



VANELLE MARIA DA SILVA

**REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS E MODELOS
DE REGRESSÃO NA PREDIÇÃO DE
PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MÉIS
BRASILEIROS**

LAVRAS - MG

2016

VANELLE MARIA DA SILVA

**REDES NEURAIS ARTIFICIAIS E MODELOS DE REGRESSÃO NA
PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MÉIS
BRASILEIROS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Jaime Vilela Resende

Orientador

Prof. Dr. Wilian Soares Lacerda

Coorientador

LAVRAS - MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Vanelle Maria da.

Redes neurais artificiais e modelos de regressão na predição de propriedades reológicas de méis brasileiro / Vanelle Maria da Silva. –
Lavras : UFLA, 2016.

153 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador: Jaime Vilela de Resende.

Bibliografia.

1. Redes Neurais Artificiais. 2. Regressão não linear. 3. Viscosidade. 4.viscosidade complexa. 5. Módulo de perda I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

VANELLE MARIA DA SILVA

**REDES NEURAIS ARTIFICIAIS E MODELOS DE REGRESSÃO NA
PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MÉIS
BRASILEIROS**

**ARTIFICIAL NEURAL NETWORK AND REGRESSION MODELS TO
PREDICTED RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SELECTED
BRAZILIAN HONEYS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 01 de julho de 2016.

Profa. Dra. Alcinéia de Lemos Souza Ramos	UFLA
Prof. Dr. Fábio Takahashi	UFV
Prof. Dr. Roney Alves da Rocha	UFLA
Prof. Dr. Wilian Soares Lacerda (Coorientador)	UFLA

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende
Orientador

LAVRAS - MG

2016

*A meus pais, Olivia e Lair, por tudo que sou,
a meus irmãos Júnior e Cleber, por serem meu porto seguro,
a minha sobrinha Luiza, pelos momentos de alegria,
e a meu marido Robledo, pelo apoio e amor,
dedico-lhes este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me conceder sabedoria e saúde, mesmo nos momentos de desânimo.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela oportunidade de realização do curso de Doutorado em Ciência dos Alimentos.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), pela liberação para a realização do curso de Doutorado em Ciência dos Alimentos na UFLA.

Ao meu orientador, professor Jaime Vilela de Resende, pelos ensinamentos, pela orientação e pela amizade.

Ao meu coorientador, professor Wilian Soares Lacerda, pela atenção, pelos ensinamentos e pelas sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

Aos professores Roney Alves da Rocha, Fábio Takahashi e à professora Alcinéia Ramos, pela disponibilidade, pelos ensinamentos e pelas sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, pelos ensinamentos e por terem contribuído para a minha formação.

Aos funcionários do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA-UFLA), pela atenção, estímulo e disponibilidade.

Aos colegas do laboratório de Refrigeração e do DCA, Ana Alice, Amanda, Bárbara, Cristina, Ítalo, Larissa, Lorena, Luciana, Natália, Sérgio, Tatiane e Tales pela ajuda e disponibilidade.

Aos professores do curso de Engenharia de Alimentos e funcionários da Universidade de Viçosa (UFV) Campus Florestal: Ana Teresa, Bruno, Camila, Cláudia, Carla, Fábio, Franceline, Jesus, José Carlos, Juliana, Karina, Luiz, Naiara, Vânia, Vanilton e Pollyanna, pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos meus alunos do curso de Engenharia de Alimentos da Universidade de Viçosa (UFV) Campus Florestal pela compreensão e apoio durante meu afastamento parcial.

À minha vovó Raimunda e ao meu vovô João, maiores exemplos de vida e de sabedoria.

Aos meus pais, Lair e Olívia, pelo exemplo, pelo amor e incentivo incondicionais, pela vida, enfim, por tudo.

Aos meus irmãos Juninho e Clebinho, e a toda minha família, pelo carinho, preocupação, amizade e companheirismo.

À minha sobrinha Luiza por tornar minha vida mais leve e mais divertida.

Aos meus sogros Robledo e Elmira, e minha cunhada Lívia, pelo carinho, amizade e incentivo.

Ao meu marido Robledo, pelo amor, companheirismo, incentivo e compreensão.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Não é digno de saborear o mel,
aquele que se afasta da colmeia com medo das picadas das abelhas.”*

(William Shakespeare)

RESUMO GERAL

As propriedades reológicas de méis têm uma importância prática para apicultores e indústrias. As relações entre propriedades físico-químicas e reológicas são sistemas não lineares complexos. Deste modo, redes neurais artificiais (RNAs) e modelos de regressão linear e não linear foram utilizados para a predição de propriedades reológicas de 40 méis brasileiros de diferentes origens florais, a partir de medidas de fácil obtenção. Uma caracterização reológica dos méis foi realizada por meio de testes de cisalhamento no estado estacionário para a determinação da viscosidade (η) em diferentes temperaturas (10 °C a 60 °C) e testes de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) para determinação dos parâmetros módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e viscosidade complexa (η^*) em varreduras de temperatura (0 °C; 75 °C; 0 °C) e varreduras de frequência (0,1 Hz a 10 Hz) em diferentes temperaturas (10 °C a 60 °C). Todos os méis apresentaram comportamento como líquido nas temperaturas e no espectro mecânico avaliados. O modelo de Arrhenius foi o mais adequado na estimativa da η de todos os méis e da η^* de alguns deles, sendo o modelo Williams-Landel-Ferry (WLF) o mais apropriado na predição da η^* dos méis laranja, multifloral-sudeste e multifloral-sul. Modelos simplificados foram propostos na determinação da η e η^* a partir do efeito combinado da temperatura e concentração, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9540 e 0,9334, e erro (*root mean square error* - RMSE) igual a 8,00 e 10,44, para η e η^* , respectivamente. Na estimativa da viscosidade (η) em medidas de cisalhamento no estado estacionário, uma RNA (modelo 1) com arquitetura 2-12-1 neurônios em suas camadas apresentou um bom desempenho na fase de teste, com RMSE e coeficiente de correlação (r) iguais a 0,0430 e 0,9681 respectivamente. Na predição dos parâmetros G' , G'' e η^* na varredura de temperatura durante aquecimento e resfriamento, RNAs com arquitetura 2-9-3 (modelo 2) e 2-3-3 (modelo 3), apresentaram RMSE iguais a 0,0261 e 0,0387, na fase de teste, respectivamente. Para todos os parâmetros determinados, modelos não lineares exponenciais apresentaram resultados equivalentes aos modelos 1, 2 e 3. Uma RNA com arquitetura 3-9-3 (modelo 4) apresentou RMSE e r , para G' iguais a 0,0158 e 0,7301, para G'' iguais a 0,0176 e 0,9581 e para η^* iguais a 0,0407 e 0,9647, respectivamente, na fase de teste, para os dados de varredura de frequência. Estes resultados foram superiores aos obtidos por meio de modelos lineares múltiplos de segunda ordem. A obtenção de todos os modelos representa uma importante aplicação para o processamento de méis e de produtos à base de mel, visto que tais propriedades são essenciais nos cálculos de engenharia e no controle de qualidade dos produtos.

Palavras-chave: Redes Neurais Artificiais. Regressão não linear. Viscosidade. Viscosidade complexa. Módulo de armazenamento. Módulo de perda.

GENERAL ABSTRACT

The rheological properties of honey are of practical importance for beekeepers and industries, since their determination allows for processing and quality control of honey. The relationships between physico-chemical and rheological properties are considered complex nonlinear systems. Therefore, artificial neural networks (ANNs) and linear and non-linear regression models were used to predict the rheological properties of 40 Brazilian honeys from different floral sources based on easily obtainable measurements. A rheological characterization of honeys was performed by means of shear tests at steady state for determining the viscosity (η) at different temperatures (10°C to 60°C) and small amplitude oscillatory shear (SAOS) testing for determining the parameters storage modulus (G'), loss modulus (G'') and complex viscosity (η^*) in temperature scans (0°C-75°C-0°C) and frequency scans (0.1 Hz to 10 Hz) at different temperatures (10°C to 60°C). All honeys showed liquid behavior at the evaluated temperatures and mechanical spectra. The Arrhenius model was the most appropriate for estimation of η for all honeys and η^* for some of them, where the Williams-Landel-Ferry (WLF) model was the most appropriate for predicting η^* of the orange blossom, multi-southeast and multi-southern honeys. Simplified models were proposed to determine η and η^* from the combined effect of temperature and concentration, which showed coefficient of determination (R^2) equal to 0.9540 and 0.9334, and root mean square error (RMSE) equal to 8.00 and 10.44 for η and η^* , respectively. In estimating the viscosity (η) from shear measurements at steady state, an ANN (model 1) with architecture of 2-12-1 neurons in its layers showed good performance in the test phase, with RMSE and correlation coefficient (r) values equal to 0.0430 and 0.9681, respectively. In prediction of the parameters G' , G'' and η^* from the temperature scans during heating and cooling, ANNs with architectures of 2-9-3 (model 2) and 2-3-3 (model 3) presented RMSE values equal to 0.0261 and 0.0387 in the test phase, respectively. For all the determined parameters, non-linear exponential models showed similar results to models 1, 2 and 3. An ANN with 3-9-3 architecture (model 4) presented RMSE and r values for G' equal to 0.0158 and 0.7301, for G'' equal to 0.0176 and 0.9581 and for η^* equal to 0.0407 and 0.9647, respectively, in the test phase for the frequency scan data. These results were far superior to those obtained using second order multiple linear models. The acquisition of all models is an important application for the processing of honey and honey-based products, since these properties are essential in engineering, quality control and product shelf life calculations.

Keywords: Artificial Neural Networks. Non-linear regression. Viscosity. Complex Viscosity. Storage modulus. Loss modulus.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

- Figura 1 - Ilustração esquemática de um teste de varredura de deformação utilizado na determinação da região de viscoelasticidade linear. A amplitude da deformação aumenta, a uma frequência selecionada, até o módulo de armazenamento (G') e perda (G'') cessarem de ser interdependentes da tensão aplicada. 29
- Figura 2 - Tensão versus resposta da deformação de um sólido elástico perfeito, um líquido newtoniano e um líquido viscoelástico em um teste dinâmico. 31
- Figura 3 - Esquema de um neurônio biológico..... 39
- Figura 4 - A anatomia do j -ésimo neurônio que transfere a entrada a_j para a j -ésima saída b_j através de um peso w_{ij} e uma função de transferência $f(x_j)$. T_j é o limiar de ativação para o neurônio j 40
- Figura 5 - Exemplo de uma rede *feedforward* de camadas múltiplas..... 45
- Figura 6 - Ilustração das duas fases de treinamento da rede MLP. 46
- Figura 7 - Análise da convergência do erro como critério para a parada antecipada do treinamento. 53

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

- Fig. 1.** Effect of temperature on complex viscosity obtained from sweep test of selected Brazilian honeys: a) Assa Peixe; b) Cipó Uva; c) Eucalyptus; d) Orange Blossom; e) Multi-Southeast; f) Multi-South; g) Multi-Northeast; h) Multi-Centerwest.....92
- Fig. 2.** T_G values obtained by different methods as a function of TSS concentration of selected brazilian honeys.98

ARTIGO 2

- Fig. 1** RMSE of training (solid line) and test (dotted line) sets versus number of iterations for optimum MLP ANN with learning rate equal to 0.2 and *momentum* equal to 0.7: a) model 1: 2-12-1; b) model 2: 2-9-3; c) model 3: 2-3-3; d) model 4: 3-9-3 131
- Fig. 2** Comparison between experimental and predicted values of Steady Shear Viscosity referring to the best MLP ANN model 1: a) training data; b) test data 134
- Fig. 3** Comparison between experimental and predicted values of Storage moduli: a) training data; b) test data; Loss Moduli: c) training data; d) test data; and Complex Viscosity: e) training data; f) test data; referring to the best MLP ANN model 2 135
- Fig. 4** Comparison between experimental and predicted values of Storage moduli: a) training data; b) test data; Loss Moduli: c) training data; d) test data; and Complex Viscosity: e) training data; f) test data; referring to the best MLP ANN model 3 137
- Fig. 5** Comparison between experimental and predicted values of Storage moduli: a) training data; b) test data; Loss Moduli: c) training data; d) test data; and Complex Viscosity: e) training data; f) test data; referring to the best MLP ANN model 4 140

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Faixa de valores dos coeficientes do modelo Herchel-Bulkley para Fluidos Newtonianos, Lei da Potência e Plástico de Bingham.	26
Tabela 2 - Função de ativação: Tipos, equações e valores-limite.....	42
Tabela 3 - Recentes Aplicações de MLP - RNAs na área de ciência e engenharia de alimentos. (Continua)	57

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

Table 1	TSS Concentration (°BRIX) of selected Brazilian honeys.....	90
Table 2	Viscosity at different temperature of selected Brazilian honeys.	93
Table 3	Shift factor (α) of the Cox Merz Rule and k and β parameters of power type relationship of selected Brazilian honeys.....	96
Table 4	Parameters calculated through nonlinear regression of WLF, VTF, Arrhenius (A), Power Law (PL) for Brazilian honey steady shear viscosity.	99
Table 5	Effect of TSS concentration on the models parameters WLF ₁ , VTF ₁ , Arrhenius and power law.....	103
Table 6	Parameters calculated through nonlinear regression of WLF, VTF, Arrhenius, Power Law for Brazilian honey complex viscosity.....	105
Table 7	Effect of TSS concentration in the steady shear viscosity and complex viscosity.....	108

Table 8	Combined effect of temperature and TSS concentration to selected Brazilian honeys.....	109
----------------	----------------------------------------------------------------------------------------	-----

ARTIGO 2

Table 1	Statistical Indexes of Input and Output data in the training and test process of Multilayer Perceptron Feedforward Neural Network.....	124
----------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Table 2	Variation of training and test RMSE for different configuration of activation function and hidden neurons using the learning algorithm backpropagation with <i>momentum</i> in the MLP ANN (learning rate = 0.2 and <i>momentum</i> = 0.7).....	128
----------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Table 3	Variation of training and test RMSE for different values of learning rate and <i>momentum</i> using the learning algorithm backpropagation with <i>momentum</i> in the MLP ANN.....	132
----------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Table 4	RMSE and correlation coefficient (r) of models 1, 2 and 3 variables from the development and test process of a nonlinear exponential and of models 1, 2, 3 and 4 from the best ANNs models.....	142
----------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Table 5	RMSE and correlation coefficient (r) of model 4 variables from the development and test process of a multiple-second order polynomial regression and ANNs models	144
----------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTA DE SIGLAS

