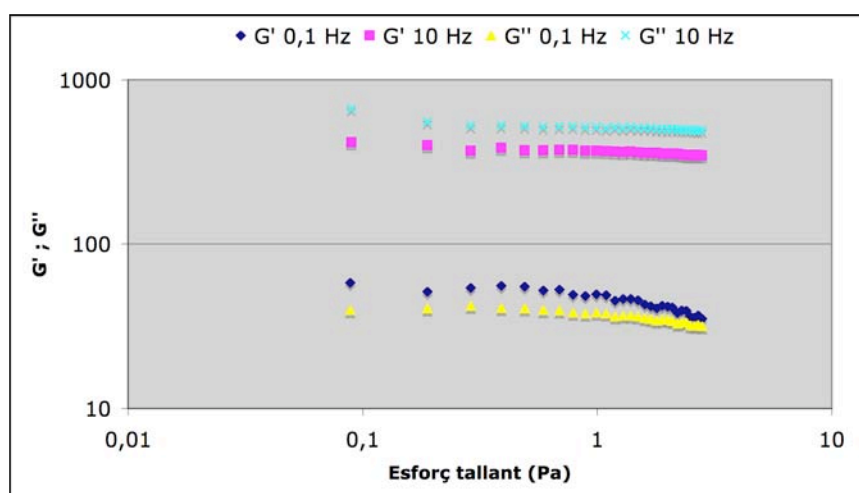


Figura 5.33. Escombrats d'esforços a les freqüències de 0,1 i 10 Hz.

Observant la Figura 5.33, es fixà l'esforç de treball en els 0,2 Pa. A partir d'aquí, en aquestes condicions, es dugueren a terme els escombrats de freqüències entre 0,05 i 50 Hz, en un rang de temperatures de -12 a $+6^{\circ}\text{C}$. La Figura 5.34 correspon a la representació dels mòduls d'emmagatzematge i de pèrdues obtinguts en els experiments dinàmics.

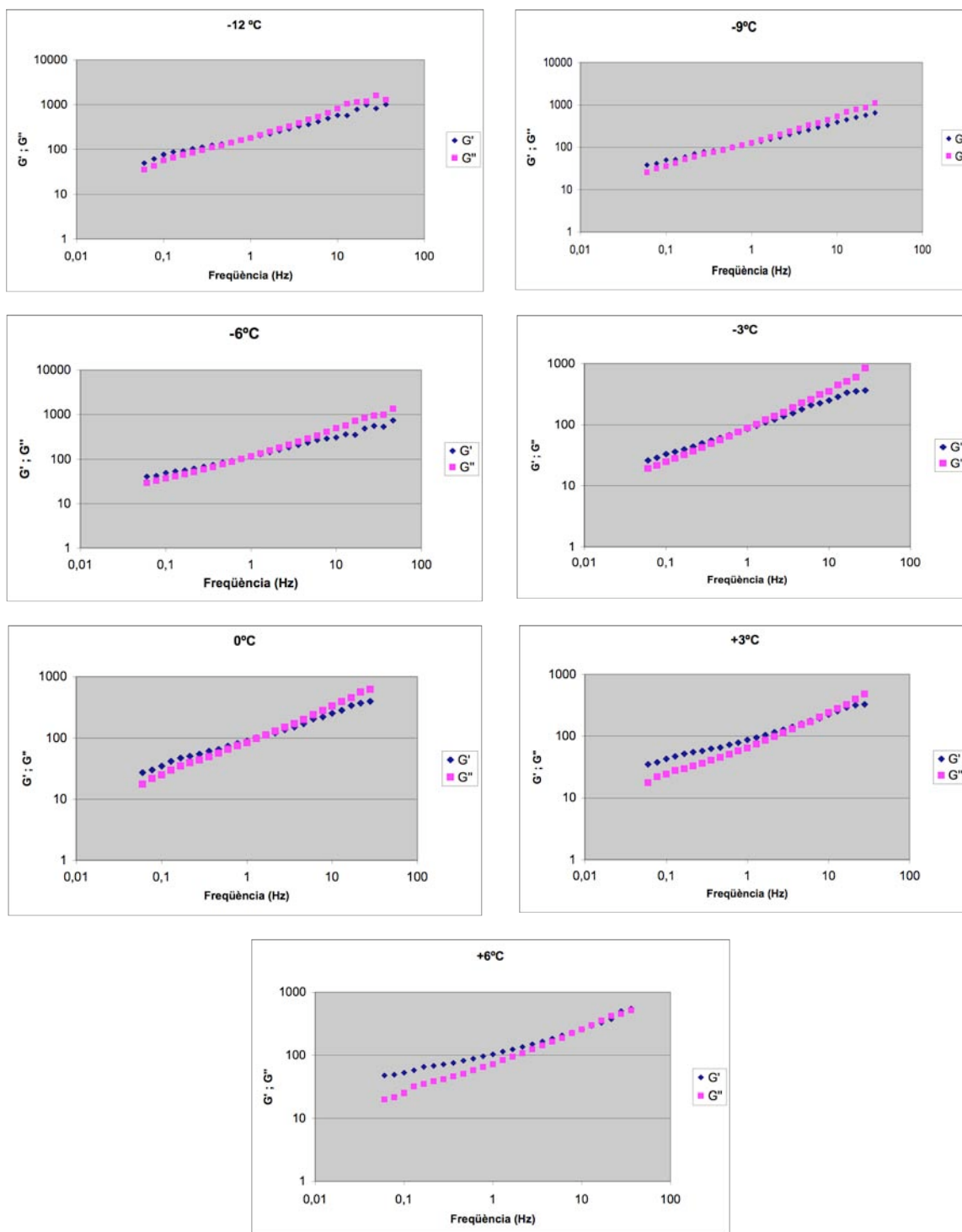


Figura 5.34. Escombrats de freqüència. Mòdul d'emmagatzematge i mòdul de pèrdues.

Tant el mòdul d'emmagatzematge com el de pèrdues són depenents de la freqüència a la qual es duu a terme l'experiment, creixent a mesura que aquesta augmenta. A freqüències baixes, el mòdul d'emmagatzematge és sempre superior al de pèrdues, de manera que el caràcter elàstic del suc de taronja concentrat predomina sobre el viscos, de manera que pot afirmar-se que el producte es comporta com un semi-sòlid (*Ramos i Ibarz, 2006*).

En canvi, a les freqüències més altes es dona la situació contrària, és a dir, el caràcter viscos és més important que l'elàstic, actuant la mostra com un semi-líquid. En aquest cas, l'energia emprada en la deformació del material està associada en major grau a la dissipació viscosa. *Ramos i Ibarz (2006)* observaren un comportament invers d'aquests dos paràmetres en la polpa de codony concentrada entre 16 i 24 °Brix, on a freqüències baixes predominava el caràcter viscos i a freqüències altes l'elàstic. En aquell cas tots els assaigs foren acomplerts a 20°C.

Una altra conclusió que pot extreure's de la Figura 5.34 és que el punt d'equilibri on els comportaments elàstic i viscos assoleixen el mateix valor es desplaça de manera ascendent amb l'increment de la temperatura. Així, per exemple, a -12°C aquest punt correspon a la freqüència de 1 Hz, on tant G' com G'' tenen un valor de 180 Pa, mentre que a +6°C el punt d'equilibri es troba als 10 Hz i els mòduls valen 257 Pa. D'altra banda, ambdós mòduls prenen valors més alts com més baixa és la temperatura d'assaig. La Taula 5.16 mostra els valors obtinguts a totes les temperatures per a una freqüència de 10 Hz.

La tangent de l'angle de fase ($\tan \delta$) o funció de pèrdues és també una magnitud pràctica per definir el predomini d'un comportament sobre l'altre. Tenint present que el desfasament entre l'input i l'output de l'anàlisi dinàmica pot variar entre 0° (sòlid completament elàstic, $\tan \delta = 0$) i 90° (líquid viscos ideal, $\tan \delta = \infty$), quan el caràcter elàstic i el viscos tinguin la mateixa importància, és a dir, quan els mòduls G' i G'' prenguin el mateix valor, l'angle de desfasament serà de 45° i per tant la seva tangent serà igual a la unitat. D'aquesta manera, quan $\tan \delta < 1$ el caràcter elàstic predominarà sobre el viscos, i quan $\tan \delta > 1$ es donarà la situació inversa. A la Taula 5.16 apareix l'influx de la temperatura sobre el valor de la tangent de l'angle de fase a 10 Hz.

