

REOLOGIA DO AÇÚCAR LÍQUIDO INVERTIDO: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE¹

Ana Carolina Amaral GRATÃO^{2,*}, Maria Isabel BERTO², Vivaldo SILVEIRA JÚNIOR²

RESUMO

O comportamento reológico do açúcar líquido invertido com inversão de 59,68% e 89,88% foi estudado experimentalmente nas temperaturas de 17°C a 65°C, utilizando um reômetro rotacional de cilindros concêntricos. Os resultados mostraram que o açúcar líquido invertido apresenta comportamento Newtoniano na faixa de temperatura estudada. O efeito da temperatura na viscosidade foi expresso por relações do tipo Arrhenius, cujos coeficientes de correlação foram superiores a 0,99 e as energias de ativação apresentaram valores de 70,5kJ.mol⁻¹ e 86,5kJ.mol⁻¹ para as soluções com inversão de 59,68% e 89,88%, respectivamente.

Palavras-chave: açúcar líquido invertido; reologia; fluidos Newtonianos; viscosidade.

SUMMARY

RHEOLOGY OF INVERT LIQUID SUGAR: TEMPERATURE INFLUENCE ON VISCOSITY. The rheological behavior of invert liquid sucrose with two different percentages of inversion (59.68% and 89.88%) was studied from 17°C to 65°C using a concentric cylinders rheometer. The results showed that the invert liquid sugar exhibits Newtonian behavior within the range of temperature tested. The effect of temperature on viscosity of invert sugar was expressed by the Arrhenius relationship and the fitted models presented correlation coefficients (R²) greater than 0.99. The activation energies calculated for both samples, 59.68% and 89.88% of inversion, were respectively 70.5kJ.mol⁻¹ and 86.5kJ.mol⁻¹.

Keywords: invert liquid sugar; rheology; Newtonian liquid; viscosity.

1 – INTRODUÇÃO

O açúcar líquido invertido é largamente empregado na produção de alimentos nos quais a coloração desta solução não interfere no padrão visual dos mesmos. É o caso das indústrias de panificação, laticínios, bebidas carbonatadas, sucos, recheios, licores, biscoitos, balas, caramelos e chocolates [3, 16]. Um de seus principais benefícios é a capacidade de redução da atividade de água, fator determinante no prazo de validade de produtos. Além disso, estas soluções adoçantes são também utilizadas como agente espessante [11].

O açúcar líquido invertido é o produto obtido da hidrólise ácida da sacarose, sob condições de aquecimento controlado, ou da hidrólise enzimática da sacarose a partir da enzima invertase [3, 8, 10]. Soluções de açúcares invertidos podem apresentar de 10 a 100% de inversão. Estas soluções são mais densas, comparadas com soluções de sacarose e, por este motivo apresentam vantagens em relação à minimização da possibilidade de cristalização e do crescimento de bolores e leveduras [17].

Outras vantagens podem ser citadas com relação ao seu emprego nas indústrias de alimentos: evita processos dispendiosos de diluição, armazenagem e transporte de açúcares sólidos, o que reduz custos de energia e minimiza a produção de detritos industriais; possui

cerca de 20% a mais de poder adoçante em comparação à sacarose pura; apresenta alta afinidade com a água diminuindo o ponto de congelamento, propriedade útil para produtos que são conservados em *freezers* [1]. Atualmente, o açúcar líquido invertido é utilizado tanto nas indústrias de alimentos e de bebidas, como nas indústrias farmacêutica e têxtil.

O conhecimento da viscosidade de soluções de açúcar invertido é um fator de fundamental importância para os cálculos de engenharia que envolvem a seleção de equipamentos e o dimensionamento de bombas e tubulações, assim como para a implementação de um efetivo controle dos processos e garantia de qualidade do produto final. Como poucos estudos relatam o comportamento reológico deste produto [17], a modelagem e a otimização das operações unitárias envolvidas nas plantas de processo de açúcar invertido são dificultadas, uma vez que a viscosidade destas soluções é fortemente dependente da temperatura de trabalho.