AAD	<i>Absolute Average Deviation</i>
ANFIS	<i>Adaptive Neuro Fuzzy Inference System</i>
ANN	<i>Artificial Neural Network</i>
ANOVA	<i>One-factor analysis of variance</i>
BPA	<i>Backpropagation</i>
COPA	Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i>
HMF	Hidroximetilfurfural
MLP	<i>Multilayer Perceptron</i>
MPE	<i>Mean Percentagem Error</i>
MSE	<i>Mean Square Error</i>
PC	<i>Personal Computer</i>
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
RNA	Rede Neural Artificial
SAOS	<i>Small Amplitude Oscillation Stress</i>
TSS	<i>Total Soluble Solids</i>
VTF	Vodel-Tamman-Fulcher
WLF	Williams-Landel-Ferry

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	Mel	19
2.1.1	Produção e mercado.....	20
2.1.2	Formação	21
2.1.3	Composição química e parâmetros de qualidade.....	22
2.2	Comportamento reológico de alimentos.....	24
2.2.1	Cisalhamento no estado estacionário	25
2.2.2	Cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA).....	27
2.2.2.1	Tipos de testes reológicos dinâmicos	32
2.2.3	Reologia de méis.....	34
2.3	Redes neurais artificiais.....	38
2.3.1	Neurônio artificial.....	40
2.3.2	Principais Arquiteturas de RNAs	43
2.3.3	Algoritmo Backpropagation.....	45
2.3.3.1	Método da inserção do termo momentum	49
2.3.4	Fases utilizadas na solução de problemas por RNAs.....	50
2.3.5	Aplicação de RNAs na indústria de alimentos	54
3	CONCLUSÃO GERAL.....	63
	REFERÊNCIAS.....	65
	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS.....	79
	ARTIGO 1 – MODELING TEMPERATURE AND CONCENTRATION DEPENDENCE OF SELECTED BRAZILIAN HONEYS RHEOLOGICAL PROPERTIES.....	79
	ARTIGO 2 – ARTIFICIAL NEURAL NETWORK AND REGRESSION MODELS TO EVALUATE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SELECTED BRAZILIAN HONEYS.....	117

1 INTRODUÇÃO

O mel é um alimento produzido pelas abelhas melíferas a partir dos néctares das plantas ou de excreções de insetos sugadores de plantas. Trata-se de um adoçante natural com elevado valor nutricional, cujas propriedades físico-químicas, reológicas e sensoriais dependem de vários aspectos, tais como: origem floral, espécie da abelha, condições climáticas da área de produção, métodos de colheita, condições de processamento e armazenamento. Apresenta em sua composição uma mistura complexa de açúcares cujos principais são frutose e glicose (60 – 85%, aproximadamente), além de água (15 – 20%), aminoácidos, vitaminas, minerais, dentre outros (TURHAN et al., 2008; YANNIOTIS; SKALTSI; KARABURNIOTI, 2006).

Por se tratar de um fluido alimentício, o conhecimento das características reológicas do mel é de grande interesse aos apicultores e industriais, pois evita desperdícios de recursos financeiros, devido a um dimensionamento adequado das unidades de processamento e um melhor controle de qualidade do produto. Contudo, a determinação destas propriedades requer equipamentos de custo elevado, como reômetros rotacionais, inacessíveis a muitas empresas. Portanto, existe interesse na predição destas propriedades a partir de modelos matemáticos cujas variáveis independentes sejam de fácil medição e baixo custo.

De uma forma geral, o mel apresenta um comportamento newtoniano, ou seja, a viscosidade (η) do sistema independe da taxa de deformação aplicada e a viscosidade complexa (η^*) independe da frequência angular. Além disso, os méis apresentam comportamento viscoelástico com módulo de perda (G'') muito maior que o módulo de armazenamento (G') no cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), indicando um comportamento como líquido. Todas essas propriedades reológicas são amplamente influenciadas pela

temperatura e composição dos méis, sendo estas relações consideradas não lineares e complexas.

Os modelos de Arrhenius, Williams-Landel-Ferry (WLF), Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) e a lei da potência são utilizados na relação entre a temperatura e a viscosidade (η) de méis, sem consenso de qual deles é o mais adequado. Além disso, não existem estudos que avaliaram estes modelos na determinação da viscosidade complexa (η^*) de méis em função da temperatura.

O efeito combinado da temperatura com a concentração de sólidos solúveis totais ou da temperatura com o teor de água do mel apresenta um importante papel prático na predição de suas propriedades reológicas, dado a facilidade de determinação destas variáveis. Deste modo, regressão não linear (OROIAN, 2012; OROIAN et al., 2013) e redes neurais artificiais (RNAs) (OROIAN, 2015; RAMZI et al., 2015) têm sido utilizadas nessa perspectiva. No entanto, nesses estudos, o número de amostras e a faixa de temperatura utilizadas foram relativamente limitadas, influenciando seu âmbito de aplicação.

As RNAs são modelos computacionais inspirados no funcionamento do cérebro humano, sendo baseadas em seu mecanismo de memorização e aprendizado. Esta ferramenta pode aprender a relação entre entradas e saídas com base nos dados de treinamento, possibilitando a identificação de relações em fontes de dados limitados, incompletos, dinâmicos e não lineares.

Deste modo, dada a grande variedade de méis disponíveis no Brasil e a importância de sua caracterização reológica, o objetivo do estudo foi utilizar redes neurais artificiais e modelos de regressão linear e não linear na predição de propriedades reológicas de méis brasileiros de diferentes origens florais, os quais se apliquem a uma ampla faixa de temperatura e composição.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Mel

O mel é definido, segundo a legislação brasileira (BRASIL, 2000) e o Codex Alimentarius Commission Standards - CODEX *alimentarius* (2001), como:

produto alimentício produzido pelas abelhas melíferas, a partir do néctar das flores ou das secreções procedentes de partes vivas das plantas ou de excreções de insetos sugadores de plantas que ficam sobre partes vivas de plantas, que as abelhas recolhem, transformam, combinam com substâncias específicas próprias, armazenam e deixam maturar nos favos da colmeia (BRASIL, 2000, p. 1; CODEX *alimentarius*, 2001, p. 1).

Quando proveniente do néctar das flores, o mel é classificado como floral, sendo unifloral ou monofloral quando originado, em maior parte, de flores de uma mesma família, gênero ou espécie, e multifloral ou polifloral quando obtido a partir de diferentes origens florais. Já o mel de melato é aquele proveniente, em maior proporção, de secreções de partes vivas das plantas ou de excreções de insetos sugadores de plantas (BRASIL, 2000).

O mel é um adoçante natural de elevado valor nutricional. Possui em sua composição uma complexa mistura de açúcares, em sua maioria glicose e frutose, além de compostos associados a benefícios a saúde, tais como, minerais, aminoácidos, vitaminas (A, B, C, D, E e K) (FALLICO et al., 2004; UMESH HEBBAR; RASTOGI; SUBRAMANIAN, 2008), α -tocoferol, ácido ascórbico, compostos flavonoides e fenólicos (OROIAN, 2012; TURHAN et al., 2008). No entanto, sua composição e propriedades são dependentes de sua origem floral, espécie de abelha, condições climáticas da área de produção, métodos de colheita, processamento e armazenamento (TURHAN et al., 2008; YANNIOTIS; SKALTSI; KARABURNIOTI, 2006).

2.1.1 Produção e mercado

No Brasil, em 2013, as 900.000 colmeias de abelhas produziram 35.365 toneladas de mel, enquanto a produção mundial foi estimada em 1.663.798 toneladas. Neste contexto, o Brasil ocupou a 11^a posição no *ranking* de produção de mel natural, sendo a China a maior produtora com 466.300 toneladas, seguida da Turquia com 94.694 toneladas, Argentina com 80.000 toneladas e Ucrânia com 73.713 toneladas (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATISTICS DIVISION - FAOSTAT, 2016). Em 2014, o Brasil exportou 25.317 toneladas de mel, totalizando um valor de US\$ 98,6 milhões. Estes valores fizeram que o país atingisse a oitava posição no *ranking* mundial de países exportadores, tanto em termos de quantidade, quanto em termos de valores exportados (CUBA, 2016).

Esses dados expressam a forte influência do setor apícola brasileiro no mercado internacional. Contudo, levando em consideração sua diversidade de flora e as condições climáticas favoráveis, na maior parte do território, o potencial apícola brasileiro ainda é subaproveitado (SILVA et al., 2009). Neste sentido, a busca por maior qualidade na cadeia produtiva da apicultura deve ser galgada.

Os méis monoflorais apresentam características sensoriais peculiares que os tornam mais valorizados no mercado (RIBEIRO et al., 2014). Entretanto, sua produção e comercialização no mercado interno esbarram no baixo consumo *per capita* de mel pelos brasileiros (48 g. hab⁻¹.ano⁻¹). Entre as famílias com variação patrimonial mensal superior a R\$ 6.225, este consumo aumenta para 139 g. hab⁻¹.ano⁻¹ (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2010), o que representa, junto com as exportações, um potencial mercado consumidor para os produtores.

O subaproveitamento do potencial apícola brasileiro aliado ao baixo consumo *per capita* de mel no país demonstram a necessidade do

desenvolvimento de planos e ações no mercado que visem estratégias de *marketing* que ressaltem os benefícios do consumo de mel. Melhorias em toda cadeia produtiva também são necessárias para melhorar a produção, qualidade e preço do produto (CARRES et al., 2010; CHEUNG; GERBER, 2009; PASIN ; TERESO; BARRETO, 2012).

2.1.2 Formação

O mel é oriundo, principalmente, dos néctares das flores, os quais sofrem uma série de transformações químicas até sua formação. A abelha coletora, quando chega à colmeia, carrega na sua vesícula melífera, o néctar coletado já diluído com saliva contendo secreções, especialmente, das glândulas hipofaríngeas, que possuem enzimas (invertase, diástase, glicose-oxidase) importantes na elaboração do mel (CRANE, 1987; ODDO et al., 1999; SANCHEZ et al., 2001).

As abelhas coletoras transferem o néctar para as abelhas caseiras, que agora são responsáveis pelo curso da carga de néctar na colmeia. Estas, geralmente, manipulam o néctar nas suas peças bucais permitindo, novamente, o seu contato com as enzimas supracitadas e a redução do teor de água do material. Essas abelhas depositam sua carga em uma célula da colmeia onde parte de água presente será evaporada. Quando o teor de água atingir entre 17 a 20%, ocorrerá a operculação da célula por uma camada de cera, que irá prevenir a absorção de água pelo mel, e, deste modo, o risco de fermentação (CRANE, 1987; DONER, 1977; SEELEY, 1989).

A invertase é responsável pela hidrólise da sacarose em glicose e frutose, que permite, na temperatura dos favos de mel da colmeia (aproximadamente 30 °C), produzir uma solução mais concentrada de açúcares, visto que, esses monossacarídeos são mais solúveis que a sacarose (CRANE, 1987; UNITED STATES OF AMERICA, 1980; WHITE; MAHER, 1952). A

diástase não desempenha papel significativo na produção do mel. Já a enzima glicose-oxidase forma a partir da glicose, o ácido glicônico e o peróxido de hidrogênio. Estes compostos evitam a decomposição do mel por ação bacteriana, até que o conteúdo de água seja baixo o suficiente para prevenir esse processo (CRANE, 1987; UNITED STATES OF AMERICA, 1980).

2.1.3 Composição química e parâmetros de qualidade

O mel contém frutose e glicose (60 - 85%) como monossacarídeos predominantes, além de maltose e sacarose como os mais importantes dissacarídeos (DONER, 1977). Dentre os dissacarídeos, a sacarose representa um papel importante na qualidade do mel, em que valores superiores a 5% podem indicar a sua adulteração ou sua colheita precoce, estando em desacordo com a legislação (BRASIL, 2000).

Em relação ao teor de água, pode apresentar teores entre 10,6% (AJLOUNI; SUJIRAPINYOKUL, 2010) a 29% (JUNZHENG; CHANGYING, 1998), sendo este o fator de maior influência na manutenção de sua qualidade durante seu armazenamento (LAZARIDOU et al., 2004). A legislação brasileira estabelece um limite máximo de 20% para a umidade em méis (BRASIL, 2000).

A composição do mel influencia muitas das propriedades físico-químicas do produto, tais como, viscosidade, higroscopicidade e cristalização (LAZARIDOU et al., 2004). Sua variação depende das fontes vegetais do néctar das quais ele é proveniente (NANDA et al., 2003; SILVA; QUEIROZ; FIGUEIRÊDO, 2004) e de outros diversos fatores, tais como, a espécie da abelha (EVANGELISTA-RODRIGUES et al., 2005), o estado de maturação do mel na colheita, as condições de armazenamento e processamento (SANTOS et al., 2014; TURHAN et al., 2008; YANNIOTIS; SKALTSI; KARABURNIOTI, 2006). Além da mistura complexa de carboidratos, encontram-se no mel aminoácidos, lactonas, ácidos orgânicos, enzimas, minerais, pigmentos, cera e

grãos de pólen (FALLICO et al., 2004). Um total de 180 substâncias já foram encontradas em diferentes tipos de mel (CRANE, 1987).

Das enzimas presentes no mel, a diastase possui um importante papel na avaliação de sua qualidade, pois, por ser mais sensível ao calor que a invertase, a sua atividade é utilizada como indicativo de superaquecimento de méis, sendo seu limite no mínimo igual a 8 na escala de Göthe. No caso dos méis com baixa atividade enzimática, sempre que o conteúdo de hidroximetilfurfural não exceda a 15 mg/kg, o valor limite de atividade diastásica é igual a 3 na escala de Göthe (BRASIL, 2000).

Esse superaquecimento é prejudicial à qualidade do mel, pois causa a degradação de compostos antioxidantes (NAGAI et al., 2001), e resulta na formação do hidroximetilfurfural (HMF), o qual o baixo teor é indicativo do frescor do produto (NAYIK; DAR; NANDA, 2015; TURHAN et al., 2008). O limite estabelecido para o HMF pela legislação brasileira é de 60 mg/kg (BRASIL, 2000), enquanto o *CODEX alimentarius* (2001) estabelece 80 mg/kg para méis de regiões tropicais. A presença de açúcares simples e alguns ácidos em méis favorecem a produção dessa substância (FALLICO et al., 2004), assim como as condições de processamento e estocagem (TURHAN et al., 2008).

O tratamento térmico convencional utilizado em méis consiste de um pré-aquecimento a 40 °C para a redução de sua viscosidade, facilitando seu escoamento e prevenindo o processo de cristalização, além do aquecimento indireto a 60 – 65 °C por 25 - 30 minutos em trocador de calor tubular para destruição de leveduras que podem estar presentes (BATH; SINGH, 1999; SUBRAMANIAN; UMESH HEBBAR; RASTOGI, 2007; TOSI et al., 2004).