Taula 5.16. Influència de la temperatura sobre les propietats viscoelàstiques a la freqüència de 10 Hz.

T (°C)	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan \delta$
-12	576,1	810	1,406
-9	394,8	534,6	1,354
-6	307,9	496,9	1,614
-3	250,1	351,1	1,404
0	253,4	330,9	1,306
3	224,2	240,7	1,073
6	256,8	256,7	0,999

La tangent de l'angle de fase també indica el canvi de comportament del suc de taronja concentrat (Figura 5.35). La tendència creixent amb l'increment de la freqüència indica com el suc de taronja concentrat va disminuint el seu caràcter elàstic i augmentant el viscos. A més, a la mateixa gràfica es veu com a mesura que es va incrementant la temperatura la sèrie de dades creua l'ordenada de valor 1 (que correspon al punt d'equilibri) a freqüències més altes, tal i com s'explicava a la pàgina anterior analitzant els mòduls G' i G'' .

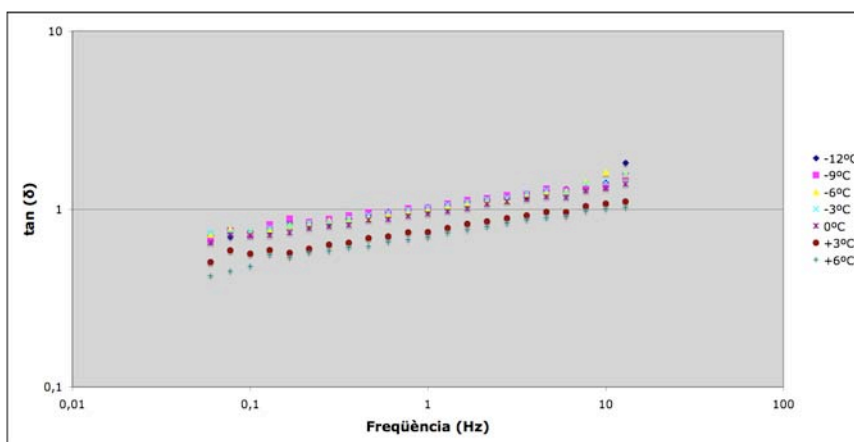


Figura 5.35. Evolució de la tangent de l'angle de fase amb la freqüència.

5.4.2 – Suc de taronja clarificat i concentrat.

Pel que fa al suc de taronja clarificat i concentrat, els resultats obtinguts mitjançant els experiments dinàmics no han permès caracteritzar el seu comportament viscoelàstic. Els valors obtinguts per al mòdul d'emmagatzematge, a més a més d'ésser molt petits, no segueixen cap tendència, evolucionant de forma erràtica amb l'augment de la freqüència. Òbviament, la tangent de l'angle de fase, que depèn d'aquest mòdul, tampoc segueix cap evolució definida, però en tots els casos és força superior a la unitat. Contràriament, el mòdul de pèrdues sí que segueix una tendència definida, creixent amb la freqüència, sempre per sobre del mòdul d'emmagatzematge, i assolint valors més alts com més baixa és la temperatura (Figura 5.36).

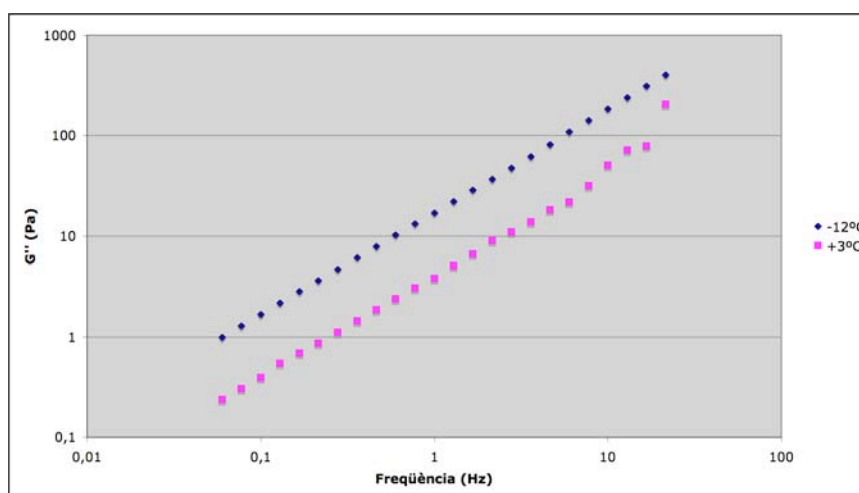


Figura 5.36. Evolució del mòdul de pèrdues amb la freqüència per al suc clarificat.

La presència de pectines en els derivats de fruita provoca el comportament semi-sòlid, augmentant amb la concentració com a conseqüència de la formació d'un gel més fort, d'estructures més complexes i d'una xarxa més compacta (Ramos i Ibarz, 2006). D'aquesta manera, en el procés de clarificació s'elimina la causa del comportament elàstic del suc de taronja concentrat, fet que es tradueix en la impossibilitat de determinar experimentalment un valor per al mòdul d'emmagatzematge. D'altra banda, convé recordar que en l'estudi del comportament al flux es veié que el suc clarificat és un fluid newtonià i, per definició, els fluids newtonians tenen un comportament perfectament viscos i, per tant, no tenen caràcter elàstic.

6. CONCLUSIONS

6. CONCLUSIONS

Segons els resultats exposats en el capítol anterior, les conclusions de l'estudi sobre la caracterització del comportament reològic del suc de taronja concentrat a baixes temperatures són les següents:

✓ El suc de taronja no clarificat i concentrat presenta un comportament tixotròpic que pot descriure's satisfactòriament amb qualsevol dels tres models matemàtics assajats (Weltman, Hahn i Figoni i Shoemaker), havent-se obtingut en tots els casos una mitjana dels coeficients de determinació superior al 96%. El model més adient en cada cas dependrà del nivell d'informació que es vulgui extreure, que comportarà una diferent complexitat matemàtica, essent el model més simple el de Weltman i el més complex, i per tant més explicatiu, el de Figoni i Shoemaker.

✓ El suc de taronja clarificat i concentrat no és un fluid tixotròpic, ja que l'esforç tallant resultant de l'aplicació d'una velocitat de deformació uniforme és constant amb el transcurs del temps. Per tant, els sòlids eliminats en el procés de clarificació són els responsables del comportament tixotròpic del suc.

✓ El comportament al flux del suc de taronja no clarificat i concentrat a temperatures entre -12 i +30°C pot ésser descrit amb precisió per l'equació de Herschel – Bulkley, presentant un llindar de fluència al voltant dels $(2,0 \pm 0,5)$ Pa, que es manté constant amb la temperatura, com també l'índex de comportament al flux, que pren un valor de $(0,66 \pm 0,04)$. En canvi, l'índex de consistència decreix amb l'augment de la temperatura. L'ajust de les viscositats aparents a la llei d'Arrhenius permet obtenir valors de l'energia d'activació del flux per a diferents velocitats de deformació. A tall d'exemple, aquesta energia d'activació val $(27,7 \pm 3,2)$ kJ·mol⁻¹ per a 10 s⁻¹, o bé $(32,3 \pm 2,8)$ kJ·mol⁻¹ per a 150 s⁻¹, creixent de manera logarítmica amb l'augment de la velocitat de deformació.

✓ El comportament al flux del suc de taronja no clarificat i concentrat pot ésser igualment definit per l'equació: $\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)}$, que expressa l'evolució de la viscositat aparent en funció de la velocitat de deformació. La viscositat aparent d'equilibri (η_∞) varia poc amb la temperatura, al voltant dels $0,3 \pm 0,1$ Pa·s. La viscositat aparent estàtica (η_0) decreix amb l'augment de la temperatura, al contrari del que succeeix amb la constant k .