Diferentes equações têm sido utilizadas para descrever o comportamento do escoamento de alimentos líquidos, como o modelo de Newton da viscosidade [7, 9], o modelo de Ostwald – de Waele [5, 15, 21] e o modelo de Herschel-Bulkley [14, 23]. Muitas pesquisas evidenciam a influência de fatores como a concentração e a temperatura nos parâmetros reológicos de diversos produtos, sendo a relação de Arrhenius geralmente utilizada para descrever o efeito da temperatura na viscosidade dos alimentos líquidos [6, 12, 13, 18, 24].

Devido à alta e diversa aplicação do açúcar invertido e à escassez de dados experimentais disponíveis na literatura, o conhecimento das características de escoamento e do efeito da temperatura na viscosidade deste produto se tornam indispensáveis. Assim, este trabalho consiste na caracterização reológica do açúcar

¹ Recebido para publicação em 30/07/2003. Aceito para publicação em 20/07/2004 (001179).

² Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6121, Barão Geraldo, Campinas, São Paulo, CEP: 13081-970, Brasil. Tel: +55 19 3788-4086; Fax: +55 19 3788-4027. E-mail: ana666@fea.unicamp.br

* A quem a correspondência deve ser enviada.

líquido invertido com inversão de 59,68 e 89,88% nas faixas de temperatura de 17 a 65°C, além do estudo do efeito da temperatura na viscosidade do produto.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Matéria-prima

As medidas experimentais foram realizadas com amostras de açúcar invertido obtidas da Empresa Açúcar Guarani S/A, com denominação comercial de INVEX (60)[®] e INVEX (90)[®]. Segundo o fabricante, as especificações para estes produtos são as mostradas na *Tabela 1*. Todas as amostras utilizadas eram provenientes de um mesmo lote de fabricação, com porcentagens de inversão de 59,68% e 89,88%.

TABELA 1. Especificações do açúcar líquido invertido, fornecido pelo fabricante*.

Ensaio	Método	Especificações
Aparência	Visual	Líquido límpido, livre de turbidez, carvão e impurezas
Sabor e odor	Organoléptico	Livre de sabor e odor estranhos
Brix (%) min.	ICUMSA	76,0 – 78,0
Cor (UI) máx.	ICUMSA	150
pH	ICUMSA	4,50 a 5,50
Inversão (%) min.	Método interno	60 ou 90

*Atualizado em 02/04/2004

2.2 – Caracterização dos sólidos solúveis e pH

Os sólidos solúveis e o pH foram determinados de acordo com os métodos de análise da AOAC [2]. Devido às propriedades do açúcar invertido, a determinação da concentração de sólidos solúveis realizada em refratômetros, através da leitura em Brix, sofre uma redução e por este motivo deve ser corrigida. JUNK & PANCOAST [17] apresentam uma série de fatores de conversão da leitura em Brix para soluções de açúcar invertido.

A leitura em Brix corrigida ($BRIX_C$) para estas soluções é determinada pela equação (1), onde F é o fator de correção tabelado em função dos sólidos solúveis, X_{INV} é a fração de inversão da solução de açúcar invertido (de 0,10 a 0,90) e o $BRIX_{LIDO}$ refere-se à concentração de sólidos solúveis medida diretamente no refratômetro. Nas indústrias açucareiras o fator de correção de Whalley, no valor de 0,022 é usualmente empregado.

$$BRIX_C = BRIX_{LIDO} + X_{INV} \cdot BRIX_{LIDO} \cdot F \quad (1)$$

As leituras de sólidos solúveis da amostra foram realizadas em triplicata num refratômetro de bancada (modelo Abbe Refractometer, ATAGO). Para a correção da leitura dos sólidos solúveis foi utilizada a equação (1), sendo empregado o fator de correção F correspondente à porcentagem de sólidos para soluções de 60% e 90% de inversão. As leituras do pH das amostras foram realizadas em triplicata utilizando um medidor pHmetro digital (modelo PG2000, GEHAKA).