O processo de cristalização ocorre espontaneamente, pois à temperatura ambiente, o mel é uma solução supersaturada de glicose, sendo esta convertida em glicose mono-hidratada. Essa cristalização é indesejada, pois altera sua textura, tornando-o menos atraente para o consumidor. Além disso, causa um

aumento do teor de água da fase líquida, permitindo que as células de levedura, naturalmente presentes, se multipliquem e causem a fermentação do produto (DONER, 1977). Em condições controladas de temperatura e agitação, a cristalização é utilizada para a produção de mel cremoso, que apresenta características sensoriais desejadas pela formação de pequenos cristais de açúcares (KARASU et al., 2015).

A viscosidade é considerada uma das propriedades mais importantes do mel, pois está relacionada ao manuseio, envase e processamento adequados, vida de prateleira e aceitação por parte dos consumidores (OROIAN, 2013; YANNIOTIS; SKALTSI; KARABURNIOTI, 2006). Esta propriedade é influenciada, sobretudo pela composição e temperatura (ABU-JDAYIL et al., 2002).

Estes e outros parâmetros, como açúcares redutores, cinzas e acidez, preconizados pela legislação brasileira (BRASIL, 2000) e internacional (CODEX *alimentarius*, 2001), são muito importantes na classificação, determinação da qualidade e aceitabilidade do mel, havendo, portanto, muitos estudos dedicados a analisar tais indicadores de qualidade dos produtos (BOUSSAID et al., 2015; CIAPPINI et al., 2013; COSTA et al., 2013; GÓMEZ-DÍAZ; NAVAZA; QUINTÁNS-RIVEIRO, 2012; KOWALSKI, 2013; NAYIK; DAR; NANDA, 2015; NAYIK; NANDA, 2015; PONTARA et al., 2012).

2.2 Comportamento reológico de alimentos

Reologia é a ciência relacionada com as características do escoamento ou da deformação de líquidos ou materiais semi-sólidos sobre a aplicação de uma força (STEFFE, 1996).

Os dados reológicos são amplamente utilizados no controle de qualidade, na determinação da funcionalidade de ingredientes, no desenvolvimento de produtos, em testes de vida de prateleira, em correlações

com medidas sensoriais e na obtenção de parâmetros de engenharia requeridos no processamento, avaliação de desempenho, dimensionamento e seleção de equipamentos tais como bombas, agitadores e trocadores de calor, evitando, assim, desperdícios de recursos econômicos (FALGUERA et al., 2010; STEFFE, 1996; YANNIOTIS; SKALTSI; KARABURNIOTI, 2006).

Dentre as análises reológicas, destaca-se na área de alimentos os testes de cisalhamento no estado estacionário e os de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA).

2.2.1 Cisalhamento no estado estacionário

A partir dos diagramas de cisalhamento (curvas de escoamento) em que se determina o comportamento do fluido diante da relação entre a tensão de cisalhamento (σ) versus a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), podemos classificar o seu tipo de escoamento (RAO, 2007).

Existem os fluidos denominados newtonianos, quando a viscosidade (η) do material independe da taxa de deformação aplicada e os não newtonianos, cuja viscosidade depende da taxa de deformação (STEFFE, 1996). A viscosidade para fluidos não newtonianos perde seu sentido caso não seja definido o valor da taxa de deformação aplicada. Nestes casos, o coeficiente é denominado como viscosidade aparente (η_{ap}) a uma taxa de deformação especificada (RAO, 2007; STEFFE, 1996).

Uma relação geral para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos é o modelo Herschel-Bulkley (Equação 1).

$$\sigma = \sigma_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

em que σ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}), σ_0 é tensão necessária para se iniciar o escoamento (tensão inicial) (Pa), k é o

índice de consistência ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) e n é o índice de comportamento ao escoamento (adimensional).

A Tabela 1 mostra algumas equações constitutivas de modelos reológicos utilizados em alimentos.

Tabela 1 - Faixa de valores dos coeficientes do modelo Herschel-Bulkley para Fluidos Newtonianos, Lei da Potência e Plástico de Bingham.

Modelo	K	n	σ_0
Herschel-Bulkley	>0	$0 < n < \infty$	>0
Newtoniano	>0	1	0
Pseudoplástico	>0	$0 < n < 1$	0
Dilatante	>0	$1 < n < \infty$	0
Plástico de Bingham	>0	1	>0

σ_0 : tensão inicial (Pa); k é o índice de consistência ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$); n é o índice de comportamento ao escoamento (adimensional).

Fonte: Steffe (1996).

Os fluidos apresentam comportamento pseudoplástico quando a viscosidade aparente do material diminui com o aumento da taxa de deformação, e dilatante quando apresentam comportamento oposto, ou seja, a viscosidade aparente do material aumenta com o aumento da taxa de deformação (STEFFE, 1996). Como exemplos de alimentos pseudoplásticos temos sorvetes (ROSSA; BURIN; BORDIGNON-LUIZ, 2012; TOKER et al., 2013), maionese (GOSHAWK et al., 2012), sucos concentrados (FALGUERA et al., 2010), dentre outros. E como exemplo de dilatantes, temos as dispersões de amido parcialmente gelatinizado (CRAWFORD et al., 2013; RAO, 2007).

Os fluidos denominados plásticos de Bingham são aqueles cujo comportamento é semelhante ao fluido newtoniano, mas com tensão inicial, assim, o fluido apresenta alta resistência ao escoamento, a baixas tensões de cisalhamento aplicadas, inferiores à tensão inicial, até que se alcance uma tensão

de cisalhamento crítica ou tensão de fluência, ocorrendo uma desestruturação e o fluido começa a escoar (MØLLER; MEWIS; BONN, 2006; RAO, 2007). No momento em que se alcança a tensão crítica, a taxa de deformação é proporcional à tensão de cisalhamento e o fluido passa a ter um comportamento do tipo newtoniano. Alguns molhos de tomate são exemplos de alimentos com este comportamento (STEFFE, 1996).

A existência desta tensão inicial de escoamento tem sido atribuída à ação de forças atrativas entre partículas ou moléculas (por exemplo, ligações polares ou forças de Van der Waals) que em estado de repouso formam uma estrutura tridimensional com suficiente rigidez para suportar qualquer tensão menor que a tensão de fluência (MØLLER; MEWIS; BONN, 2006). Alguns alimentos, como exemplo o catchup, apresentam tensão inicial, e em valores de tensão superiores a ela se comportam como materiais pseudoplásticos (JUSZCZAK; OCZADŁY; GAŁKOWSKA, 2013).

2.2.2 Cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA)

O cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), também denominado experimento reológico dinâmico, pode ser utilizado para determinar as propriedades viscoelásticas dos alimentos (RAO, 2007).

Na natureza, existem materiais ditos como sólidos elásticos. Estes se deformam elasticamente, isto é, obedecem à Lei de Hooke (Equação 2), quando submetidos a uma perturbação mecânica.

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (2)$$

em que σ é a tensão de cisalhamento (Pa), G é módulo de cisalhamento (Pa) e γ é deformação (adimensional). Neste caso, ao se cessar a perturbação, a energia empregada na deformação é armazenada e subseqüentemente recuperada

pelo sistema, e o material retorna a seu formato original (RAO, 2007; STEFFE, 1996).

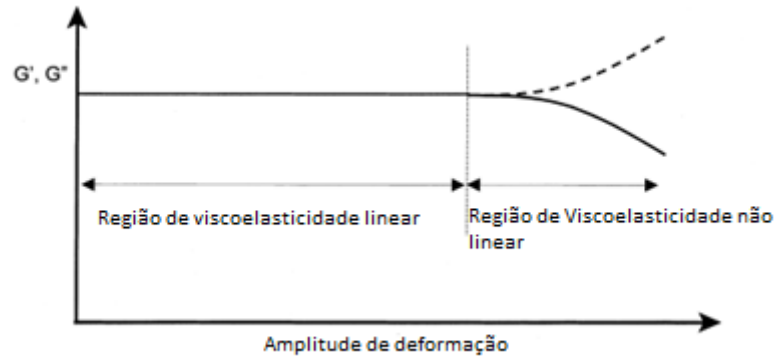
Por outro lado, existem os ditos líquidos newtonianos (viscosos) que obedecem a lei de Newton (Tabela 1). Neste caso, a energia empregada na deformação é totalmente dissipada pelo sistema. Deste modo, o material mantém sua configuração após a perturbação (RAO, 2007; STEFFE, 1996).

Materiais viscoelásticos, como muitos alimentos, apresentam simultaneamente um comportamento como líquido (viscoso) e como sólido (elástico), ou seja, esses materiais apresentam comportamento intermediário aos extremos supracitados.

Na determinação das propriedades viscoelásticas de alimentos, algumas considerações são feitas no desenvolvimento das equações que descrevem o teste dinâmico oscilatório, são elas: a deformação é a mesma em todos os pontos na amostra, a inércia da amostra pode ser negligenciada e o material comporta-se como uma substância viscoelástica linear (GUNASEKARAN; AK, 2000; STEFFE, 1996).

Na região de viscoelasticidade linear (Figura 1), a deformação (ou tensão) utilizada nos testes COPA é muito pequena, na ordem de 3 a 5%. Isso garante que a resposta do material está na faixa linear, cuja tensão é proporcional à deformação aplicada. Deste modo, as propriedades reológicas medidas, nesta faixa, independem da deformação ou tensão aplicada, sendo somente dependentes do tempo, frequência ou temperatura do teste, refletindo, portanto, alterações estruturais no material em estudo (GUNASEKARAN; AK, 2000; SOVILJ; MILANOVIC; PETROVIC, 2013).

Figura 1 - Ilustração esquemática de um teste de varredura de deformação utilizado na determinação da região de viscoelasticidade linear. A amplitude da deformação aumenta, a uma frequência selecionada, até o módulo de armazenamento (G') e perda (G'') cessarem de ser interdependentes da tensão aplicada.



Fonte: Gunasekaran e Ak (2000).

A resposta da tensão de um material viscoelástico linear para uma deformação senoidal é dada pela Equação 3.

$$\sigma_0 = \gamma_0 G' \sin(\omega t) + \gamma_0 G'' \cos(\omega t) \quad (3)$$

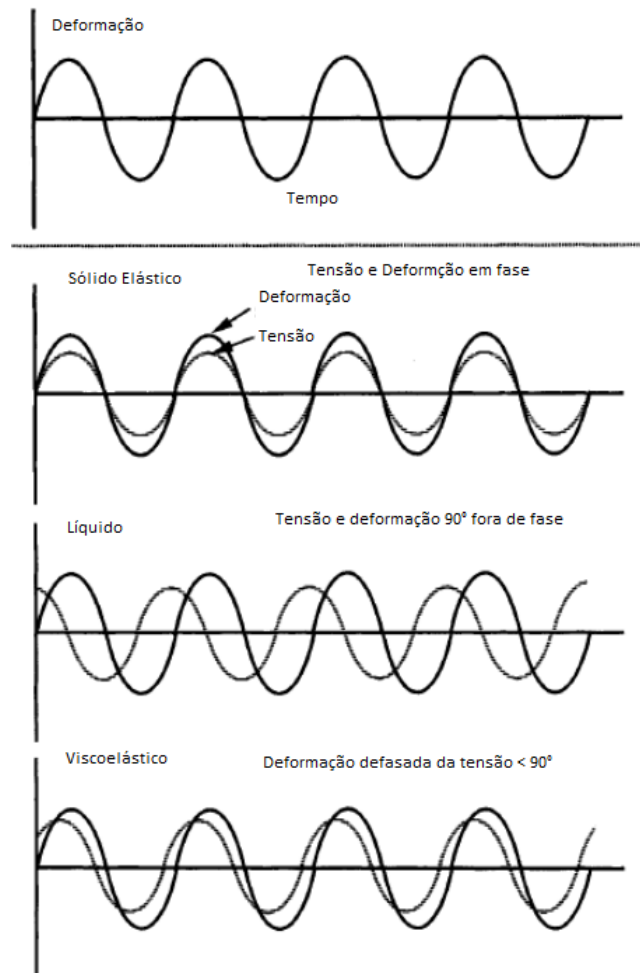
Em que G' é o módulo de armazenamento (ou elástico) e G'' é o módulo de perda (ou viscoso), ambos com função da frequência de oscilação (ω). G' é a medida da energia armazenada e subsequentemente liberada, por ciclo de deformação por unidade de volume. Esta propriedade se relaciona a alterações estruturais de natureza elástica no material. G'' é a medida da energia dissipada como calor, por ciclo de deformação por unidade de volume. Esta, por sua vez, se relaciona a alterações estruturais de natureza viscosa no material (GUNASEKARAN; AK, 2000; STEFFE, 1996).

Outra propriedade dinâmico oscilatória amplamente empregada é a tangente de perda (Equação 4), que representa a relação dos componentes viscosos e elásticos no comportamento viscoelástico (GUNASEKARAN; AK, 2000; RAO, 2007; STEFFE, 1996).

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (4)$$

O ângulo δ pode variar de 0° a 90° (Figura 2). Se igual a 0° , a tensão e a deformação estão em fase e trata-se de um material puramente elástico. Assim, G'' é igual a 0, pois não existe dissipação de energia. Por outro lado, se igual a 90° , a tensão e a deformação estão 90° fora de fase e trata-se de um material puramente viscoso. Neste caso, G' é igual a 0, pois o material não armazena energia. No caso de materiais viscoelástico, δ situa-se entre 0 e 90° .

Figura 2 - Tensão versus resposta da deformação de um sólido elástico perfeito, um líquido newtoniano e um líquido viscoelástico em um teste dinâmico.



Fonte: Rao (2007).

O módulo complexo (Equação 5) e a viscosidade complexa (Equação 6) completam a gama de propriedades viscoelásticas importantes na análise de alimentos.

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (5)$$

$$\eta^* = \left(G'' / \omega \right) \quad (6)$$

2.2.2.1 Tipos de testes reológicos dinâmicos

As principais razões que tornam as medidas de COPA úteis e amplamente empregadas são: 1) trata-se de uma técnica não destrutiva que não causa dano estrutural à amostra, o que permite relacionarmos os parâmetros reológicos dinâmicos com sua estrutura molecular, permitindo a determinação de fenômenos relacionados ao movimento molecular das substâncias, tais como fusão e temperatura de transição vítrea (GUNASEKARAN; AK, 2000; WILDMOSER; SCHEIWILLER; WINDHAB, 2004). 2) Geralmente, são testes mais rápidos de ser realizados, a região de viscoelasticidade linear pode ser determinada facilmente, os dois parâmetros G' e G'' são medidos simultaneamente e a partir deles é possível determinar todos os outros parâmetros reológicos dinâmicos, além da possibilidade de utilizar a técnica de superposição tempo-temperatura que expande a região de frequência para faixas experimentalmente inacessíveis (GUNASEKARAN; AK, 2000; RAO, 2007).

Uma vez que a região de viscoelasticidade linear tenha sido determinada por meio de uma varredura de deformação (Figura 1), três testes reológicos dinâmicos podem ser realizados para se determinar propriedades viscoelásticas de alimentos. São eles: varredura de frequência, varredura de temperatura e varredura de tempo.