✓ El suc de taronja clarificat i concentrat es comporta com un fluid newtonià en el rang de concentracions d'entre 10 i 65,8 °Brix, i a les temperatures entre -12 i +30°C, sempre que no s'hagi assolit el punt de congelació. Quan la temperatura s'apropa a aquest punt, el suc perd progressivament el comportament newtonià. L'evolució de la seva viscositat amb la temperatura pot descriure's mitjançant la llei d'Arrhenius, obtenint-se energies d'activació del flux que van des dels $(9,4 \pm 0,4)$ kJ·mol⁻¹ per als 10,0 °Brix fins als (59 ± 5) kJ·mol⁻¹ per als 65,8 °Brix. Per a una mateixa temperatura, la viscositat creix exponencialment amb el contingut en sòlids solubles. La millor equació que descriu l'efecte combinat de la concentració i la temperatura sobre la viscositat d'aquest suc és: $\eta = 2,0 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left(\frac{51,5}{0,008314 \cdot T}\right) + 0,164c}$, amb la concentració en °Brix i la temperatura en K .

✓ El suc de taronja no clarificat i concentrat té el comportament d'un material viscoelàstic en el rang de temperatures de -12 a +6°C. A baixes freqüències es comporta com un semi-sòlid, predominant el caràcter elàstic respecte del viscós, mentre que a altes freqüències es comporta com un semi-líquid, predominant el caràcter viscós respecte de l'elàstic. La freqüència d'equilibri entre ambdues propietats es desplaça de forma ascendent amb l'increment de la temperatura. Per a una mateixa freqüència, els mòduls d'emmagatzematge i de pèrdues i la tangent de l'angle de fase prenen valors més elevats com més baixa és la temperatura. Per a una mateixa temperatura, els tres paràmetres mostren una tendència ascendent amb la freqüència.

✓ El suc de taronja clarificat i concentrat no mostra un comportament elàstic en l'interval de temperatures estudiat, com a conseqüència de l'eliminació dels sòlids suspesos en el procés de clarificació, que són els causants d'aquest caràcter.

7. COMUNICACIONES I PUBLICACIONES

7. COMUNICACIONES I PUBLICACIONES.

7.1. Comportamiento al flujo de zumo clarificado de naranja a bajas temperaturas.

Comunicació presentada al **VI Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos** (CIBIA VI), celebrat a Ambato (Equador) del 5 al 8 de novembre de 2007.

Publicada a *Alimentos. Ciencia e Ingeniería*. Vol. 16 (1), pp. 150-153. 2007.

COMPORTAMIENTO AL FLUJO DE ZUMO CLARIFICADO DE NARANJA A BAJAS TEMPERATURAS

Ibarz, R., Falguera, V., Garza, S., Pagán, J., Ibarz, A.
Universidad de Lleida.
Departamento de Tecnología de Alimentos.

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento al flujo de zumos clarificados de naranja, a temperaturas de congelación, utilizando un viscosímetro de cilindros concéntricos. Los resultados han indicado que este zumo clarificado y despectinizado se comporta como un fluido newtoniano. A una temperatura de 0°C se ha estudiado el comportamiento de zumos clarificados de naranja con distinto contenido en sólidos solubles (10 a 50,3 °Brix), presentando todos ellos comportamiento newtoniano. La variación de la viscosidad con el contenido en sólidos solubles puede describirse mediante una ecuación exponencial.

INTRODUCCIÓN

Los zumos de naranja son de los que mayor demanda tienen por parte del consumidor. Generalmente, estos zumos se comercializan con pulpa en suspensión y con un contenido en sólidos solubles de alrededor de 10-12°Brix. Sin embargo, para facilitar el transporte y conservación durante el almacenamiento, se obtienen concentrados en forma industrial, y luego se diluyen con agua hasta la concentración requerida.

Las industrias procesadoras de zumos también obtienen zumos clarificados y concentrados, que sirven para preparar mezclas de ellos. Estos zumos clarificados y concentrados pueden ser de diferentes frutas, como manzana, pera, melocotón, naranja, mandarina, entre otros.

Los zumos concentrados se obtienen por extracción o prensado del zumo y posterior clarificación y concentración mediante una etapa de evaporación. Se parte de un zumo de aproximadamente 12°Brix y se obtiene un producto final de alrededor de 65°Brix.

En el proceso de elaboración el zumo cambia continuamente de contenido en sólidos solubles y es sometido a diferentes temperaturas, tanto en el procesado como en el almacenamiento. El zumo que se está procesando cambia continuamente sus propiedades, ya que éstas dependen de la concentración y la temperatura, que sufren cambios continuos.

Es necesario conocer la relación de la viscosidad y de la densidad con la temperatura y la concentración, ya que el conocimiento de estos parámetros va a ser de esencial importancia en la manipulación, cálculo y diseño de todas aquellas operaciones unitarias en las que interviene durante su procesado, sobre todo en las que se basan en la transmisión de calor y transporte de movimiento. Por otra parte, la viscosidad influye también en la aceptación del producto por parte de los consumidores.

La concentración de estos zumos clarificados suele hacerse de forma convencional en una etapa de eliminación de agua por evaporación. Sin embargo, este proceso afecta negativamente a la calidad sensorial y nutritiva del zumo. Existen pérdidas de nutrientes y aparecen reacciones de pardeamiento no enzimático, que deterioran el producto final. Por ello, se están buscando alternativas a esta etapa de

concentración, de tal forma que no sean tan agresivas con el producto. De esta forma, se han estudiado operaciones de ósmosis inversa y crioconcentración. La primera de ellas tiene una limitación importante debido a las altas presiones que deben aplicarse, y por ello sólo se logran concentraciones de hasta unos 25°Brix.

La crioconcentración es otra de las operaciones que pueden utilizarse en la concentración de este tipo de alimentos fluidos. Es una tecnología que está en fase de estudio, y tiene perspectivas muy prometedoras. Uno de los crioconcentradores utilizados es el de láminas planas, en el que el alimento fluido desciende en forma de capa sobre una lámina fría, a temperaturas de congelación. Esto hace que se forme una capa de hielo sobre la superficie de la lámina, y se obtenga una corriente de fluido más concentrada. Este concentrado se recircula y se hace descender de nuevo sobre la lámina, repitiendo el proceso de recirculación, hasta alcanzar concentraciones que hasta el momento están alrededor de 30°Brix. Una de las limitaciones de esta tecnología es que los zumos, a medida que se concentran aumenta su viscosidad, y la impulsión a través de la lámina es cada vez más dificultosa. Para un buen diseño del equipo es necesario conocer la viscosidad de las muestras que se deslizan sobre las láminas. En el caso de zumos de frutas este conocimiento es limitado, ya que la mayoría de información existente en la bibliografía se refiere a zumos a temperaturas que suelen estar comprendidas entre 5 y 80°C.

El comportamiento reológico de los zumos y derivados de frutas depende del tipo de zumo. Los zumos clarificados y despectinizados se comportan como fluidos newtonianos, mientras que los clarificados, pero con pectinas presentan un comportamiento pseudoplástico. Los cremogenados y purés son derivados de frutas que han sido triturados y homogeneizados en su tamaño de partículas, pero que conservan su fibra y pectinas, y ello hace que su comportamiento difiera de los otros tipos de zumos. En general, este último tipo de derivados se comportan como fluidos de Herschel-Bulkley, en los que la presencia de fibra les da el carácter plástico y las pectinas el carácter de fluido de la potencia.

El comportamiento de zumos de naranja ha sido estudiado ampliamente (Mizrahi y Berk, 1970, 1972; Mizrahi y Firstenberg, 1975; Crandall et al., 1982; Vitali y Rao, 1984a,b; Ibarz et al 1994). Dependiendo del contenido en pulpa y pectinas, se han aplicado diversos modelos para describir el comportamiento al flujo de estos zumos.