2.3 – Medidas reológicas

O comportamento reológico foi determinado em um reômetro rotacional (modelo Rheotest 2.1, VEB – MLW PRÜFGERÄTE WERK FREITAL) tipo Searle, equipado com um sistema de sensor de cilindros concêntricos (relação entre os raios externo e interno $R_e/R_i=1,02$). A velocidade de rotação dos cilindros percorreu de 0,067 a 291,6rpm, sendo imposta através do seletor mecânico do aparelho, que permite a operação do instrumento em 24 velocidades diferentes. Um banho termostático contendo álcool etílico (UCB12, VEB -MLW PRÜFGERÄTE WERK FREITAL) foi utilizado para o ajuste da temperatura de trabalho entre 17 e 65°C. As tensões de cisalhamento foram obtidas pela multiplicação das leituras do torque pela constante do reômetro, enquanto as taxas de deformação foram determinadas pelo método de KRIEGER & ELROD [19] até quarta ordem.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, sendo cada réplica de ensaio realizada com diferentes amostras. Antes do início da aquisição dos dados, esperava-se o sistema atingir a temperatura desejada e o mesmo era deixado em repouso por trinta minutos para o equilíbrio da temperatura da amostra. As leituras no reômetro foram obtidas em forma contínua desde a menor taxa de deformação até a maior. Para a aquisição de cada dado a uma temperatura fixa, o sistema permanecia entre cinco a dez minutos numa velocidade de rotação específica. Não houve variação nos valores das leituras, em todas as temperaturas estudadas, para velocidades iguais. Assim como não foi observada também variação das leituras em função do tempo.

Para a confirmação do comportamento Newtoniano do açúcar invertido, primeiramente o modelo de Ostwald-de Waele (equação 2), freqüentemente utilizado na literatura [20], foi ajustado aos dados experimentais de tensão e taxa de deformação.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), K é o índice de consistência do fluido ($Pa \cdot s^n$), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}) e n é o índice de comportamento do fluido (adimensional). No caso dos fluidos Newtonianos, o índice de comportamento do fluido tem valor unitário, portanto, a equação (2) pode ser simplificada, sendo K o valor da própria viscosidade do fluido (η), conforme é apresentado na equação (3).

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (3)$$

Como a dependência da viscosidade de soluções Newtonianas com a temperatura é geralmente expressa conforme a relação de Arrhenius [4], mostrada na equação (4), a mesma foi utilizada para representar os dados experimentais de viscosidade obtidos, possibilitando a determinação dos parâmetros E_a e η_0 .

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

onde η_0 é um parâmetro da equação; E_a é a energia de ativação do escoamento ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); R a constante dos gases ideais ($8,314\cdot 10^{-3}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

As análises estatísticas e o cálculo dos parâmetros das equações acima citadas foram realizados utilizando-se o módulo de Estimativa Não-linear do *software* Statistica 5.0 [22]. A adequação do ajuste das funções foi avaliada através do coeficiente de correlação (R^2), do valor do qui-quadrado (λ^2) e da função de perda, calculada de acordo com a equação (5), com um intervalo de confiança de 95%.

$$\text{perda} = \Sigma(\text{Obs} - \text{Pred})^2 \quad (5)$$

onde "Obs" corresponde aos valores experimentais da variável observada e "Pred" são os valores preditos pelo modelo matemático.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Análises de sólidos solúveis e pH das amostras

A média de sólidos solúveis, o desvio padrão e a correção dos valores de concentração medidos foram calculados, de acordo com sugestão da literatura consultada [17]. Na *Tabela 2* são apresentados os valores lidos ($\text{BRIX}_{\text{LIDO}}$) e corrigidos (BRIX_C) de sólidos solúveis das duas amostras, o pH e o desvio padrão calculado para cada concentração (DP_{BRIX}) e pH (DP_{pH}).

TABELA 2. Sólidos solúveis em °Brix (valores lidos e corrigidos), pH e desvio padrão das amostras.