A varredura de frequência mostra como o comportamento elástico e viscoso do material muda com a taxa de aplicação da deformação (ou tensão). Neste teste, a frequência varia enquanto a deformação (ou tensão) e a temperatura são mantidas constantes, logo G' e G'' são determinados em função da frequência (RAO, 2007; STEFFE, 1996).

A determinação de géis verdadeiros e géis fracos são um exemplo de aplicação deste teste. Os géis verdadeiros são aqueles que, durante a varredura, o G' praticamente não depende da frequência, evidenciando o estado como sólido do material, enquanto os géis fracos apresentam elevada dependência do G' com a frequência (DERKACH et al., 2015). Além disso, são utilizados na determinação de soluções concentradas e diluídas. Soluções diluídas apresentam um comportamento como líquido. Neste caso, ao longo de toda a faixa de frequência estudada G'' é fortemente dependente da frequência e maior que G' , mostrando a predominância de alterações de natureza viscosa (TAHSIN et al., 2014). Em contrapartida, uma solução concentrada apresenta a predominância do comportamento viscoso ($G'' > G'$), em pequenos valores de frequência, devido ao tempo suficiente para ocorrência e interrupção do emaranhamento das partículas durante o período de oscilação. À medida que a frequência aumenta, ocorre o cruzamento dos módulos e G' passa a ser maior que G'' , pois o tempo se torna insuficiente para o rompimento do emaranhamento e a dispersão se comporta como uma rede com ligações cruzadas (MORAES et al., 2011).

Na varredura de temperatura, os módulos dinâmicos são então obtidos em função da temperatura, fixando-se a frequência e a amplitude de deformação (ou tensão). Tal teste é bastante útil no estudo de situações que envolvem mudanças no comportamento reológico induzidas por temperatura (RAO, 2007; STEFFE, 1996). Como exemplos destes fenômenos, temos, a fusão de cristais de gelo com o aquecimento de sorvetes (WILDMOSER; SCHEIWILLER; WINDHAB, 2004), a formação de gel com o resfriamento de dispersões de gelatina aquecidas (CHIOU et al., 2006; PANG et al., 2014a, 2014b) e gelatinização de amido com o aquecimento de purés infantis a base de vegetais (ALVAREZ; CANET, 2013).

Na varredura de tempo, a amplitude de deformação (ou tensão), a temperatura e a frequência são mantidas constantes, enquanto G' e G'' são

determinados em função do tempo (RAO, 2007; STEFFE, 1996). Este tipo de teste, também chamado de teste de cura, é extensamente utilizado no estudo do desenvolvimento da estrutura durante a maturação de géis (DERKACH et al., 2015; PANG et al., 2014a, 2014b).

2.2.3 Reologia de méis

As propriedades reológicas do mel possuem importância prática para apicultores e indústrias, pois sua determinação permite manuseio, envase e processamento adequados (ABU-JDAYIL et al., 2002). Além de possibilitar a avaliação de desempenho, dimensionamento e seleção de equipamentos, tais como bombas, agitadores, filtros, centrífugas e trocadores de calor (STEFFE, 1996; YANNIOTIS; SKALTSI; KARABURNIOTI, 2006).

O mel é geralmente classificado como um fluido newtoniano (ABU-JDAYIL et al., 2002; DOBRE et al., 2012; MORA-ESCOBEDO et al., 2006; MOSSEL et al., 2000; OROIAN et al., 2013; SANTOS et al., 2014; SAXENA; PANICKER; GAUTAM, 2014; TAHSIN et al., 2014), pois sua viscosidade independe da taxa de deformação ao qual é submetido. Entretanto, devido à presença de cristais de açúcares, proteínas e outros coloides, em alguns estudos, o mel apresentou comportamento não newtoniano pseudoplástico (CHEN et al., 2009; KARASU et al., 2015; SMANALIEVA; SENGE, 2009; WITCZAK; JUSZCZAK; GAŁKOWSKA, 2011), havendo uma redução da viscosidade com o aumento da taxa de deformação em função do rompimento da estrutura interna do material devido à tensão de cisalhamento.

A viscosidade de méis apresenta forte dependência da temperatura, teor de água, concentração de sólidos solúveis e composição de açúcares. Oroian et al. (2013) avaliaram o efeito combinado da temperatura (T) (°C) e concentração de sólidos solúveis (C) (°BRIX), por meio de regressão não linear, em seis tipos de méis produzidos na Espanha. A seguinte equação foi proposta para avaliar a

viscosidade (η) (Pa.s) de méis espanhóis: $\eta = 1,9.10^{17} \exp(0,134C + 8818,5/T)$, cujo coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,8221. Oroian (2012) avaliou, também por meio de regressão não linear, o efeito combinado da temperatura (T) ($^{\circ}\text{C}$) e do teor de água (M) (g/100g) na viscosidade (η) (Pa.s) de 18 méis produzidos na Romênia e obteve a seguinte equação: $\eta = 2,56110^6 \exp(-0,508M - 0,130.T)$, cujo coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,951. No mesmo trabalho, os autores avaliaram o efeito da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), frutose (g/100 g), glicose (g/100 g), sacarose (g/100 g), total de açúcares (g/100 g), substâncias que não eram açúcares (g/100 g), teor de água (g/100 g) na viscosidade dos méis, por meio de regressão linear múltipla e equação polinomial de 3ª ordem. O valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido foi igual a 0,9844.

O modelo de Arrhenius (Equação 7) é amplamente empregado para avaliar a influência da temperatura na viscosidade do mel.

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (7)$$

Em que, η é a viscosidade (Pa.s), η_0 é a constante do material (Pa.s), E_a é a energia de ativação do escoamento (J/mol), R é a constante dos gases (J/mol.K) e T é a temperatura absoluta (K).

Santos et al. (2014) utilizaram o modelo de Arrhenius para avaliar o efeito da temperatura na viscosidade de 5 variedades de méis brasileiros provenientes de plantas da caatinga. Os modelos apresentaram elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 0,9757$). A energia de ativação variou entre 51,97 kJ/mol a 62,97 kJ/mol. Estes valores são um pouco inferiores daqueles encontrados por outros autores. Nayik, Dar e Nanda (2015), no estudo de 37 méis da Índia, encontraram valores de energia de ativação entre 77,18 kJ/mol a

85,59 kJ/mol, cujos modelos apresentaram coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,99. Estes valores de energia de ativação foram similares aos relatados na literatura para méis de diferentes países: Espanha (GÓMEZ-DÍAZ; NAVAZA; QUINTÁNS-RIVEIRO, 2009; OROIAN et al., 2013), Grécia (LAZARIDOU et al., 2004; YANNIOTIS; SKALTSI; KARABURNIOTI, 2006), Polônia (JUSZCZAK; FORTUNA, 2006), Índia (SAXENA; PANICKER; GAUTAM, 2014) e Austrália (SOPADE et al., 2002). Nestes estudos, geralmente, a energia de ativação é maior em méis com menor teor de umidade, indicando que a viscosidade é mais sensível a mudanças de temperatura em menores teores de umidade.

Outros modelos como Williams-Landel-Ferry (WLF) (Equação 8), Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (Equação 9) e lei da potência (Equação 10) mostram ser igualmente úteis na avaliação da relação da viscosidade com a temperatura em méis (GÓMEZ-DÍAZ; NAVAZA; QUINTÁNS-RIVEIRO, 2009; JUSZCZAK; FORTUNA, 2006; OROIAN, 2012; OROIAN et al., 2013; RECONDO; ELIZALDE; BUERA, 2006).

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_G}\right) = \frac{C_1 \cdot (T - T_G)}{C_2 + (T - T_G)} \quad (8)$$

Em que, η é a viscosidade (Pa.s), η_G é a viscosidade vítrea (Pa.s), T é a temperatura absoluta (K), T_G é a temperatura de transição vítrea (K), C_1 , C_2 são constantes universais (normalmente, $C_1 = -40,16$, $C_2 = 51,60$).

$$\eta = \eta_\infty \cdot \exp\left[\frac{B}{T - T_0}\right] \quad (9)$$

Em que, η_∞ é a viscosidade (Pa.s) na $T = \infty$ e T_0 é a temperatura em que o tempo de relaxamento relevante para o deslocamento molecular se torna

infinito. O valor T_0 foi fixado em 184 K, sendo estimado por Parker e Ring (1995) para soluções de açúcar em meio aquoso com concentrações similares, e B será estimado por meio de regressão não linear.

$$\eta = k.(T - T_G)^m \quad (10)$$

Em que, η é a viscosidade (Pa.s), T_G é a temperatura de transição vítrea (K) e k e m são constantes determinadas por meio de regressão não linear.

Os parâmetros obtidos por testes dinâmicos oscilatórios são muito sensíveis na determinação de alterações físicas e químicas dos materiais (OROIAN et al., 2013). Nos testes de varredura de frequência, o parâmetro G'' (módulo viscoso) do mel geralmente apresenta uma relação estreitamente linear com a frequência e sua magnitude é muito maior que aquela do G' (módulo elástico). Isso é característico de comportamento como líquido de materiais, categorizados como fluidos viscosos (AHMED et al., 2007; CHEN et al., 2009; DOBRE et al., 2012; OH; YOO, 2011; TAHSIN et al., 2014). Nos testes de varredura de temperatura, é possível determinar alterações estruturais por: dissolução de cristais de frutose e glicose, com formação de picos nos gráficos de tangente de fase ($\tan\delta = G''/G'$); transição fluido-gel quando $\tan\delta$ é igual a um (SMANALIEVA; SENGE, 2009); flutuações de temperatura, pela histerese entre as curvas de aquecimento e de resfriamento (CHEN et al., 2009; KARASU et al., 2015).

Assim como a viscosidade, essas propriedades reológicas também são altamente sensíveis à temperatura e à composição de méis. Nayik, Dar e Nanda (2015) utilizaram o modelo de Arrhenius na avaliação da influência da temperatura no módulo de perda (G'') de méis provenientes da Índia. A energia de ativação dos modelos ($R^2 > 0,99$) variou entre 77,80 (kJ/mol) a 86,88 (kJ/mol). Lazaridou et al. (2004) obtiveram uma equação de predição do módulo

de perda (G'') em função do teor de água (X_w). Um modelo exponencial foi ajustado aos dados experimentais, sendo a equação obtida igual a $G'' = 2.10^6 \exp(-0,5547 \cdot X_w)$, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,72.

Nenhum trabalho na literatura avaliou o efeito combinado da temperatura e concentração nos parâmetros dinâmicos oscilatórios de méis por meio de regressão não linear. Além de não haver trabalhos que avaliem outros modelos como Williams-Landel-Ferry (WLF) (Equação 8), Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (Equação 9) e a lei da potência na avaliação do efeito da temperatura nestas propriedades.

2.3 Redes neurais artificiais

Redes Neurais Artificiais (RNAs) são modelos computacionais inspirados no funcionamento do cérebro humano, sendo baseados em seu mecanismo de memorização e aprendizado (AGHBASHLO et al., 2012; MOHANRAJ; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2012).

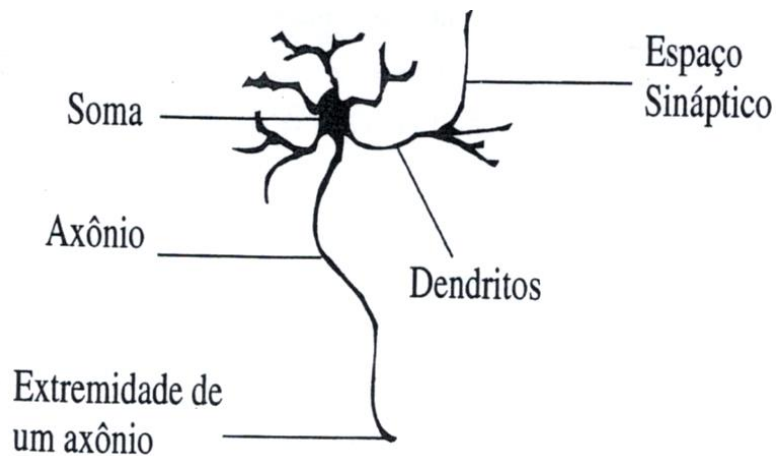
O cérebro humano é composto de bilhões de neurônios altamente interligados que, juntos, formam um sistema complexo denominado rede neural. Cada neurônio é uma simples unidade de microprocessamento que recebe e combina os sinais de muitos outros neurônios constituintes da rede neural (BAUGHMAN; LIU, 1995; SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

Os neurônios biológicos são constituídos por três seções principais: os dendritos, o corpo da célula e o axônio (Figura 3). Nos neurônios, a comunicação é realizada por meio de sinais ou impulsos nervosos, oriundos de outros neurônios, que são recebidos pelos dendritos e, quando a soma dos impulsos ultrapassa o limiar de excitação da célula, ocorre a ativação do neurônio, sendo este disparado, produzindo um sinal-resposta no corpo celular, o qual percorre o axônio da célula até os dendritos dos próximos neurônios

(BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000; SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

Este contato entre a terminação do axônio de uma célula com o dendrito de outro neurônio é conhecido como *sinapse*. Estas funcionam como válvulas capazes de controlar a transmissão dos impulsos entre os nodos da rede neural, pela conversão de sinais elétricos pré-sinápticos em sinal químico e então novamente em sinal elétrico pós-sináptico. A contribuição de todos os nodos pré-sinápticos na polarização do neurônio pós-sináptico irá determinar a geração ou não de um impulso nervoso, possibilitando a maioria das funções realizadas pelo cérebro, como a memorização e o aprendizado (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000; HAYKIN, 2001).

Figura 3 - Esquema de um neurônio biológico.



Fonte: Braga, Carvalho e Ludemir (2000).

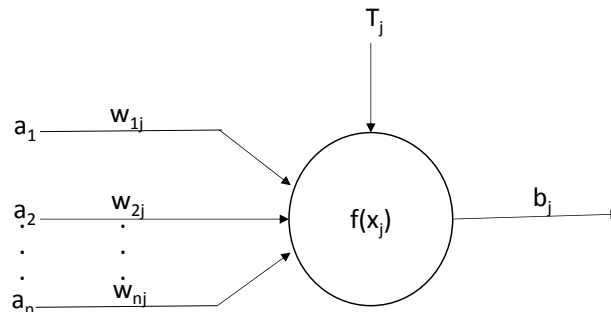
As RNAs são baseadas na estrutura individual dos nodos, na topologia de suas conexões e no comportamento conjunto e dinâmico destes nodos naturais a estímulos externos. Estas podem ser operadas como um modelo de caixa preta, o qual não requer informações detalhadas sobre o sistema ou

equipamento em questão. Esta ferramenta pode aprender a relação entre entradas e saídas com base nos dados de treinamento, sendo, portanto, amplamente utilizada para modelagem, previsão e classificação, por possibilitar a identificação de relações presentes em fontes de dados limitados, incompletos, com ruídos, dinâmicos e não lineares. Assim, a habilidade da RNA de aprender e generalizar o comportamento de qualquer processo complexo e não linear a torna uma poderosa ferramenta de modelagem (AGHBASHLO et al., 2012; MOHANRAJ; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2012; YOUSSEFI; EMAM-DJOMEH; MOUSAVI, 2009).