El objetivo del presente trabajo es determinar el comportamiento reológico de zumos clarificados y despectinizados de naranja, con diferente contenido en sólidos solubles, a temperaturas justo antes de su punto de congelación. Asimismo, a 0°C se estudia el comportamiento al flujo de zumos con diferente contenido en sólidos solubles, con el fin de obtener una expresión que permita describir el efecto de dicho contenido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las muestras

El estudio fue realizado sobre muestras de zumo de naranja clarificado y concentrado a 65,8°Brix, que fueron proporcionadas por una industria procesadora de zumos de la provincia de Lleida (España). Este zumo concentrado comercial ha sido obtenido en un proceso industrial que consta de diferentes etapas: despectinización, eliminación de pulpa en suspensión, y finalmente concentrado mediante evaporación. A partir de este zumo concentrado se han obtenido, mediante dilución con agua destilada, muestras de 50,5; 40,1; 29,8; 20 y 10 °Brix. Estas muestras son las que han servido para realizar el posterior estudio de comportamiento al flujo.

Contenido en sólidos solubles

Se ha utilizado un refractómetro Atago RX-1000. La concentración se expresa en °Brix.

pH

Se utiliza un pH-metro Crisol 2000. El zumo de naranja presenta un valor del pH de 3,88.

Acidez

La acidez se determinó por titulación con solución NaOH 0,1 N, utilizando fenolftaleína como indicador. La acidez del concentrado fue de 0,67 equivalentes de ácido/g de zumo concentrado.

Medidas reológicas

Las medidas reológicas se llevaron a cabo utilizando un reómetro Haake RS-80 RheoStress, equipado con un equipo de medición de cilindros concéntricos, de radio del rotor 200m, radio de la copa 21,7 mm, altura 60mm, relación de radios 1,0847. Para el control de temperatura se utilizó un baño Thermo Haake C25 P, utilizando agua glicolada al 50% como fluido refrigerante, que permite fijar la temperatura con un intervalo de variación de $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Con el fin de evaluar el posible comportamiento tixotrópico de las muestras, fueron cizalladas a una velocidad constante del rotor (100 s⁻¹), y se observó la variación del esfuerzo cortante acoplado con el tiempo de cizalla.

Para la obtención del comportamiento al flujo, las muestras se cizallaban previamente a una velocidad de 200 s⁻¹, durante 3 minutos. Posteriormente se realizaba una rampa de crecimiento y otra de descenso de la velocidad de deformación. Con los datos obtenidos con el reómetro permiten construir el pertinente reograma, a partir del cual es posible obtener el comportamiento al flujo de las muestras.

Análisis de datos

Los datos experimentales obtenidos fueron tratados mediante el software StatGraphics Plus v. 5.1 (Statistical Graphics Corp.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento al flujo

Como se ha indicado, las muestras fueron cizalladas a la temperatura más baja que admitían sin congelación, a una velocidad constante de rotación, y se observó que el valor del esfuerzo cortante no variaba con el tiempo de cizallamiento. Por tanto, esto indica que las muestras no presentaban tixotropía.

A continuación se construyeron los reogramas para las diferentes muestras, con distinto contenido en sólidos solubles (en el intervalo de 10 a 50,3°Brix) a distintas temperaturas, lo más bajas posible antes de que congelaran. En la Figura 1 se muestran los reogramas obtenidos para las diferentes muestras ensayadas. La evolución del esfuerzo cortante con la velocidad de deformación se describe mediante la ecuación de Newton de la viscosidad:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

en la que σ es el esfuerzo cortante, $\dot{\gamma}$ la velocidad de deformación y η la viscosidad.

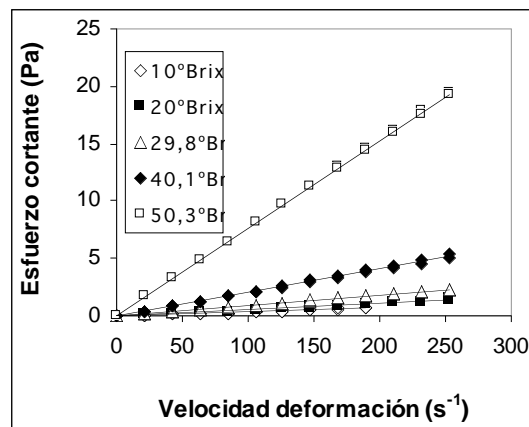


Figura 1. Reogramas de zumos clarificados de naranja, para diferentes contenidos en sólidos y bajas temperaturas

Los datos experimentales se han ajustado a esta ecuación, obteniendo que tanto el ajuste como los estimados de los parámetros han resultado significativos a un nivel de probabilidad del 95%. En la Tabla 1 se muestran los valores de la viscosidad de las muestras para las diferentes temperaturas ensayadas.

Tabla 1. Viscosidad de zumos clarificados de naranja a bajas temperaturas y distintos contenidos en sólidos solubles

C	T	Viscosidad	R ²
(°Brix)	(°C)	(mPa·s)	
10	0	3,7	0,9826
20	-3	5,7	0,9958
29,8	-3	9,1	0,9991
40,1	-6	20,5	0,9980
50,3	-9	76,3	0,9990

Se observa que a medida que aumenta el contenido en sólidos solubles se ha podido realizar la medición a una temperatura más baja sin que se congelase la muestra. Cabe destacar que el aumento de viscosidad es mucho más pronunciado para las muestras con mayor contenido en sólidos solubles, y además, debido a que la temperatura de medición es mucho menor.

Como las temperaturas de trabajo son diferentes para cada muestra no se puede realizar una comparación entre ellas. Por ello, se ha fijado una temperatura de 0°C, y se han obtenido los reogramas de los zumos clarificados de naranja con los mismos contenidos en sólidos soluble. En la Figura 2 se muestran los reogramas que se han obtenido en la serie experimental realizada. Al igual que en el caso anterior, los datos experimentales se han ajustado a la ecuación de Newton de la viscosidad mediante regresión lineal, obteniendo que tanto el ajuste como los estimados de los parámetros han resultado significativos a un nivel de probabilidad del 95%. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en el ajuste.

En esta tabla se observa que, tal como era de esperar la viscosidad aumenta con el contenido en sólidos solubles. Además, para las muestras más concentradas este incremento es mucho más pronunciado. Si se comparan los valores de esta tabla con los dados en la Tabla 1, se observa que para concentraciones bajas (de 20 y 29,8 °Brix) los valores de la viscosidad aumentan ligeramente con la temperatura. Sin embargo, en el caso de la muestra de 50,3°Brix el rebajar la temperatura de 0°C a -9°C supone un incremento de la

viscosidad de más del 90%, es decir, prácticamente se duplica el valor de la viscosidad de la muestras.

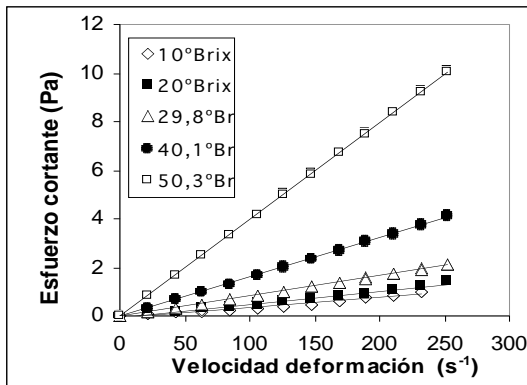


Figura 2. Reogramas de zumos clarificados de naranja, a 0°C, para diferentes contenidos en sólidos.

Tabla 2. Viscosidad de zumos clarificados de naranja con diferente contenido en sólidos solubles, a 0°C.

C (°Brix)	T (°C)	Viscosidad (mPa·s)	R ²
10	0	3,7	0,9826
20	0	5,4	0,9903
29,8	0	8,4	0,9990
40,1	0	16,3	0,9993
50,3	0	39,9	0,9999

Se observa claramente que la viscosidad presenta un aumento pronunciado para concentraciones más elevadas en sólidos solubles. Con el fin de cuantificar el efecto de la concentración, sobre la viscosidad se han ensayado diferentes ecuaciones. En la Figura 3 se muestra esta variación, y se observa que existe una variación más pronunciada a medida que se incrementa la concentración.