% Inversão	$\text{BRIX}_{\text{LIDO}}$	$\text{DP}_{\text{BRIX}_{\text{LIDO}}}$	BRIX_C	$\text{DP}_{\text{BRIX}_C}$	pH	DP_{pH}
59,68	77,37	0,04	78,39	0,05	5,26	0,01
89,88	78,17	0,11	79,71	0,11	4,98	0,02

3.2 - Comportamento reológico

Os resultados experimentais comprovaram que as soluções de açúcar invertido apresentam comportamento reológico Newtoniano (equação 3) dentro da faixa de temperatura estudada (17 a 65°C), pois os índices de comportamento do fluido preditos pela equação (2) apresentaram valores próximos à unidade. Foram obtidos os reogramas das soluções para cada temperatura estudada (17, 29, 41, 53 e 65°C), os quais foram representados em um diagrama logarítmico da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação. Nas *Figuras 1 e 2* são apresentados os valores experimentais das tensões e taxas obtidos para as soluções com 59,68% e 89,88% de inversão, respectivamente, juntamente com os valores preditos pela equação (2) para cada temperatura e porcentagem de inversão.

Na *Tabela 3* são apresentados os índices de comportamento e de consistência estimados pela equação (2) e os erros obtidos a partir de cada ajuste (E_r), juntamente com os parâmetros estatísticos calculados. Todos os coeficientes de correlação foram superiores a 0,99 e os valores de qui-quadrado ficaram entre 0,25 e 7,04, indicando uma boa representação dos valores experimentais pela equação (2). Conforme era esperado, os valores dos índices de consistência, que representam a própria viscosidade de Newton, decresceram com o aumento da temperatura, ficando entre 0,05 e $4,93\text{Pa}\cdot\text{s}$.

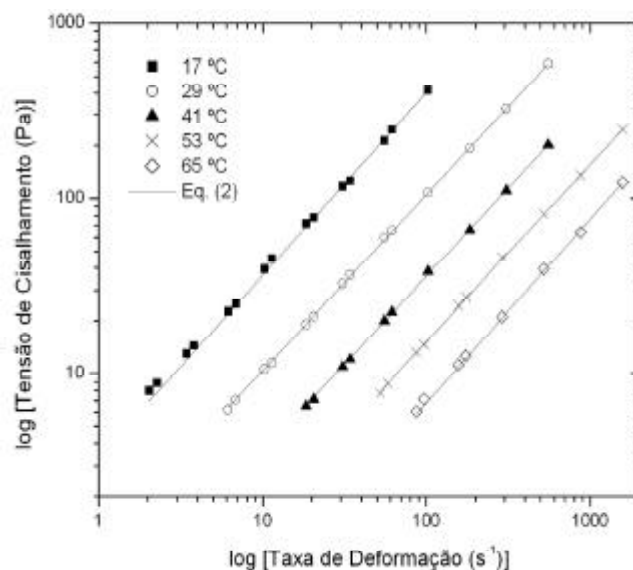


FIGURA 1. Reogramas do açúcar líquido invertido a 59,68% de inversão em diferentes temperaturas e predições pela equação (2).

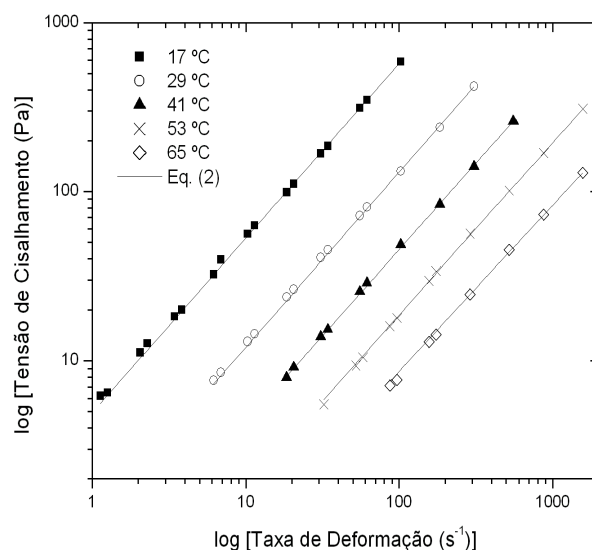


FIGURA 2. Reogramas do açúcar líquido invertido a 89,88% de inversão em diferentes temperaturas e predições pela equação (2).