2.3.1 Neurônio artificial

Os neurônios artificiais (Figura 4) são elementos de processamento interconectados que constitui as RNAs.

Figura 4 - A anatomia do j -ésimo neurônio que transfere a entrada a_i para a j -ésima saída b_j através de um peso w_{ij} e uma função de transferência $f(x_j)$. T_j é o limiar de ativação para o neurônio j .



Fonte: Baughman e Liu (1995).

Os valores de entrada a_i ($i=1$ até n) são os sinais ou medidas advindas do meio externo e que representam os valores assumidos pelas variáveis de uma determinada aplicação.

Cada entrada é multiplicada por um peso de conexão (w_{ij}), cujos valores podem ser positivos ou negativos, caso as sinapses sejam excitatórias ou inibitórias respectivamente. Isso permitirá quantificar as suas relevâncias em relação à funcionalidade do respectivo neurônio (BAUGHMAN; LIU, 1995; BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000; SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

A função soma ou combinador linear (Σ) soma os sinais de entrada, ponderados pelas respectivas sinapses do neurônio, a fim de produzir um valor de potencial ativação (x_j , Equação 11) que constitui da diferença do valor produzido entre o combinador linear e o limiar de ativação (T_j). O limiar de ativação especifica qual será o patamar apropriado para que o potencial de ativação possa gerar um valor de disparo em direção a saída do neurônio (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000; HAYKIN, 2001; SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

$$x_j = \sum_{i=1}^n (w_{ij} \cdot a_i) - T_j \quad (11)$$

A diferença entre o valor produzido na função soma e o limiar de ativação é transformada por meio de uma função de transferência ($f(x_j)$ – Equação 12) ou ativação (composta de equações algébricas) para gerar uma saída final (b_j) (BAUGHMAN; LIU, 1995; MOHANRAJ; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2012).

$$f(x_j) = f\left(\sum_{i=1}^n (w_{ij} \cdot a_i) - T_j\right) \quad (12)$$

As funções de ativação podem ser divididas em dois grupos principais, isto é, funções parcialmente diferenciáveis e funções totalmente diferenciáveis, considerando-se para tal todo o domínio das mesmas. Várias são as funções de ativação existentes, as mais comumente usadas em redes neurais são as apresentadas na Tabela 2 (BAUGHMAN; LIU, 1995; KHANLARI et al., 2012).

A função sigmoide é uma função estritamente crescente e derivável. Essa assume um intervalo contínuo de valores entre 0 (para pequenos valores de entrada) e 1 (para grandes valores de entrada). Esta permanece finita mesmo com valores de x próximos ao $\pm \infty$, o que recorre em uma maior eficiência no treinamento das redes (BAUGHMAN; LIU, 1995; HAYKIN, 2001).

Algumas vezes é desejável que a função de ativação se estenda de -1 a 1, como no caso da tangente hiperbólica, assumindo uma forma antissimétrica em relação à origem, o que traz benefícios analíticos (HAYKIN, 2001; KHANLARI et al., 2012).

Tabela 2 - Função de ativação: Tipos, equações e valores-limite.

Função	Equação	Valores-limite
Sigmoide	$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$	0 (para $x = -\infty$) e 1 (para $x = +\infty$)
Tangente hiperbólica	$f(x) = \frac{1 - e^{-x}}{1 + e^{-x}}$	-1 e 1
Gaussiana	$f(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$	0 e 1

Fonte: Baughman e Liu (1995).

A função gaussiana apresenta grandes vantagens para certos tipos de redes neurais, como as usadas em problemas de classificação. Sua máxima resposta é 1 quando x é igual a 0 e sua resposta decresce até 0 quando x se aproxima de $\pm \infty$ (BAUGHMAN; LIU, 1995).

2.3.2 Principais Arquiteturas de RNAS

A topologia de uma rede neural refere-se a como os neurônios desta rede estão interconectados. Enquanto a arquitetura define a forma como os seus diversos neurônios estão arranjados, uns em relação aos outros (BAUGHMAN; LIU, 1995; SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000), o planejamento da arquitetura e a definição da topologia irão refletir o tipo de problema que se deseja solucionar com a rede (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000).

Basicamente, uma rede neural artificial pode ser dividida em três partes, denominadas de camada de entrada, camadas ocultas e camada de saída (KHANLARI et al., 2012).

Segundo Silva, Spatti e Flauzino (2000), a camada de entrada recebe as informações (dados) provenientes do meio externo, especificado anteriormente como valores de entrada. A normalização destas entradas reflete as faixas de variações dinâmicas produzidas pelas funções de ativação. As camadas ocultas ou invisíveis possuem os neurônios que irão extrair as características relacionadas ao processo ou sistema em análise. Já a camada de saída produz e apresenta os resultados finais da rede, os quais são resultantes dos processamentos realizados pelos neurônios das camadas anteriores.

As principais arquiteturas de redes neurais artificiais, considerando a disposição e interconexão dos seus neurônios, além da constituição de suas camadas, podem ser divididas em: rede *feedforward* (alimentação à frente) de camada simples, rede *feedforward* de camadas múltiplas e redes recorrentes (HAYKIN, 2001).

A rede *feedforward* de camada simples é a forma mais básica de uma rede neural, em que temos uma camada de entrada que se projeta sobre uma camada de saída de neurônios. Estas conseguem resolver, apenas, problemas linearmente separáveis (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000).

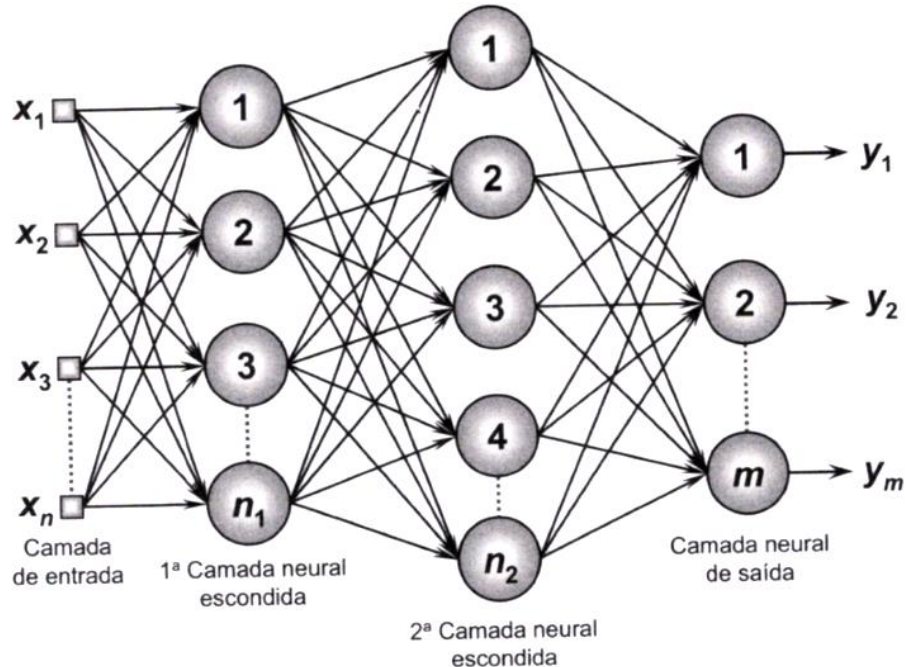
Na Figura 5, temos um exemplo de uma rede *feedforward* de múltiplas camadas, tipicamente utilizada na resolução de vários problemas complexos, tais como aqueles relacionados à aproximação de funções, classificação de padrões, identificação de sistemas, robótica e controle de processos (RAI; MAJUMDAR; DASGUPTA, 2005).

Neste caso, ao contrário das redes de camada simples, há uma ou mais camadas ocultas presentes. A determinação do número de camadas escondidas e o número de neurônios que as constituem dependem, sobretudo, do tipo e da complexidade do problema a ser solucionado pela rede, assim como da quantidade e da qualidade dos dados disponíveis a respeito do problema (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

Entre os principais tipos de rede com este tipo de arquitetura se encontra o *Perceptron* multicamadas (*Multilayer Perceptron* – MLP), sendo tais redes as mais utilizadas na predição de parâmetros reológicos em produtos alimentícios (HERRMANN et al., 2013; RAI; MAJUMDAR; DASGUPTA, 2005; RAZMI-RAD et al., 2007).

Por se tratarem de redes *feedforward*, estas são estritamente alimentadas adiante, ou seja, a saída de um neurônio na i -ésima camada da rede não pode ser a entrada de neurônios anteriores ou iguais a i (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000; HAYKIN, 2001).

Figura 5 - Exemplo de uma rede *feedforward* de camadas múltiplas.



Fonte: Silva, Spatti e Flauzino (2000).

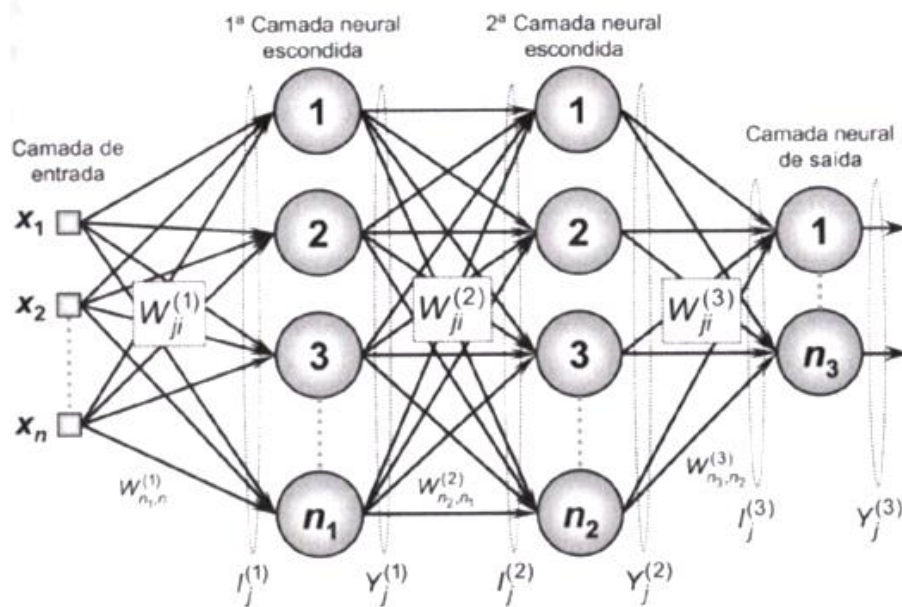
No caso de redes recorrentes, existe ao menos um laço de realimentação na rede, ou seja, as saídas dos neurônios da última camada são realimentadas como sinais de entrada para outros neurônios de camadas anteriores. Estas são utilizadas no processamento dinâmico de informações, como em sistemas variantes em relação ao tempo (HAYKIN, 2001; SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

2.3.3 Algoritmo *Backpropagation*

O algoritmo *backpropagation* (BPA) é a regra de aprendizado mais utilizada em RNAs (Figura 6), sendo baseada no aprendizado pela correção do erro (BAUGHMAN; LIU, 1995; KHANLARI et al., 2012; RAI; MAJUMDAR; DASGUPTA, 2005). BPA recalcula os pesos sinápticos pela propagação do erro

a partir da camada de saída em direção às camadas anteriores, ou seja, camadas ocultas e camadas de entrada respectivamente. Os valores de saída da rede são comparados aos valores de saída desejados, sendo o erro calculado. Este erro é então propagado de volta para o ajuste dos pesos sinápticos, de tal maneira, que o erro diminua a cada iteração e o modelo de RNA aproxime-se do valor de saída desejado (KHANLARI et al., 2012; MOHANRAJ; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2012).

Figura 6 - Ilustração das duas fases de treinamento da rede MLP.



Fonte: Silva, Spatti e Flauzino (2000).

Segundo Silva, Spatti e Flauzino (2000), um elemento *back propagation*, representado na Figura 6, transfere suas entradas, como apresentado na equação 13:

$$Y_j^{(L)} = f\left(\sum_{i=0}^n W_{ji}^{(L)} \cdot x_i^{(L-1)}\right) = f(I_j^{(L)}) \quad (13)$$

Em que $Y_j^{(L)}$ é a saída corrente do j-ésimo neurônio em relação à camada L, $W_{ji}^{(L)}$ é o peso na junção da conexão entre o i-ésimo neurônio na camada (L-1) e o j-ésimo neurônio na camada L, $I_j^{(L)}$ é a soma ponderada das entradas do j-ésimo neurônio na camada L e f é uma função contínua e diferenciável em todo o seu domínio, como por exemplo, uma sigmoide ou uma tangente hiperbólica.

O objetivo do processo de aprendizagem é minimizar o erro global E do sistema pela modificação dos pesos. Dado o atual conjunto de pesos $W_{ji}^{(L)}$, é necessário determinar como alterá-los, a fim de reduzir o erro global. Isto pode ser feito usando a regra do gradiente descendente (Equação 14).

$$\Delta W_{ji}^{(L)} = -\eta \left(\frac{\delta E}{\delta W_{ji}^{(L)}} \right) \quad (14)$$

em que η é a taxa de aprendizagem, uma constante positiva entre 0 e 1, baseada no cálculo do termo de correção por gradiente descendente, que controla a taxa na qual os novos fatores pesos são ajustados. Pequenos valores de η resultam em um lento progresso de treinamento, enquanto altos valores podem produzir oscilações entre soluções relativamente ruins (RAI; MAJUMDAR; DASGUPTA, 2005).

O parâmetro crítico que é passado por meio das camadas é definido pela equação 15.

$$\delta_j^{(L)} = - \left(\frac{\delta E}{\delta I_j^{(L)}} \right) \quad (15)$$

Que pode ser considerado uma medida do erro local no elemento de processamento j na camada L . A derivada parcial na equação 14 pode ser calculada utilizando a regra da cadeia e as equações 13 e 15, como demonstrado pela equação 16:

$$\frac{\delta E}{\delta W_{ji}^{(L)}} = \left(\frac{\delta E}{\delta I_j^{(L)}} \right) \cdot \left(\frac{\delta I_j^{(L)}}{\delta W_{ji}^{(L)}} \right) = -\delta_j^L \cdot Y_i^{(L)} \quad (16)$$

Combinando as equações 14 e 16 tem-se a equação 17.

$$\Delta W_{ji}^{(L)} = \eta \cdot \delta_j^{(L)} \cdot Y_i^{(L-1)} \quad (17)$$

De maneira complementar, a equação 17 pode ser convertida no seguinte procedimento iterativo (Equação 18):

$$W_{ji}^{(L)}(t+1) = W_{ji}^{(L)}(t) + \eta \cdot \delta_j^{(L)} \cdot Y_i^{(L-1)} \quad (18)$$

Assumindo o erro global E conforme equação 19:

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot \sum (d_j(k) - Y_j^L(k))^2 \quad (19)$$

Em que $Y_j^{(L)}(k)$ é o valor produzido pelo j -ésimo neurônio de saída da rede com o atual conjunto de pesos considerando-se a k -ésima amostra de treinamento, e $d_j(k)$ é a saída desejada especificada no conjunto de dados de treinamento.