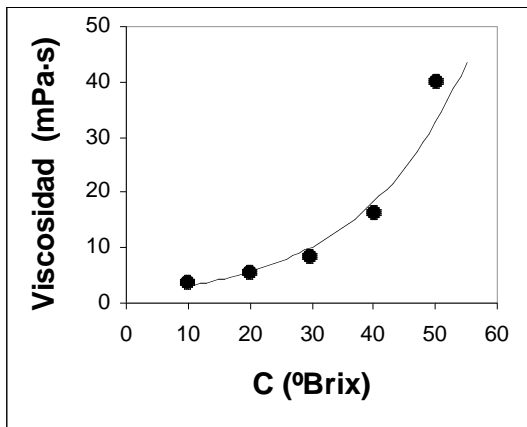


Figura 3. Efecto de la concentración sobre la viscosidad de zumos clarificados de naranja a 0°C.

De la variación observada en la la Figura 3 se desprende que la viscosidad depende del contenido en sólidos solubles según un modelo exponencial. De hecho, se ha encontrado que la ecuación que mejor describe esta variación es de tipo exponencial. Por ello, los datos de la Tabla 2 se han ajustado a este tipo de ecuación obteniendo:

$$\eta = 1,77 \exp(0,0583 \cdot C) \quad (2)$$

con un coeficiente $R^2 = 0,9701$, en la que la viscosidad se expresa en mPa·s y la concentración C en °Brix.

Tanto el ajuste como los estimados de los parámetros han resultado significativos a un nivel de probabilidad del 95%.

Cabe destacar que si en la ecuación 2 se sustituye la concentración por cero, en el que la muestra sería agua, se obtiene un valor de 1,77 mPa·s. En la bibliografía (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005) se encuentra que para agua a 0°C, el valor de la viscosidad es de 1,79 mPa·s. Por tanto, el valor obtenido en la ecuación anterior es concordante con el real para el agua a esta temperatura.

CONCLUSIONES

La viscosidad de las muestras de zumos clarificados de naranja a temperaturas cercanas al punto de congelación muestra un gran incremento con el contenido en sólidos solubles.

Para una misma muestra, la disminución de temperatura hace que el incremento de viscosidad sea más pronunciado para las muestras con un mayor contenido en sólidos solubles.

A 0°C se observa que la variación de viscosidad con el contenido en sólidos solubles puede describirse mediante un modelo exponencial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Crandall, P.G., Chen, C.S. y Carter, R.D. (1982). Models for predicting viscosity of orange juice. *Food Technology*, 36, 245-252.
- Ibarz, A. González, C. y Esplugas, S. (1994). Rheology of clarified fruit juices. III: Orange juices. *Journal of Food Engineering*, 21, 485-494
- Ibarz, A. y Barbosa-Cánovas, G. V. (2005). *Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos*. Ed, Mundiprensa, Madrid, España
- Mizrahi, S. y Berk, Z. (1970). Flow behaviour of concentrated orange juice. *Journal of Texture Studies*, 1, 342-355
- Mizrahi, S. y Berk, Z. (1972). Flow behaviour of concentrated orange juice: Mathematical treatment. *Journal of Texture Studies*, 3, 69-79
- Mizrahi, S. y Firstenberg, R. (1975). Effect of orange juice composition on flow behaviour of six-fold concentrate. *Journal of Texture Studies*, 6, 523-532
- Vitali, A.A. y Rao, M.A. (1984a). Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: Serum viscosity and effect of pulp content. *Journal of Food Science*, 49, 876-881
- Vitali, A.A. y Rao, M.A. (1984a). Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: Effect on temperature and concentration. *Journal of Food Science*, 49, 882-888

7.2. Rheological behaviour of concentrated orange juice at low temperatures.

Comunicació presentada al **Tenth International Congress on Engineering and Food** (ICEF 10), celebrat a Viña del Mar (Xile) del 20 al 24 d'abril de 2008.

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF CONCENTRATED ORANGE JUICE AT LOW TEMPERATURES

Falguera, V.; Garza, S.; Pagán, J.; Ibarz, A.

UNIVERSIDAD DE LLEIDA (UdL)- UTPV - CeRTA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRÀRIA

Departament de Tecnologia d'Aliments.

E. mail: aibarz@tecal.udl.cat

Av. Rovira Roure, 191 25198 - LLEIDA - ESPAÑA

Key words: rheology, concentrated juice, thixotropy, viscoelasticity.

ABSTRACT

Some rheological properties of 65,3 °Brix concentrated orange juice were investigated. Rheological behaviour was quantified fitting experimental data to Fignon-Shoemaker equation. The pseudoplastic behaviour has been represented significantly by the Herschel-Bulkley model in the interval between -12 and 30°C. Yield stress scarcely changed with temperature, as well as the flow index. It was observed that consistency index and apparent viscosity decreased with temperature increase. Fitting those data to Arrhenius equation, a value of 31,8 kJ·mol⁻¹ is obtained for activation energy.

Concentrated orange juice shows viscoelastic properties in the temperature range between -12 and +6°C, predominating over the elastic character on the viscous one to low values of frequency, though for high values this behaviour is inverted. In addition, the viscous character increases with the increase of temperature.

INTRODUCTION

The knowledge of rheological properties of foods is very useful both in the process design and in the prediction of their stability. Rheological behaviour of the juices and fruit derivatives depends on the type of juice and of the first matter with which they are produced. Clarified and despectinized juices behave as Newtonian fluids, whereas the clarified ones, but with pectins, present a pseudoplastic behaviour (Saravacos, 1970). Purees and mashes are derived from fruits that have been crushed and homogenized in their size of particles, but that preserve their fiber and pectins, and it does that their behaviour differs from other types of juices. In general, the concentrates behave as Herschel-Bulkley fluids (Maceiras et al, 2007), in that the presence of fiber gives them the plastic character and the pectins the fluid character of the power.

On the other hand, these physicochemical characteristics are translated in a changeable behaviour with the time and the shear rate. This time-dependent rheological behaviour, or thixotropy, is defined as the continuous decrease of apparent viscosity with time under shear, and the subsequent recovery of viscosity when the shear is discontinued (Lozano & Ibarz, 1994).

The aim of this work has been to study the rheological behaviour of the 65,3°Brix concentrated orange juice. Concretely, studies of thixotropy, flow behaviour and linear viscoelasticity have been realized.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The samples were procured by an industry located in the province of Lleida (Spain), and they were stored at -17°C up to the accomplishment of the analysis.

Methods

Soluble solids content

The soluble solids content was determined using an Atago RX-1000 digital refractometer (Atago Co. Ltd., Japan). The results are expressed in Brix degrees, that are the content in soluble solids in 100 grams of juice. The soluble solids content of the concentrated orange juice sample is 65,3 °Brix.

pH

Sample's pH was determined using a Crison micropH 2000 pHmeter (Crison Instruments, S.A., Alella, Barcelona). The pH value for the sample of concentrated orange juice was 3,38.

Rheological determinations

Rheological measurements of the different samples were carried out with a Haake RS 80 rheometer. This rheometer allows to realize oscillatory tests and essays of flow to different shear rates, $\dot{\gamma}$. Measurements were realized using a plate - plate rugose sensor (to avoid slide problems) of 60 mm of diameter, with 1 mm of separation. Temperature control was realized with a Phoenix controller, with a deviation lower than $\pm 0,3^\circ\text{C}$.

Thixotropy measurements were carried out by applying to each sample constant shear rates of 3, 10 and 30 s⁻¹ during 700 s, at temperatures between -12 y +6°C. Flow behaviour essays were realized in the interval of shear rates from 0,01 to 400 s⁻¹, after submitting the samples to a rotation of 400 s⁻¹ during 180 s to break the thixotropy. These analysis were carried out at temperatures between -12 and +30°C. Linear viscoelasticity essays were done by means of dynamic experiments. First, two stress sweeps were done to the frequencies of 0,1 and 10 Hz to have the certainty that we were working in the linear zone. After this first step, the work stress was fixed in 0,2 Pa to carry out the frequency sweeps between 0,05 and 50 Hz, to temperatures among -12 and +6°C. Temperature was controlled using a Haake C25P bath, with a deviation lower than $\pm 1^\circ\text{C}$. Previously, the stress was verified for every temperature in the linear section of the viscoelastic interval, determining a 0,2 Pa stress value. By means of preliminary tests there was verified that a relaxing time of 300 s was sufficient to obtain reproducible results in all the essays.