TABELA 3. Índices de comportamento e de consistência, erros, coeficientes de correlação e qui-quadrado calculados para cada ajuste.

% Inversão	T (°C)	n ± Er	K ± Er (Pa.s)	R ²	λ ²
59,68	17	1,04 ± 0,01	3,32 ± 0,13	0,99	7,04
	29	1,00 ± 0,00	1,04 ± 0,02	0,99	1,03
	41	1,00 ± 0,00	0,35 ± 0,01	0,99	0,25
	53	1,01 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,99	0,60
	65	1,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,99	0,74
89,88	17	1,03 ± 0,00	4,93 ± 0,08	0,99	2,59
	29	1,03 ± 0,01	1,11 ± 0,05	0,99	6,01
	41	1,02 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,99	1,29
	53	1,02 ± 0,00	0,17 ± 0,00	0,99	0,37
	65	0,98 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,99	0,47

3.3 - Efeito da temperatura nos parâmetros reológicos

Os resultados do ajuste da relação de Arrhenius (equação 4) aos dados de viscosidade foram satisfatórios e permitiram o cálculo dos parâmetros E_a e η_0 . Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos foram superiores a 0,99. Na Tabela 4 são apresentados os valores de energia de ativação (E_a) e os parâmetros η_0 estimados pela equação (4), os erros obtidos para cada um dos parâmetros (Er), juntamente com os coeficientes de correlação, qui-quadrado e as funções de perda, para as duas amostras de açúcar invertido estudadas. Quanto maiores os valores de E_a , maior é a influência da temperatura na viscosidade, sendo a solução de 89,88% de inversão a mais afetada neste caso. A ordem de grandeza da energia de ativação indica a dependência da viscosidade com a temperatura, sendo que o aumento da temperatura provoca um efeito de diminuição da viscosidade.

TABELA 4. Parâmetros E_a e η_0 estimados pela equação (4), coeficientes de correlação, qui-quadrado e perda obtidos no ajuste.

% Inversão	η_0 (Pa.s)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²	λ ²	Perda
59,68	$6,9 \cdot 10^{-13} \pm 1,2 \cdot 10^{-13}$	$70,5 \pm 0,4$	0,99	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-04}$
89,88	$1,3 \cdot 10^{-15} \pm 2,1 \cdot 10^{-15}$	$86,5 \pm 3,6$	0,99	$8,5 \cdot 10^{-3}$	0,02

4 - CONCLUSÕES

O trabalho realizado permitiu as seguintes conclusões:

- O caráter reológico Newtoniano do açúcar líquido invertido foi confirmado nas faixas estudadas (59,68 e 89,88% de inversão e temperaturas de 17 a 65°C) através dos valores calculados dos índices de comportamento do fluido, próximos a 1.