O erro é obtido para a camada de saída de acordo com a equação 20, e para qualquer camada intermediária de acordo com a equação 21.

$$\delta_j^{(L)} = (d_j - Y_j^{(L)}) \cdot f'(I_j^{(L)}) \quad (20)$$

$$\delta_j^{(L)} = \sum_{k=1}^n \delta_j^{(L+1)} \cdot W_{kj}^{(L+1)} \cdot f'(I_j^{(L)}) \quad (21)$$

Conforme definido na equação 19, E define o erro global da rede para um específico par (padrão) de entrada-saída. Uma função do erro global pode ser definida como a soma de todos os pares de funções do erro específico, considerando um conjunto de dados de treinamento composto por p amostras. Deste modo, a avaliação da performance da rede neural pode ser especificada pelo erro quadrado médio (MSE) (Equação 22), ou raiz quadrada do erro quadrado médio (RMSE) (Equação 23).

$$MSE = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p E(k) \quad (22)$$

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad (23)$$

2.3.3.1 Método da inserção do termo *momentum*

A inserção do termo *momentum* (Equação 24) visa ponderar o quão as matrizes sinápticas foram alteradas entre duas interações anteriores e sucessivas (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

$$W_{ji}^{(L)}(t+1) = W_{ji}^{(L)}(t) + \alpha (W_{ji}^{(L)}(t) - W_{ji}^{(L)}(t-1)) + \eta \delta_j^L \cdot Y_i^{(L-1)} \quad (24)$$

Em que α é definida como taxa de *momentum* e seu valor está entre 0 e 1. Este termo acelera as alterações nos fatores peso afetando positivamente o processo de convergência, pois leva em conta o quão a solução atual está afastada da solução ótima, permitindo a convergência para valores de mínimos globais ao invés de mínimos locais (GOKTEPE et al., 2008).

2.3.4 Fases utilizadas na solução de problemas por RNAs

A seleção de uma ótima topologia de RNA envolve quatro passos: (i) preparação e normalização dos dados requeridos para o treinamento, validação e teste, (ii) treinamento das redes pela configuração da topologia da RNA usando diferentes algoritmos de aprendizado, funções de ativação, elementos de processamento (números de neurônios) e iterações de treinamento, (iii) testar a rede obtida com dados de validação, que não foram utilizados no treinamento e, finalmente, (iv) seleção da rede ótima de acordo com os parâmetros estatísticos e a simplicidade da topologia da RNA (ABBASI-TARIGHAT; SHAHBAZI; NIKNAM, 2013; CARVALHO et al., 2013; FARIA et al., 2015; RAI; MAJUMDAR; DASGUPTA, 2005; XI et al., 2013).

A normalização dos dados é imprescindível para um bom desempenho da rede. Não existem restrições em relação à amplitude das variáveis na camada de entrada, contudo, existe uma limitação da amplitude das variáveis de saída preditas, devido ao caráter específico dos neurônios de saída em função dos valores limites das funções de ativação (Tabela 2) (DIEULOT; SKURTYS, 2013; GOÑI et al., 2008). Portanto, para evitar efeitos de tendência das variáveis (devido suas diferentes faixas) e que os componentes dos sinais de saída excedam o intervalo das funções de ativação, cada variável é redimensionada no mesmo intervalo (DIEULOT; SKURTYS, 2013; RAI; MAJUMDAR; DASGUPTA, 2005).

A normalização min-max, amplamente utilizada, é obtida por meio de uma equação de interpolação linear, em que os dados são normalizados em relação aos valores de mínimo e máximo das variáveis, nos intervalos de -1 a 1 ou 0 a 1, para se situarem dentro do intervalo das funções de ativação tangente hiperbólica ou sigmoideal, respectivamente, possuindo ainda a vantagem de preservar exatamente todas as relações nos dados e não introduzir qualquer

tendência (BAUGHMAN; LIU, 1995; DIEULOT; SKURTYYS, 2013; XI et al., 2013).

Outro método de normalização é o chamado método de normalização com média zero, em que a média dos valores das variáveis normalizadas é igual a zero, enquanto -1 representa o menor nível da variável e 1 representa o maior nível da variável. Este método apresenta como vantagem, o fato de a rede somente treinar desvios das variáveis de saída devido aos desvios das variáveis de entrada em relação à média (BAUGHMAN; LIU, 1995; RAI; MAJUMDAR; DASGUPTA, 2005).

Um dos fatores mais relevantes das redes neurais artificiais está na capacidade de aprender a partir da apresentação de amostras (padrões) as quais representam o comportamento do sistema. O processo de treinamento de uma RNA permite o ajuste dos pesos sinápticos e limiares de seus neurônios, possibilitando a generalização de soluções a serem produzidas pelas suas saídas. A rede produzirá, portanto, uma saída próxima daquela esperada (desejada) a partir de quaisquer sinais de entrada (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

Como já informado, um dos principais algoritmos de aprendizado utilizados em RNAs MLP é o *backpropagation* com o acréscimo do termo *momentum* que possibilita a correção dos pesos sinápticos durante o treinamento baseado na diferença (erro) entre o valor desejado e o calculado pela rede (ABBASI-TARIGHAT; SHAHBAZI; NIKNAM, 2013) e permite que a convergência dos pesos resulte em um mínimo global ao invés de um mínimo local do erro (GOKTEPE et al., 2008).

Um dos mais importantes aspectos no desenvolvimento de uma RNA é determinar a qualidade de atuação da rede, uma vez que o treinamento tenha sido finalizado. Esta análise envolve dois principais critérios: (1) quão bem a rede neural se recorda das respostas previstas a partir dos dados utilizados no

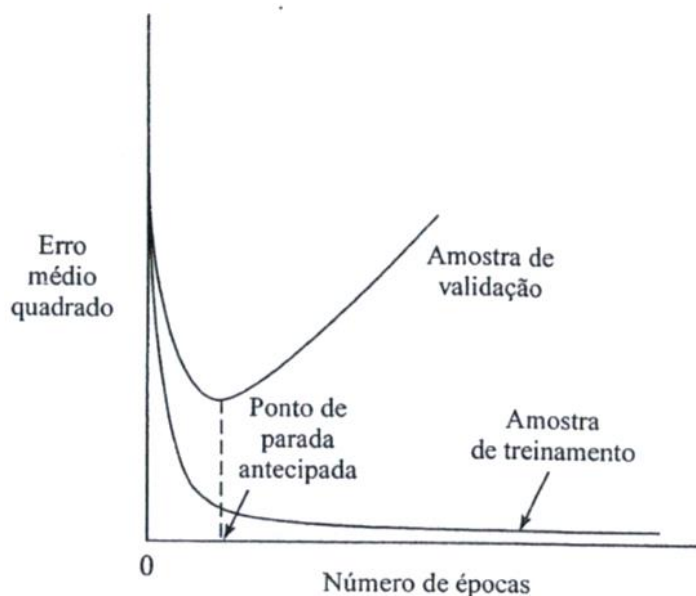
treinamento da rede e (2) quão bem a rede prediz respostas a partir de dados que não foram utilizados na fase de treinamento (BAUGHMAN; LIU, 1995).

Na etapa de generalização, em que ocorre a validação do modelo encontrado para os dados do estudo, apresenta-se à rede um conjunto de dados de entrada diferente daqueles apresentados na fase anterior. Assim, avalia-se a capacidade de generalização da rede treinada, ou seja, a sua capacidade em fornecer respostas coerentes, com um erro mínimo (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000; HAYKIN, 2001).

Durante o ajuste dos pesos sinápticos e limiares dos neurônios de uma RNA, cada apresentação completa dos dados do subconjunto de treinamento é denominada época ou iteração (PHIMOLSIRIPOL; SIRIPATRAWAN; CLELAND, 2011; SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000). A definição do melhor número de iterações utilizadas durante o treinamento é um critério essencial para se evitar o *overfitting*. Este problema refere-se à redução da capacidade da rede em generalizar devido a um treinamento excessivo que causa uma memorização dos dados de treinamento e não um aprendizado das relações envolvidas no fenômeno (HAYKIN, 2001; LINDER; PO, 2003).

O melhor número de iterações deve ser obtido por meio da análise da convergência do erro dos dados de validação e teste para um valor de mínimo (LINDER; PO, 2003; PHIMOLSIRIPOL; SIRIPATRAWAN; CLELAND, 2011) (Figura 7). Por este método, a rede é testada com o subconjunto de validação após períodos de treinamentos com diferentes números de épocas. A partir de um dado ponto, o erro relacionado à amostra de validação começa a aumentar, o que caracteriza o momento de parada do treinamento.

Figura 7 - Análise da convergência do erro como critério para a parada antecipada do treinamento.



Fonte: Haykin (2001).

A seleção de uma topologia adequada (algoritmos de aprendizado, funções de ativação, elementos de processamento (números de neurônios)) é, usualmente, realizada por meio de um procedimento de tentativa e erro, avaliando-se diferentes cenários e configurações e optando-se pelas topologias que apresentarem menores valores de erro (BAHRAMPARVAR; SALEHI; RAZAVI, 2014; KHANLARI et al., 2012; OCHOA-MARTÍNEZ; AYALA-APONTE, 2007; OU-YANG et al., 2011; TURAN; OZGONENEL, 2011).

Segundo Baughman e Liu (1995), a fase de treinamento deve gerar uma rede estável e convergente. Uma rede neural estável consegue mapear um conjunto de dados de entrada para dados de saída fixos, não sendo estes necessariamente precisos. Por outro lado, uma rede neural convergente produz uma relação entrada-saída acurada. A magnitude do erro entre os resultados reais e aqueles preditos pela rede é uma indicação direta da convergência desta, a qual

é usualmente determinada por parâmetros estatísticos tais como, MSE (Equação 22) ou RMSE (Equação 23).

2.3.5 Aplicação de RNAs na indústria de alimentos

As RNAs possuem aplicação potencial na identificação ou classificação de relações presentes em fontes de dados limitados, incompletos, com ruídos, dinâmicos e não lineares (AGHBASHLO et al., 2013; YOUSSEFI; EMAM-DJOMEH; MOUSAVI, 2009). Isto torna as redes neurais uma interessante metodologia na estimativa e predição de propriedades dos alimentos importantes para os processos na indústria.

O dimensionamento confiável e a otimização de processos de produção requerem um conhecimento abrangente das propriedades físicas dos produtos. A investigação de muitas destas propriedades é demorada e demanda recursos laboratoriais elevados (HERRMANN et al., 2013). Deste modo, modelos de predição de propriedades do produto em função de sua composição podem facilitar e acelerar o processo e o dimensionamento de equipamentos (HALDER et al., 2011). Neste contexto, a previsão de propriedades reológicas é um grande desafio, uma vez que a composição e as estruturas dos produtos alimentícios são complexas (HERRMANN et al., 2013).

O comportamento reológico de 34 dispersões alimentícias comerciais foi investigado com o modelo reológico Herschel-Bulkley. RNAs foram treinadas para prever os parâmetros reológicos tensão inicial de escoamento (σ_0), coeficiente de consistência (k) e índice do comportamento ao escoamento (n) em função da composição de gorduras, carboidratos, proteínas e água. A topologia com três camadas escondidas e dois neurônios por camada apresentou bons resultados na predição de todos os parâmetros do modelo Herschel-Bulkley, sendo R^2 igual a 0,97 para k, igual a 0,83 para n e 0,87 para σ_0 (HERRMANN et al., 2013).

Um eficiente modelo de predição para a viscosidade aparente de melaços de pêssego e tâmara em função da temperatura (10 °C a 40 °C) e da taxa de deformação (0,1 s⁻¹ a 100 s⁻¹) foi proposto utilizando *Adaptive Neuro Fuzzy Inference System (ANFIS)*. O modelo apresentou alto R² variando de 0,979 a 0,999 e baixa raiz do quadrado médio do erro variando de 0,12 a 0,46 (KARAMAN; KAYACIER, 2011).

Um modelo de rede neural artificial (RNA) foi apresentado por Rai, Majumdar e Dasgupta (2005) para a predição da viscosidade de sucos de fruta como função da concentração (5°Brix a 70°Brix) e temperatura (30,7 °C a 71,7 °C). O modelo ótimo consistia em duas camadas escondidas com dois neurônios em cada, cujo valor de erro absoluto médio foi igual a 3,78. O modelo pode ser incorporado nos cálculos de transferência de calor durante o processamento de fruta em que a viscosidade é necessária. Isto pode também ser útil em cálculos de transferência de massa durante a filtração dos sucos utilizando membranas para clarificação.

RNAs são empregadas de maneira efetiva na classificação de méis, seja na discriminação da origem botânica de diferentes méis produzidos em Portugal e Espanha a partir de sua composição físico-química (ANJOS et al., 2015), ou na classificação dos méis de diferentes origens florais e regiões geográficas na China, por meio da utilização de uma língua eletrônica (WEI; WANG; LIAO, 2009).

No que concerne às propriedades reológicas, RNA foi utilizada na avaliação do efeito combinado da temperatura, teor de água e taxa de deformação na viscosidade de méis da Jordânia (AL-MAHASNEH; RABABAH; MA'ABREH, 2013) e méis do Iran (RAMZI et al., 2015). No primeiro estudo, uma MLP foi capaz de modelar a viscosidade dos méis com R² igual a 0,986 e um MSE igual a 4,71. No entanto, uma *ANFIS* foi mais acurada nesta determinação, com R² igual a 0,984 e um MSE igual a 4,24. Neste estudo,

a faixa do teor de água dos méis foi limitada, entre 16,1% e 17,3%, o que diminui a amplitude das variáveis de saída, facilitando sua predição. Já no segundo estudo, uma RNA com algoritmo genético, possuindo 11 neurônios em sua camada oculta, pôde prever a viscosidade de méis com um coeficiente de correlação igual a 0,997. Neste caso, a taxa de deformação influenciou a viscosidade em 1% pela análise de sensibilidade, sendo desnecessária sua utilização no modelo. Em ambos os estudos, a amplitude da faixa de temperatura utilizada foi relativamente pequena, comparada às faixas de temperaturas que podem ser empregadas durante o processamento dos méis, sendo 28 °C a 58 °C e 10 °C a 30 °C, respectivamente. Após a avaliação destes trabalhos, existe uma perspectiva para a utilização de RNA na predição da viscosidade de méis utilizando maiores faixas de temperaturas e teores de água, ampliando a aplicação da rede obtida.