RESULTS AND DISCUSSION

Thixotropy

Figure 1 shows the shear stress of the concentrated orange juice depending on time, with a constant shear rate. It can be observed the existence of thixotropy, since the shear stress decreases with time. Due to the fact that the sample was presenting thixotropy it was possible to quantify it (Shoemaker y Fignon, 1984). For it, there was studied the variation of the shear stress for different shear rates (3, 10, and 30 s⁻¹).

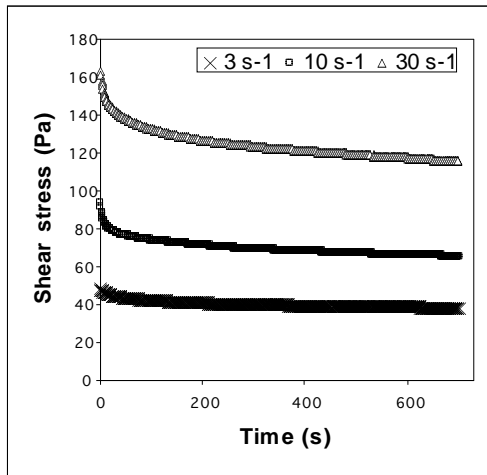


Figure 1. Concentrated orange juice thixotropy at 0°C.

In order to quantify the thixotropic character of the samples, the experimental results showed in Figure 1 have been adjusted to the Figoni-Shoemaker equation using the software "Statgraphics". Table 1 shows the values of the parameters of this equation that better describe the trend of the experimental values with a level of probability of 95 %.

Table 1.- Figoni-Shoemaker equation parameters for the 65,3 °Brix concentrated orange juice.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	T (°C)	σ_0 (Pa)	σ_e (Pa)	k (s ⁻¹)	$\sigma_0 - \sigma_e$ (Pa)	R ²
30	-12	298,9	226,0	0,0034	72,9	0,9403
30	-9	237,8	193,2	0,0048	44,6	0,9726
30	-6	192,8	152,6	0,0038	40,2	0,9922
30	-3	178,6	144,5	0,0062	34,1	0,9642
30	0	147,5	117,3	0,0060	30,3	0,9664
30	3	139,6	109,5	0,0063	30,1	0,9639
30	6	112,6	86,8	0,0059	25,8	0,9659
10	-12	195,6	138,0	0,0053	57,7	0,9868
10	-9	130,9	100,6	0,0055	30,3	0,9521
10	-6	119,4	97,4	0,0052	22,0	0,9596
10	-3	96,9	78,4	0,0045	18,5	0,9667
10	0	81,6	66,1	0,0057	15,5	0,9505
10	3	79,3	62,3	0,0055	16,9	0,9722
10	6	77,5	61,9	0,0052	15,6	0,9587
3	-12	107,5	82,3	0,0096	25,3	0,9345
3	-9	88,8	66,1	0,0079	22,7	0,9864
3	-6	62,3	50,7	0,0072	11,6	0,9815
3	-3	51,5	43,3	0,0039	8,2	0,9278
3	0	45,7	38,5	0,0062	7,2	0,9737
3	3	46,4	37,8	0,0080	8,6	0,9236
3	6	43,0	35,1	0,0057	7,9	0,9230

An increase in the balance stress is observed on having increased the shear rate. The difference between the stress in time zero (σ_i) and the stress to high times when the balance is reached (σ_e), is a measure of the destroyed structure, being observed that it increases with the shear rate applied. As for the kinetic constant of structural destruction (k), its trend is to decrease with the increase of the shear rate, which indicates that to low gradients the equilibrium would be reached before, which can be due to the fact that to the highest shear rates major structure is destroyed, and for it more time must be spent in destroying it.

Flow behaviour

Flow behaviour of concentrated orange juice has been analysed at different temperatures (from -6°C to 30°C). Figure 2 shows the rheograms corresponding to the different tested temperatures.

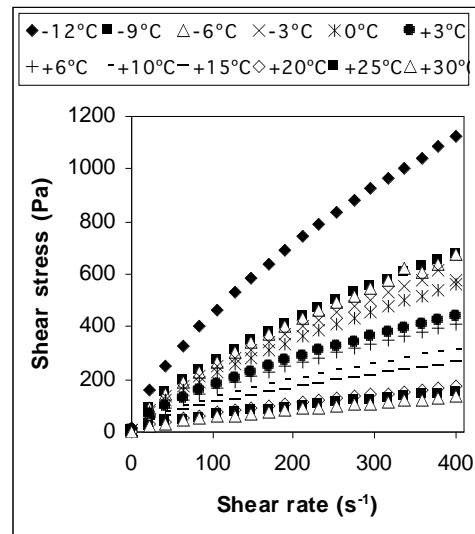


Figure 2. Concentrated orange juice flow behaviour.

Experimental data shown in Figure 2 were fitted to the Herschel-Bulkley equation by a non linear regression. In Table 2 there are gathered the results of this adjustment by a probability level of 95 %.

Table 2.- Flow behaviour parameters for the 65,3 °Brix concentrated orange juice. Herschel-Bulkley model. $\sigma = \sigma_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$.

T (°C)	σ_0 (Pa)	K (Pa·s ⁿ)	n	$\eta_{ap. 100 s^{-1}}$ (Pa·s)	R ²
-12	2,3	19,0	0,690	4,572	1,0000
-9	1,5	12,6	0,684	2,973	1,0000
-6	1,6	10,5	0,693	2,590	1,0000
-3	2,2	9,7	0,694	2,391	0,9999
0	1,9	9,3	0,683	2,177	1,0000
3	1,9	8,5	0,657	1,779	1,0000
6	2,5	7,7	0,658	1,629	0,9999
10	1,9	6,9	0,636	1,305	1,0000
15	2,4	5,4	0,645	1,077	1,0000
20	1,9	3,4	0,650	0,705	1,0000
25	2,2	3,1	0,643	0,626	1,0000
30	2,6	2,7	0,645	0,554	0,9999

It is observed that yield stress (σ_0) scarcely changed with temperature, being kept about $2 \pm 0,5$ Pa. The general trend is that the consistency index (K) diminishes with the increase of temperature, and on the contrary the index of flow behaviour (n) presents few variation. (Torralles et al, 2006). In order to obtain a better trend in the effect of temperature on the flow characteristics of this type of product, the apparent viscosity has been calculated for a shear rate of $100 s^{-1}$, being observed that there exists a clear trend to decrease with the increase of temperature.

To evaluate the effect of temperature on the flow behaviour of this type of fluid, the data of apparent viscosity with the temperature which appear in Table 2 have been adjusted to Arrhenius' equation. This allows to obtain an activation energy of $31,8 kJ \cdot mol^{-1}$.

Viscoelasticity

Due to the fact that the concentrated orange juice in its obtaining process has not been clarified, it is of supposing that it could present viscoelastic behaviour. For it, a frequency sweep has been realized, to different temperatures and to a constant stress of 0,2 Pa, in order to obtain the corresponding values of the elastic modulus (G') and loss modulus (G'') (Ma y Barbosa-Cánovas, 1995). Figure 3 shows some of the obtained results.

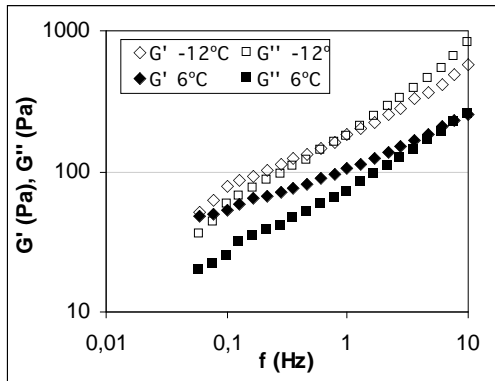


Figure 3. Viscoelastic behaviour of concentrated orange juice. Temperatures of -12 and +6°C.

To be able to correlate the results at the different temperatures, Table 3 shows the values of both modules and of $\text{tg } \delta$, for a frequency value of 10 Hz.

Table 3.- Effect of temperature in viscoelastic properties of 65,3°Brix concentrated orange juice at a frequency of 10 Hz.