- Na faixa de temperatura estudada (17 a 65°C), a viscosidade das soluções de açúcar líquido invertido em função da temperatura foi descrita por relações do tipo Arrhenius, com coeficientes de correlação superiores a 0,99 e funções de perda inferiores a 0,02.
- Os modelos obtidos para a viscosidade em função da temperatura podem ser facilmente aplicados em cálculos de engenharia e dimensionamento de equipamentos, em toda a faixa de temperatura dos ensaios experimentais (17 a 65°C), resultando valores de viscosidades das soluções com baixos desvios em relação aos valores reais.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AÇÚCAR-GUARANI. **Açúcar líquido invertido INVEX**. Disponível em: <http://www.acucarguarani.com.br>. Acesso em: junho/2004.
- [2] AOAC. **Official methods of analysis**. 13.ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C. 1980.
- [3] BAKER, C.W. Production of sucrose-based carbohydrates for the food industry. **Food Technology**, v. 47, p. 149-150, 1993.
- [4] BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**: Rheology Series. Elsevier Science, Netherlands. v. 3, 1989, 199p.
- [5] BERTO, M.I.; GRATÃO, A.C.A.; VITALI, A.A.; SILVEIRA JUNIOR, S. Sucrose-CMC model solution: rheological characterization in the range of -10°C to 50°C. **3rd International Symposium on Food Rheology and Structure**, Zurique, Suíça, 9 -13 de fevereiro de 2003, p. 431-432.
- [6] BERTO, M.I.; SILVEIRA JUNIOR, V.; VITALI, A.A. Mathematical models for the prediction of rheological parameters of Brazilian concentrated orange juice. **Journal of Food Science and Technology**, v. 40, n. 4, In Press, 2003.
- [7] CEPEDA, E.; VILLARÁN, M.C. Density and viscosity of *Malus floribunda* as a function of concentration and temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 41, p. 103-107, 1999.
- [8] CHINACHOTI, P. Carbohydrates: functionality in foods. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 61, n. 922-929, 1995.
- [9] GINER, J.; IBARZ, A.; GARZA, S.; XHIAN-QUAN, S. Rheology of clarified cherry juices. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 147-154, 1996.
- [10] GOLDSTEIN, H.; BARRY, P.W.; RIZZUTO, A.B.; VENKATASUBRAMANIAN, K.; VIETH, W.R. Continuous enzymatic production of invert sugar. **Journal Ferment. Technology**, v. 55, n. 5, p. 516-524, 1977.
- [11] HANSSON, A.; ANDERSSON, J.; LEUFVÉN, A. The effects of sugar and pectin on flavour release from a soft drink-related model system. **Food Chemistry**, v. 72, p. 363-368, 2001.
- [12] HOLDSWORTH, S.D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. **Journal of Textures Studies**, v. 2, p. 393-418, 1971.
- [13] IBARZ, A.; GONZALES, C.; ESPLUGAS, S.; VICENTE, M. Rheology of clarified fruit juices. I Peach juices.

- Journal of Food Engineering**, v. 15, n. 1, p. 49-61, 1992.
- [14] IBARZ, A.; GARVIN, A.; COSTA, J. Rheological behaviour of sloe (*Prunus spinosa*) fruit juices. **Journal of Food Engineering**, v. 27, n. 4, p. 423-430, 1996.
- [15] ILICALI, C.; ENGEZ, S.T. Laminar flow of power law fluid foods in concentric annuli. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 255-262, 1996.
- [16] JEFFERY, M.S. Key functional properties of sucrose in chocolate and sugar confectionery. **Food Technology**, v. 47, p. 141-144, 1993.
- [17] JUNK, W.R.; PANCOAST, H.M. **Handbook of Sugars: For Processors, Chemists and Technologists**. The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut. 1973, 327p.
- [18] KAYA, A. Rheology of mulberry pekmez. **Journal of Textures Studies**, v. 32, p. 335-342, 2001.
- [19] KRIEGER, I.M.; ELROD, H. Direct determination of the flow curves of non-Newtonian fluids II. Shearing rate in the concentric cylinder Viscosimeter. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 2, p. 134-136, 1953.
- [20] PRENTICE, J.H. **Measurements in the rheology of foodstuffs**. Elsevier Applied Science Publishers, London. 1984, 191p.
- [21] RAO, M.A.; COOLEY, H.J.; VITALI, A.A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. **Food Technology**, v. 38, n. 3, p. 113-119, 1984.
- [22] STATISTICA-FOR-WINDOWS. **Computer Program Manual**. StatSoft. Inc. 5.0, Tulsa, OK. 1995.
- [23] TELIS-ROMERO, J. Friction factors and rheological properties of orange juice. **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 101-106, 1999.
- [24] VITALI, A., A.; RAO, M.A. Flow behavior of guava puree as a function of temperature and concentration. **Journal of Textures Studies**, v. 13, p. 275-289, 1982.

6 – NOMENCLATURA

E_a	Energia de ativação – parâmetro equação (4)	kJ.mol^{-1}
K	Índice de consistência	Pa s^n
n	Índice de comportamento do fluido	Adimensional
R	Constante ideal dos gases (eqs. 1 e 2)	$8,314.10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Temperatura absoluta (eqs. 1 e 2)	K
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	s^{-1}
τ	Tensão de cisalhamento	Pa
η	Viscosidade	Pa.s
η_0	Parâmetro da equação (4)	Pa.s

7 – AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e à FAPESP (00/00437-0) pelo apoio financeiro.