Em relação às propriedades viscoelásticas de méis, RNA apresentou menor acuracidade que *ANFIS* na modelagem da viscosidade complexa de méis turcos dependente da variedade (três tipos) do mel, temperatura (10 °C a 20 °C) e frequência (0,1 a 10 Hz). Contudo, ainda apresentou R^2 igual a 0,985 e erro absoluto médio (MAE) igual a 3,23 para os dados de validação (KAYACIER; YÜKSEL; KARAMAN, 2014). A influência da temperatura (5 °C a 40 °C), frequência (0,1 a 10 Hz) e teor de água (16,04% a 17,82%) nos parâmetros viscoelásticos de méis da Espanha também foi avaliada por meio de RNA e *ANFIS*. Neste caso, uma MLP apresentou melhor capacidade de predição que uma *ANFIS*, com R^2 e MSE dos dados de validação iguais a 0,999 e 1,4 para viscosidade complexa; 0,914 e 560,7 para o módulo elástico; e 0,999 e 1.620 para o módulo viscoso respectivamente (OROIAN, 2015).

Outras recentes aplicações de RNAs na área de ciência e engenharia de alimentos estão apresentadas na Tabela 3. Tais estudos evidenciam a importância da utilização de RNAs na indústria de alimentos.

Tabela 3 - Recentes Aplicações de MLP - RNAs na área de ciência e engenharia de alimentos. (Continua)

Variáveis de Entrada	Variáveis de saída	Melhor Topologia	X ₁	X ₂	Referência
1) Observações em microscópio confocal Raman (715) em amostras de leite fraudadas	1) Fraude com soro de leite em leite (%)	715-19-1	0,0629 ^a	0,0469 ^a	(ROCHA et al., 2015)
1) Peso da amostra de sementes de oleandro amarelo (20 a 40 g) 2) Tempo de extração (1 a 3 h) do óleo 3) Tipo de solvente (Éter de petróleo, n-hexano e etanol) utilizado na extração do óleo	1) Rendimento de extração do óleo de semente de oleandro amarelo (%)	3-5-1	0,1544 ^b	2,5633 ^b	(AJALA; BETIKU, 2015)
1) Área Abaixo da Curva do espectro de Absorção Visível de azeites	1) Porcentagem de Volume de Óleo de Oliva Extra virgem (%) em azeites	1-5-1	0,6 ^c	1,2 ^c	(AROCA-SANTOS et al., 2015)
1) Pontos da imagem térmica em caixas de maçãs refrigeradas (°C)	1) Temperatura média obtidas pelos dispositivos de rádio frequência (°C) em caixas de maçã refrigeradas	-	0,088 ^a	2,14 ^a	(BADIA-MELIS et al., 2016)
1) Atributos sensoriais dos sorvetes (Aparência, sabor, textura, frieza, derretimento, maciez, firmeza e viscosidade - Escala de 1 a 9)	1) Aceitação de sorvetes (Escala de 1 a 9)	8-10-1	0,52 ^a	-	(BAHRAMPARVAR; SALEHI; RAZAVI, 2014)

Tabela 3 - Recentes Aplicações de MLP - RNAs na área de ciência e engenharia de alimentos. (Continuação)

Variáveis de Entrada	Variáveis de saída	Melhor Topologia	X ₁	X ₂	Referência
1) Intensidade da Radiação Infravermelha (0 a 9000 W.m ⁻²)	1) Tempo de secagem de ervilhas verdes em um secador de leito vibratório (min)	3-11-1	0,0837 ^a	-	(BARZEGAR; ZARE; STROSHINE, 2015)
2) Espessura de ervilha no leito (1 a 3 camadas)	2) Encolhimento (%) de ervilhas verdes	3-6-1	0,0671 ^a	-	
3) Temperatura do ar de secagem (30 a 50°C) no secador de leito vibratório	3) Esfericidade (%) de ervilhas verdes	3-18-1	0,0360 ^a	-	
	4) Componentes de cor (L*, a*, b*) de ervilhas verdes	3-11-3	0,2932 ^a	-	
1) Matrix de cor RGB (Red Green Blue) obtida por uma câmara digital na avaliação de grãos de cafés	1) Componente de cor (L*) em grãos de cafés	3-5-1	2,33 ^c	2,26 ^c	(OLIVEIRA et al., 2016)
	2) Componente de cor (a*) em grãos de cafés	3-5-1	0,63 ^c	0,57 ^c	
	3) Componente de cor (b*) em grãos de cafés	3-5-1	0,64 ^c	0,62 ^c	
1) Resposta ótima espectral obtidas por sistemas de imagem hiperespectrais em peras (487, 514, 629, 656, 774, 802, 920 and 948 nm)	1) Firmeza (N) das peras	8-3-5	0,66 ^a	0,84 ^a	(PAN et al., 2016)
	2) Extração do suco (%) das peras		0,9 ^a	1,1 ^a	
	3) Teor de sólidos solúveis (%) das peras		4,0 ^a	4,9 ^a	
	4) Acidez titulável (%) das peras		0,02 ^a	0,02 ^a	
	5) Conteúdo de Clorofila (%) das peras		0,0055 ^a	0,0060 ^a	

Tabela 3 - Recentes Aplicações de MLP - RNAs na área de ciência e engenharia de alimentos. (Continuação)

Variáveis de Entrada	Variáveis de saída	Melhor Topologia	X ₁	X ₂	Referência
1) Tempo de extração (min) de compostos fenólicos de folhas de <i>P. lentiscus</i> 2) Intensidade da amplitude (%) 3) Proporção de etanol (%)	1) Total de compostos fenólicos extraídos (mg de GAE/g)	3-5-1	0,3722 ^a	1,0740 ^a	(DAHMOUNE et al., 2015)
1) Variedades de bananas (<i>cv. Musa nana e Musa cavendishii</i>) 2) Método de desidratação de bananas (fresco, seco por ar quente a 50 e 70°C e liofilizado) 3) Tipos de solventes extratores (Metanol e Acetona) 4) Ordem dos solventes	1) Total de compostos fenólicos extraídos (mg de GAE/g) 2) Atividade Antioxidante (µmol de Trolox/g de sólido seco)	4-10-1 4-10-1	7,53 ^a 26,85 ^a	- -	(GUINÉ et al., 2015)
1) Temperatura de Armazenamento (-45 a -5°C) 2) Período de Armazenamento (0 a 90 dias)	1) Diâmetro equivalente dos cristais de gelo (µm)	2-3-1	0,15 ^a	0,18 ^a	(KONO et al., 2015)

Tabela 3 - Recentes Aplicações de MLP - RNAs na área de ciência e engenharia de alimentos. (Conclusão)

Variáveis de Entrada	Variáveis de saída	Melhor Topologia	X ₁	X ₂	Referência
l) Temperatura do ar de secagem (50 a 70°C)	1) Componente de cor (L*) em pedaços de maçã durante a secagem	4-20-15-5	-	0,0048 ^a	(NADIAN et al., 2015)
2) Velocidade do ar de secagem (1 a 2 m/s)	2) Componente de cor (a*) em pedaços de maçã durante a secagem		-	0,0249 ^a	
3) Espessura dos pedaços de maçãs antes da secagem (2 a 6 mm)	3) Componente de cor (b*) em pedaços de maçã durante a secagem		-	0,1559 ^a	
4) Tempo de secagem (min)	4) ΔE		-	0,2720 ^a	
	5) Teor de água (%)		-	0,0259 ^a	

X₁ – Medida da precisão da rede na fase de Treinamento ou considerando todos os dados; X₂ – Medida da precisão da rede na fase de teste. O índice (a) corresponde à RMSE (Raiz quadrada do erro quadrado médio), o (b) ao AAD (Desvio absoluto da média) e o (c) à MPE (Média do erro predito);

Modelos de RNAs também foram utilizados na predição das propriedades reológicas de massas de pães (RAZMI-RAD et al., 2007); predição da viscosidade de soluções de sacarose (BOUCHARD; GRANDJEAN, 1995); predição da estabilidade e viscosidade de emulsões em um sistema modelo de maionese (GHOUSH et al., 2008); classificação, modelagem e predição do comportamento mecânico de filmes à base de amido (DIEULOT; SKURTYS, 2013). Em relação às propriedades térmicas de alimentos, RNAs foram utilizadas na predição da condutividade térmica de frutas, vegetais (SABLANI; RAHMAN, 2003; SHAFIUR; RASHID; HUSSAIN, 2011) e produtos de panificação (SABLANI; MARCOTTE, 2002). Além disso, foram aplicadas na predição do tempo de congelamento (MITTAL; ZHANG, 2000) e tempo de descongelamento de alimentos (GOÑI et al., 2008); estimativa do coeficiente de transferência de calor por convecção (SABLANI et al., 2005; SABLANI, 2001); predição da temperatura do ponto frio durante a esterilização de alimentos à base de amido (LLAVE; HAGIWARA; SAKIYAMA, 2012) e alimentos enlatados (GONÇALVES et al., 2005). As RNAs também são aplicadas na área de análises de alimentos, tendo como exemplos a determinação de Mn^{2+} e Fe^{3+} em alimentos, vegetais e amostras de água (ABBASI-TARIGHAT; SHAHBAZI; NIKNAM, 2013); na determinação da concentração de antocianinas em uvas inteiras (MANUEL et al., 2011) e na estabilidade à oxidação de óleos de canola durante a fritura por imersão de batatas (SHAHIDI NOGHABI; KAVIANI; NIAZMDAND, 2015).

3 CONCLUSÃO GERAL

Quanto às conclusões obtidas a partir dos artigos 1 e 2 referentes ao presente estudo, têm-se que os méis brasileiros selecionados apresentaram comportamento como líquido no espectro mecânico avaliado (0,1 a 10 Hz) nas temperaturas de 10 a 60 °C. O modelo de Arrhenius apresentou os melhores resultados na estimativa dos dados de viscosidade em função da temperatura. Em relação à viscosidade complexa, o modelo de Arrhenius foi mais adequado para os méis assa peixe, cipó uva, eucalipto, multifloral-nordeste e multifloral-centro-oeste e o WLF o mais adequado para os méis laranjeira, multifloral-sudeste, e multifloral-sul. Quanto ao efeito da concentração nos parâmetros reológicos, η e η^* foram descritas adequadamente pelos modelos exponencial e lei da potência.

Modelos exponenciais acurados foram obtidos tanto na avaliação do efeito combinado da temperatura e concentração, quanto da temperatura e teor de água, na caracterização reológica de méis. As RNAs desenvolvidas neste estudo apresentaram boas qualidades de predição da viscosidade a partir de medidas de cisalhamento no estado estacionário (modelo 1; arquitetura 2-12-1), além das propriedades G' , G'' e η^* em varreduras de temperatura no aquecimento (modelo 2; arquitetura 2-9-3), G'' e η^* em varreduras de temperaturas no resfriamento (modelo 3; arquitetura 2-3-3), e G' , G'' e η^* em varreduras de frequência (modelo 4; arquitetura 3-9-3) a partir de medidas de COPA. O modelo 4 apresentou maior precisão em comparação ao modelo de regressão múltipla polinomial de segunda ordem.

Ambas as propriedades foram determinadas a partir de medidas simples em amplas faixas de temperatura (10 °C a 60 °C) e concentração de sólidos solúveis (79,52°Brix a 84,48°Brix) ou teor de água (14,23% a 18,86%), o que representa uma importante aplicação prática para o processamento de méis e de produtos à base de mel, visto que estas determinações requerem utilização de

equipamento de elevado custo e são essenciais nos cálculos de engenharia no controle de qualidade e vida de prateleira dos produtos.

REFERÊNCIAS

ABBASI-TARIGHAT, M.; SHAHBAZI, E.; NIKNAM, K. Simultaneous determination of Mn²⁺ and Fe³⁺ as complexes in some foods, vegetable and water samples by artificial neural networks. **Food Chemistry**, London, v. 138, n. 2/3, p. 991-997, June 2013.

ABU-JDAYIL, B. et al. Heat effect on rheology of light- and dark-colored honey. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 51, n. 1, p. 33-38, Jan. 2002.

AGHBASHLO, M. et al. An artificial neural network for predicting the physiochemical properties of fish oil microcapsules obtained by spray drying. **Food Science and Biotechnology**, Seoul, v. 22, n. 3, p. 677-685, June 2013.

AGHBASHLO, M. et al. The use of artificial neural network to evaluate the performance of spray drying process: a preliminary study. **Computers and Electronics in Agriculture**, New York, v. 88, p. 32-43, Oct. 2012.

AHMED, J. et al. Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 79, n. 4, p. 1207-1213, Apr. 2007.

AJALA, S. O.; BETIKU, E. Yellow oleander seed oil extraction modeling and process parameters optimization: performance evaluation of artificial neural network and response surface methodology. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 39, n. 6, p. 1466-1474, Dec. 2015.

AJLOUNI, S.; SUJIRAPINYOKUL, P. Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian honey. **Food Chemistry**, London, v. 119, n. 3, p. 1000-1005, Apr. 2010.

AL-MAHASNEH, M. A.; RABABAH, T. M.; MA'ABREH, A. S. Evaluating the combined effect of temperature, shear rate and water content on wild-flower honey viscosity using adaptive neural fuzzy inference system and artificial neural networks. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v. 36, n. 4, p. 510-520, Aug. 2013.

ALVAREZ, M. D.; CANET, W. Dynamic viscoelastic behavior of vegetable-based infant purees. **Journal of Texture Studies**, Westport, v. 44, n. 3, p. 205-224, June 2013.

ANJOS, O. et al. Neural networks applied to discriminate botanical origin of honeys. **Food Chemistry**, London, v. 175, p. 128-136, May 2015.

AROCA-SANTOS, R. et al. Identifying and quantifying adulterants in extra virgin olive oil of the picual varietal by absorption spectroscopy and nonlinear modeling. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 63, n. 23, p. 5646-5652, June 2015.

BADIA-MELIS, R. et al. Artificial neural networks and thermal image for temperature prediction in apples. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 9, n. 7, p. 1089-1099, July 2016.

BAHRAMPARVAR, M.; SALEHI, F.; RAZAVI, S. M. A. Predicting total acceptance of ice cream using artificial neural network. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 38, n. 3, p. 1080-1088, June 2014.

BARZEGAR, M.; ZARE, D.; STROSHINE, R. L. An integrated energy and quality approach to optimization of green peas drying in a hot air infrared-assisted vibratory bed dryer. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 166, p. 302-315, Dec. 2015.