T (°C)	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\text{tg } \delta$
-12	576,1	810	1,406
-9	394,8	534,6	1,354
-6	307,9	496,9	1,614
-3	250,1	351,1	1,404
0	253,4	330,9	1,306
3	224,2	240,7	1,073
6	256,8	256,7	0,999

There is stated that, at 10 Hz, the loss modulus is higher than the elastic modulus, which indicates that in this orange concentrate it predominates over its viscous character on the elastic one. The general trend of the parameters G' and G'' is to diminishing as the temperature increases. This trend also is observed, though in minor measure, in the parameter $\text{tg } \delta$.

Nevertheless, is observed both in the Figure 3 and in the Table 3 that it is possible to find a value of frequency in which the values of G' and G'' are equal, before which the elastic modulus is superior to the loss one and, therefore, the elastic character prevails on the viscous one. The value of balance frequency among both parameters is major as high is the temperature.

CONCLUSIONS

The rheological properties of the 65,3 °Brix concentrated orange juice have adjusted significantly to the mathematical chosen models.

The thixotropic character has been quantified fitting the experimental data to Fignon-Shoemaker's equation. The flow behaviour has been studied for the range of temperatures between -12 and +30°C, fitting the results to Herschel-Bulkley's equation. The yield stress scarcely changes with the temperature, as well as the flow behaviour index. The

apparent viscosity clearly diminishes with the increase of temperature.

The viscoelasticity studied among -12 and +6°C confirms a predominance of the elastic character on the viscous one for low values of frequency, trend that is inverted for higher values. The equilibrium frequency between the elastic modulus and the loss one increases with the temperature. At the highest temperatures there is stated an increase of the viscous character.

REFERENCES

- Lozano J.E., Ibarz A. (1994). Thixotropic behaviour of concentrated fruit pulps. *Lebensmittel Wiss. und Tech.*, 27(1): 16-18.
- Ma L., Barbosa-Cánovas G.V. (1995). Rheological characterization of mayonnaise. Part II: Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations. *Journal Food Engineering*, 25: 409-425.
- Maceiras R., Alvarez E., Cancela M.A. (2007). Rheological properties of fruit purees: effect of cooking. *Journal of Food Engineering*, 80: 763-769
- Massa, A., González, C., Maestro, A., Labanda, J., Ibarz, A. (2007). Comportamiento reológico del puré concentrado de melocotón de 21 °Brix. *VI Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos*. Ambato, Ecuador.
- Ramos, A. M., Ibarz, A. (2006). Comportamiento viscoelástico de pulpa de membrillo en función de la concentración de sólidos solubles. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 26 (1): 214-219.
- Saravacos G.D. (1970). Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. *Journal Food Science*, 35: 122-125.
- Shoemaker, C.F., Fignon, P.I. 1984. Time- dependent rheological behaviour of foods. *Food Technology*, 38: 110-112.
- Toralles R.P., Vendruscolo J.L., Vendruscolo C.T. 2006 Rheology of homogenized peach puree: Effect of temperature and concentration. *Braz. J. Food Technol.*, 9(1): 1-8.

8. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

B. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE FABRICANTES DE ZUMOS (2006). *Datos del sector* [en línia]. Madrid: Asozumos. [Consultat: 19 d'octubre de 2007]. Disponible a Internet: <http://www.asozumos.org>.

BASU, S.; SHIVHARE, U.S.; RAGHAVAN, G.S.V. (2007). "Time dependent rheological characteristics of pineapple jam". *International Journal of Food Engineering*, vol. 3, issue 3: 1-10.

BRUZONE, I. (2007). *Jugo concentrado congelado de naranja*. Buenos Aires (Argentina): Dirección Nacional de Alimentos / Dirección de Industria Alimentaria. Ministerio de Economía y Producción.

BURDURLU, H. S.; KOCA, N.; KARADENIZ, F. (2006). "Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage". *Journal of Food Engineering*, 74, 211-216.

CALAVIA, E. (2006). Avantprojecte d'una indústria de suc de taronja refrigerat al polígon industrial de Torrefarrera (Lleida) amb una capacitat de 2.500 litres/hora. M. L. López / S. Mothe (tut.). Treball del BODE *Disseny d'indústries*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària. Universitat de Lleida.

CEPEDA, E.; VILLARÁN, M.C. (1999). "Density and viscosity of *Malus floribunda* juice as a function of concentration and temperature". *Journal of Food Engineering*, 41: 103-107.

CHEFTEL, J. C.; CHEFTEL, H. (1980). *Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos*. Vol. 1. Zaragoza: Ed. Acribia.

CORPORACIÓN COLOMBIA INTERNACIONAL. *Manual del exportador de frutas, hortalizas y tubérculos* [en línia]. Santafé de Bogotá, D. C. : Corporación Colombia Internacional. [Consultat: 3 de juliol, 2005]. Disponible a Internet: <http://www.cci.org.co>.

CRANDALL, P. G.; CHEN, C. S.; CARTER, R. D. (1982). "Models for predicting viscosity of orange juice concentrate". *Food Technol.*, 36: 245-252.

DIRECCIÓN GENERAL DE CAPACITACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA. *Flujo del proceso productivo y escalas de producción* [en línia]. México DF: Secretaría de Economía y Centros Regionales de Competitividad Empresarial. Disponible a Internet: <http://www.contactopyme.gob.mx>.

ESTEVE, M. J.; FRÍGOLA, A.; RODRIGO, C.; RODRIGO, D. (2005). "Effect of storage period under variable conditions on the chemical and physical composition and colour of Spanish refrigerated orange juices". *Food and Chemical Toxicology*, vol. 43, núm. 9:1413-1422.

FALGUERA, V. (2006). Caracterització cinètica de les reaccions d'embruniment no enzimàtic de suc de mandarina clarificat i concentrat emmagatzemat a diferents temperatures. S. Garza (tut.) Treball pràctic tutorat. Universitat de Lleida. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.

FIGONI, P.I.; SHOEMAKER, C.F. (1983). "Characterization of time dependent flow properties of mayonnaise under steady shear". *Journal of Texture Studies*, 14: 431-442.

FMC TECHNOLOGIES, INC. (2006, 25 de gener). *Citrus processing* [en línia]. Houston (USA): FMC Technologies, Inc. [Consultat: 21 d'octubre 2005]. Disponible a Internet: <http://www.fmctechnologies.com>.

FMC TECHNOLOGIES, INC. *Línia de proceso de cítricos* [en línia]. Houston (EUA): FMC Technologies, Inc. [Consultat: 24 d'octubre 2005]. Disponible a Internet: <http://www.fmcfoodtech-citr.com>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO) (2000). *Enzymatic browning in fruits, vegetables and seafoods* [en línia]. Alabama (EUA): Food and Agriculture Organization of the United Nations. [Consultat: 11 juliol 2005]. Disponible a Internet: <http://www.fao.org>.

GABAS, A. L.; TELIS, V. R. N.; TADINI, C. C.; TELIS-ROMERO, J. (2005). "Effect of time-dependent rheological behavior on the laminar flow of frozen concentrated orange juice in a circular pipe at subzero temperatures". 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering.

GARZA, S. (1998). *Caracterización reológica y microbiológica, y cinéticas de deterioro en cremogenado de melocotón*. V. Sanchís (dir.). Lleida: Servei de Publicacions de la Universitat de Lleida. Tesi doctoral. Universitat de Lleida. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.

GINER, J.; IBARZ, A.; GARZA, S.; XHIAN-QUAN, S. (1996). "Rheology of clarified cherry juices". *Journal of Food Engineering*, 30: 147-154.

GÓMEZ, O. (2005). Crioconcentració de solucions de glucosa, fructosa y sacarosa en una instalació experimental de placas. A. Ibarz / M. Raventós (tut.) Projecte final de carrera. Universitat de Lleida. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.

GUITART, E. (2006). Determinació de densitat i caracterització reològica d'un suc de taronja clarificat i concentrat. S. Garza (tut.) Treball pràctic tutorat. Universitat de Lleida. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.

HAHN, S. L.; REE, T.; EYRING, H. (1959). "Flow mechanism of thixotropic substances". *Industrial and Engineering Chemistry*, 51: 856-857.

IBARZ, A.; PAGÁN, J. (1987). "Consideraciones reológicas sobre zumos de frambuesa". *Alimentación. Equipos y tecnología*, maig-juny 1987: 175-182.

IBARZ, A.; LOZANO, J. E. (1991). "Caracterización reológica de pulpas concentradas de ciruela y melocotón". *Rev. Esp. Cienc. Tecnol. Aliment.*, 32 (1): 85-94.

IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; ESPLUGAS, S.; VICENTE, M. (1992). "Rheology of clarified fruit juices. I: Peach juices". *J. Food Eng.*, 15: 49-61.

IBARZ, A.; MARCO, F.; PAGÁN, J. (1993). "Rheology of persimmon juices". *Fruit processing*, 5/93: 182-187.

IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; ESPLUGAS, S. (1994). "Rheology of clarified fruit juices. III: Orange juices". *J. Food Eng.*, 21: 485-494.

IBARZ, A.; GINER, J.; PAGÁN, J.; GIMENO, V.; GARZA, S. (1995). "Rheological behaviour of kiwi fruit juice concentrates". *Journal of Texture Studies*, 26: 137-145.

IBARZ, A.; GARVÍN, A.; COSTA, J. (1996). "Rheological behavior of loquat (*Eriobotrya japonica*) juices". *Journal of Texture Studies*, 27: 175-184.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. (2005). *Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos*. Madrid: Ed, Mundiprensa.

INFOAGRO.COM (2007). *Agricultura, sectores, información y precios* [en línia]. [Consultat: octubre 2007]. Disponible a Internet: <http://www.infoagro.com>.

INTERNATIONAL FEDERATION OF FRUIT JUICE PRODUCERS (1991). *IFFJP Analysis (Analysis methods)*.

KIMBALL, D. A. (2001). *Procesado de Cítricos*. Zaragoza: Ed. Acribia.

KOCA, N.; BURDURLU, H. S.; KARADENIZ, F. (2003). "Kinetics of nonenzymatic browning reaction in citrus juice concentrates during storage". *Turk. J. Agric. For.*, núm 27: 353-360.

LÓPEZ, J. (1995). *La Naranja: Composición y Cualidades de sus Zumos y Esencias*. València: Generalitat Valenciana. Conselleria d'Agricultura i Medi Ambient.

LOZANO, J. E.; IBARZ, A. (1994). "Thixotropic behaviour of concentrated fruit pulps". *Lebensm. Wiss. u Technol.*, 27: 16-18.

MA, L.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. (1995a). "Rheological characterization of mayonnaise. Part I: Slippage at different oil and xanthan gum concentrations". *Journal of Food Engineering*, 25: 397-408.

MA, L.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. (1995b). "Rheological characterization of mayonnaise. Part II: Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations". *Journal of Food Engineering*, 25: 409-425.

MANOHAR, B.; RAMAKRISHNA, P.; UDAYASANKAR, K. (1991). "Some physical properties of tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice concentrates". *J. Food Engineering*, 13: 241-258.

MARTINS, M.M.; CAETANO, S.; CECILIA, C.; NICOLETTI, V.R.; TELIS, J. (2006). "Influence of temperature and concentration on thermophysical properties of yellow mombin (*Spondias mombin*, L.)". *European Food Research Technologies*, 223: 585-593.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; BRITTON, G.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. (2005). "Color and carotenoid profile of Spanish Valencia late ultrafrozen orange juices". *Food Research International*, vol. 38, núms. 8-9: 931-936.

MERCABARNA (2007). *Mercabarna. Mercat majorista de Barcelona* [en línia]. [Consultat: octubre 2007]. Disponible a Internet: <http://www.mercabarna.es>.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN (2007). *Informe del sector frutas y hortalizas. Oferta, distribución y demanda*. Madrid: MAPyA.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. (1970). "Flow behaviour of concentrated orange juice". *J. Texture Studies*, 1: 342-355.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. (1972). "Flow behaviour of concentrated orange juice: Mathematical treatment". *J. Texture Studies*, 3: 69-79.

MIZRAHI, S.; FIRSTENBERG, R. (1975). "Effect of orange juice composition on flow behaviour of six-fold concentrate". *J. Texture Studies*, 6: 523-532.

MORESI, S.; SPINOSI, M. (1984). "Engineering factors in the production of concentrated fruit juices II. Fluid physical properties of grape juices". *J. Food Technologies*, 19: 519-533.

MULLER, H. G. (1973). *Introducción a la reología de los alimentos*. Saragossa: Editorial Acribia.

NAGY, S.; CHEN, C. S.; SHAW, P. E. (1993). *Fruit Juice Processing Technology*. Aurbundale (Florida, USA): Agscience.

NINDO, C.I.; TANG, J.; POWERS, J.R.; SINGH, P. (2004). "Viscosity of blueberry and raspberry juices for processing applications". *Journal of Food Engineering*, 69: 343-350.

PRIMO, E. (1982). *Química Agrícola III: Alimentos*. Madrid: Ed. Alhambra.

PRIMO, E. (1997). *Química de los Alimentos*. Madrid: Ed. Síntesis, S.A.

RAMOS, A. M.; IBARZ, A. (1998). "Thixotropy of orange juice concentrate and quince puree". *J. of Texture Studies*, 29: 313-324.

RAMOS, A. M.; IBARZ, A. (2006). "Comportamiento viscoelástico de pulpa de membrillo en función de la concentración en sólidos solubles". *Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas*, 26 (1): 214-219.

RAO, M. A. (1977). "Rheology of liquid foods. A review". *J. Texture Studies* 8, 135-168.

RAO, M. A.; COOLEY, H.J.; VITALI, A.A. (1984). "Flow properties of concentrated juices at low temperatures." *Food Technol.*, 38: 113-119.

RECASENS, J. (2000). *Botànica Arícola: Plantes Útils i Males Herbes*. Lleida: Edicions de la Universitat de Lleida.

SARAVACOS, G.D. (1970). "Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees". *J. Food Science*, 35: 122-125.

SHOEMAKER, C.F.; FIGONI, P.I. (1984). "Time-dependent rheologic behavior of foods". *Food Technology*, 38: 110-112.

STEFFE, J. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2nd ed. East Lansing, Michigan: Freeman Press.

SYKES, P. (1973). *Mecanismos de Reacción en Química Orgánica*. 4a edició. Barcelona: Ed. Martínez Roca, S.A.

SYMON, K.R. (1971). *Mechanics*. 3rd ed. Reading, Massachusetts: Addison – Wesley Publishing Company.

TING, S. V.; ROUSEFF, R. L. (1986). *Citrus Fruits and Their Products: Analysis and Technology*. New York (USA): Marcel Dekker, Inc.

TAVARES, D. T.; ALCÁNTARA, M. R.; TADINI, C. C.; TELIS-ROMERO, J. (2005). "Rheological properties of frozen concentrated orange juice at subzero temperatures." 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering.

TORALLES, R. P.; VENDRUSCOLO, J. L.; TONDO-VENDRUSCOLO, C. (2006). "Reologia de purê homogeneizado de pêssego: Efeito da temperatura e concentração". *Braz. J. Food Technol.*, 9 (1): 1-8.

UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. *Principles and practices of small and medium scale fruit juice processing* [en línia]. United Nations Industrial Development Organization. [Consultat: octubre 2007]. Disponible a Internet: <http://www.unido.org>.

VITALI, A.A.; RAO, M.A. (1982). "Flow behaviour of guava puree as a function of temperature and concentration." *J. Texture Studies*, 13: 275-289.

VITALI, A.A.; RAO, M.A. (1984a). "Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: serum viscosity and effect of pulp content." *J. Food Science*, 49: 876-881.

VITALI, A.A.; RAO, M.A. (1984b). "Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration." *J. Food Science*, 49: 882-888.

WELTMAN, R.N. (1943). "Breakdown of thixotropic structure as a function of time". *Journal of Applied Physics*, 14: 343-350.

WIKIMEDIA FOUNDATION, INC. (2006, 31 de març). *Wikipedia. The free encyclopedia* [en línia]. Wikimedia Foundation Inc. [Consultat: octubre 2007]. Disponible a Internet: <http://en.wikipedia.org>.