BATH, P. K.; SINGH, N. A comparison between *Helianthus annuus* and *eucalyptus lanceolatus* honey. **Food Chemistry**, London, v. 67, n. 4, p. 389-397, Dec. 1999.

BAUGHMAN, D. R. ; LIU, Y. A. **Neural networks in bioprocessing and chemical engineering**. San Diego: Academic Press, 1995. 488 p.

BOUCHARD, C.; GRANDJEAN, B. P. A. A neural network correlation for the variation of viscosity of sucrose aqueous solutions with temperature and concentration. **LWT- Food Science and Technology**, Zürich, v. 28, n. 1, p. 157-159, Dec. 1995.

BOUSSAID, A. et al. Physicochemical, rheological, and thermal properties of six types of honey from various floral origins in Tunisia. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 18, n. 12, p. 2624-2637, Apr. 2015.

BRAGA, A. de P.; CARVALHO, A. C. P. de L. F.; LUDEMIR, T. B. **Redes neurais artificiais: teoria e aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 262 p.

BRASIL. Ministério do Meio ambiente e do Abastecimento. Instrução Normativa nº 11, de 20 de outubro de 2000. Autoriza o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Mel. **Diário [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 out. 2000. Seção 1, p. 23. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7797>>. Acesso em: 02 maio 2016.

CARRES, C. da C. et al. Diagnóstico de mercado junto a consumidores de mel no município de pirassununga , estado de São Paulo. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 40, n. 5, p. 5-14, 2010.

CARVALHO, N. B. et al. Artificial neural networks (ANN): prediction of sensory measurements from instrumental data. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, n. 4, p. 722-729, Nov./Dec. 2013.

CHEN, Y. W. et al. Rheological properties of crystallized honey prepared by a new type of nuclei. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v. 32, n. 4, p. 512-527, Aug. 2009.

CHEUNG, T. L.; GERBER, R. M. Consumo de mel de abelhas: análise dos comportamentos de comensais do estado de Santa Catarina. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 39, n. 10, p. 22-31, 2009.

CHIOU, B. S. et al. Rheological and mechanical properties of cross-linked fish gelatins. **Polymer**, Guilford, v. 47, n. 18, p. 6379-6386, July 2006.

CIAPPINI, M. C. et al. Development of a quantitative descriptive sensory honey analysis: application to eucalyptus and clover honeys. **Advance Journal of Food Science and Technology**, Birmingham, v. 5, n. 7, p. 829-838, July 2013.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION STANDARDS. **Codex standard for honey**. Rome: FAO, 2001. Disponível em: <http://www.fao.org/input/download/standards/310/cxs_012e.pdf>. Acesso em: 02 maio 2016.

COSTA, P. A. et al. Physical properties of honeys produced in the northeast of Brazil. **International Journal of Food Studies**, Viena, v. 2, p. 118-125, Apr. 2013.

CRANE, E. **O livro do mel**. 2. ed. São Paulo: Nobel, 1987. 228 p.

CRAWFORD, N. C. et al. Shear thickening of corn starch suspensions: does concentration matter? **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 396, p. 83-89, Apr. 2013.

CUBA, G. **Setor apícola brasileiro em números**. Disponível em: <http://brazilltsbee.com.br/inteligencia_comercial_abemel_junho_2015.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2016.

DAHMOUNE, F. et al. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from *P. lentiscus* L. leaves: comparative study of artificial neural network (ANN) versus degree of experiment for prediction ability of phenolic compounds recovery. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 77, p. 251-261, Dec. 2015.

DERKACH, S. R. et al. The rheology of gelatin hydrogels modified by kappa-carrageenan. **LWT - Food Science and Technology**, Zürich, v. 63, n. 1, p. 612-619, Sept. 2015.

DIEULOT, J.; SKURTYS, O. Classification, modeling and prediction of the mechanical behavior of starch-based films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 119, n. 2, p. 188-195, Nov. 2013.

DOBRE, I. et al. Rheological behavior of different honey types from Romania. **Food Research International**, Barking, v. 49, n. 1, p. 126-132, Sept. 2012.

DONER, L. W. The sugars of honey-a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 28, n. 5, p. 443-456, May 1977.

EVANGELISTA-RODRIGUES, A. et al. Análise físico-química dos méis das abelhas *Apis mellifera* e *Melipona scutellaris* produzidos em duas regiões no estado da Paraíba Physical-Chemical. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 5, p. 1166-1171, set./out. 2005.

FALGUERA, V. et al. Rheological behaviour of concentrated mandarin juice at low temperatures. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 45, n. 10, p. 2194-2200, Sept. 2010.

FALLICO, B. et al. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. **Food Chemistry**, London, v. 85, n. 2, p. 305-313, Apr. 2004.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATION DIVISION. **Honey production in Brazil**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/>>. Acesso em: 01 jan. 2016.

FARIA, S. et al. Evaluation of extra virgin olive oil stability by artificial neural network. **Food Chemistry**, London, v. 179, p. 35-43, July 2015.

GHOUSH, M. A. et al. Formulation and fuzzy modeling of emulsion stability and viscosity of a gum-protein emulsifier in a model mayonnaise system. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 84, n. 2, p. 348-357, Jan. 2008.

GOKTEPE, A. B. et al. Shear strength estimation of plastic clays with statistical and neural approaches. **Building and Environment**, Oxford, v. 43, n. 5, p. 849-860, Apr. 2008.

GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M.; QUINTÁNS-RIVEIRO, L. C. Effect of temperature on the viscosity of honey. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 12, n. 2, p. 396-404, Apr. 2009

GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M.; QUINTÁNS-RIVEIRO, L. C. Physicochemical characterization of Galician honeys. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 15, n. 2, p. 292-300, June 2012.

GONÇALVES, E. C. et al. Modeling sterilization process of canned foods using artificial neural networks. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne v. 44, n. 12, p. 1269-1276, Nov. 2005.

GOÑI, S. M. et al. Prediction of foods freezing and thawing times: artificial neural networks and genetic algorithm approach. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 84, n. 1, p. 164-178, Jan. 2008.

GOSHAWK, J. A. et al. Rheological phenomena occurring during the shearing flow of mayonnaise. **Journal of Rheology**, New York, v. 42, n. 6, p. 1537-1553, Nov./Dec. 2012.

GUINÉ, R. P. F. et al. Artificial neural network modelling of the antioxidant activity and phenolic compounds of bananas submitted to different drying treatments. **Food Chemistry**, London, v. 168, p. 454-459, Feb. 2015.

GUNASEKARAN, S.; AK, M. Dynamic oscillatory shear testing of foods-selected applications. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 11, n. 3, p. 115-127, Feb. 2000.

HALDER, A. et al. A user-friendly general-purpose predictive software package for food safety. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 104, n. 2, p. 173-185, May 2011.

HAYKIN, S. **Redes neurais: principios e prática**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 900 p.

HERRMANN, J. et al. Development of a rheological prediction model for food suspensions and emulsions. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 115, n. 4, p. 481-485, Apr. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PESQUISA GEOGRAFIA E ESTATISTICA. **Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009: aquisição alimentar per capita Brasil e grandes regiões**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/english/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_aquisicao/pof20082009_aquisicao.pdf>. Acesso em: 06 maio 2016.

JUNZHENG, P.; CHANGYING, J. General rheological model for natural honeys in China. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 36, n. 2, p. 165-168, May 1998.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T. Rheology of selected polish honeys. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, n. 1, p. 43-49, July 2006.

JUSZCZAK, L.; OCZADŁY, Z.; GAŁKOWSKA, D. Effect of modified starches on rheological properties of ketchup. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 6, n. 5, p. 1251-1260, May 2013.

KARAMAN, S.; KAYACIER, A. Effect of temperature on rheological characteristics of molasses: modeling of apparent viscosity using adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS). **LWT-Food Science and Technology**, Zürich, v. 44, n. 8, p. 1717-1725, Oct. 2011.

KARASU, S. et al. Thermal loop test to determine structural changes and thermal stability of creamed honey : rheological characterization. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 150, p. 90-98, Apr. 2015.

KAYACIER, A.; YÜKSEL, F.; KARAMAN, S. Dynamic mechanical spectra of selected Turkish honeys: construction of predictive models for complex viscosity using two different nonlinear modeling techniques. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 17, n. 1, p. 93-110, June, 2014.

KHANLARI, G. R. et al. Prediction of shear strength parameters of soils using artificial neural networks and multivariate regression methods. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 131/132, p. 11-18, Mar. 2012.

KONO, S. et al. Optimum storage temperature of frozen cooked rice predicted by ice crystal measurement, sensory evaluation and artificial neural network. **International Journal of Refrigeration**, Surrey, v. 56, p. 165-172, June 2015.

KOWALSKI, S. Changes of antioxidant activity and formation of 5-hydroxymethylfurfural in honey during thermal and microwave processing. **Food Chemistry**, London, v. 141, n. 2, p. 1378-1382, Nov. 2013.

LAZARIDOU, A. et al. Composition, thermal and rheological behaviour of selected greek honeys. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 64, n. 1, p. 9-21, Sept. 2004.

LINDER, R.; PO, S. J. A new neural network approach classifies olfactory signals with high accuracy. **Food Quality and Preference**, Barking, v. 14, n. 5/6, p. 435-440, June 2003.

LLAVE, Y. A.; HAGIWARA, T.; SAKIYAMA, T. Artificial neural network model for prediction of cold spot temperature in retort sterilization of starch-based foods. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 109, n. 3, p. 553-560, Apr. 2012.

MANUEL, A. et al. Determination of anthocyanin concentration in whole grape skins using hyperspectral imaging and adaptive boosting neural networks. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 105, n. 2, p. 216-226, July 2011.

MITTAL, G.; ZHANG, J. Prediction of freezing time for food products using a neural network. **Food Research International**, Barking, v. 33, n. 7, p. 557-562, Aug. 2000.

MOHANRAJ, M.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Applications of artificial neural networks for refrigeration, air-conditioning and heat pump systems: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Berlin, v. 16, n. 2, p. 1340-1358, Feb. 2012.

MØLLER, P. C. F.; MEWIS, J.; BONN, D. Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. **Soft Matter**, Cambridge, v. 2, n. 4, p. 274, Feb. 2006.

MORA-ESCOBEDO, R. et al. The composition, rheological and thermal properties of tajonal (*viguiera dentata*) Mexican honey. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 9, n. 2, p. 299-316, 2006.

MORAES, I. C. F. et al. Dynamic and steady-shear rheological properties of xanthan and guar gums dispersed in yellow passion fruit pulp (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 483-494, July/Sept. 2011.

MOSSEL, B. et al. Use of an arrhenius model to predict rheological behaviour in some Australian honeys. **LWT- Food Science and Technology**, Zürich, v. 33, n. 8, p. 545-552, Dec. 2000.

NADIAN, M. H. et al. Continuous real-time monitoring and neural network modeling of apple slices color changes during hot air drying. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 94, p. 263-274, Apr. 2015.

NANDA, V. et al. Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in northern India. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 16, n. 5, p. 613-619, Sept. 2003.

NAYIK, G. A.; DAR, B. N.; NANDA, V. Physico-chemical, rheological and sugar profile of different honeys from Kashmir Valley of India. **Arabian Journal of Chemistry**, Riyadi, 2015. In press. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535215002579>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

NAYIK, G. A.; NANDA, V. Physico-chemical, enzymatic, mineral and colour characterization of three different varieties of honeys from Kashmir Valley of India with a multivariate approach. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, Olsztyn, v. 65, n. 2, p. 101-108, 2015.

OCHOA-MARTÍNEZ, C. I.; AYALA-APONTE, A. A. Prediction of mass transfer kinetics during osmotic dehydration of apples using neural networks. **LWT-Food Science and Technology**, Zürich, v. 40, n. 4, p. 638-645, Mar. 2007.

ODDO, L. P. et al. Invertase activity in honey. **Apidologie**, Versailles, v. 30, n. 1, p. 57-65, 1999.

OH, J. H.; YOO, B. Effect of temperature on the relationship between moisture content and dynamic rheological properties of Korean honey. **Food Science and Biotechnology**, Seoul, v. 20, n. 1, p. 261-265, Jan. 2011.

OLIVEIRA, E. M. et al. A computer vision system for coffee beans classification based on computational intelligence techniques. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 171, p. 22-27, Feb. 2016.

OROIAN, M. et al. Rheological aspects of Spanish honeys. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 6, n. 1, p. 228-241, Jan. 2013.

OROIAN, M. Influence of temperature, frequency and moisture content on honey viscoelastic parameters-neural networks and adaptive neuro-fuzzy inference system prediction. **LWT - Food Science and Technology**, Zürich, v. 63, n. 2, p. 1309-1316, Oct. 2015.

OROIAN, M. Physicochemical and rheological properties of Romanian honeys. **Food Biophysics**, New York, v. 7, n. 4, p. 296-307, Dec. 2012.

OROIAN, M. Measurement, prediction and correlation of density, viscosity, surface tension and ultrasonic velocity of different honey types at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 119, n. 1, p. 167-172, Nov. 2013.

OU-YANG, Q. et al. Study on classification of soy sauce by electronic tongue technique combined with artificial neural network. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 76, n. 9, p. 523-527, Nov./Dec. 2011.

PANG, Z. et al. Effect of addition of gelatin on the rheological and microstructural properties of acid milk protein gels. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 43, p. 340-351, Jan. 2014a.

PANG, Z. et al. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 35, p. 483-493, Mar. 2014b.

PAN, L. et al. Detection of cold injury in peaches by hyperspectral reflectance imaging and artificial neural network. **Food Chemistry**, London, v. 192, p. 134-141, Feb. 2016.

PARKER, R.; RING S. G. A theoretical analysis of diffusion controlled reactions in frozen solutions. **Cryo-Letters**, Cambridge, v. 16, n. 4, p. 197-208, July 1995.

PASIN, L. E. V. ; TERESO, M. J. A. ; BARRETO, L. M. R. C. Análise da produção e comercialização de mel natural no Brasil no período de 1999 a 2010. **Agroalimentaria**, Caracas, v. 18, n. 34, p. 29-42, 2012.

PHIMOLSIRIPOL, Y.; SIRIPATRAWAN, U.; CLELAND, D. J. Weight loss of frozen bread dough under isothermal and fluctuating temperature storage conditions. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 106, n. 2, p. 134-143, Sept. 2011.

PONTARA, L. P. D. M. et al. Physicochemical and microbiological characterization of cassava flower honey samples produced by africanized honeybees. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 547-552, July/Sept. 2012.

RAI, P.; MAJUMDAR, G. C.; DASGUPTA, S. Prediction of the viscosity of clarified fruit juice using artificial neural network : a combined effect of concentration and temperature. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 68, n. 4, p. 527-533, June 2005.

RAMZI, M. et al. Modeling of rheological behavior of honey using genetic algorithm-artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system. **Food Bioscience**, London, v. 9, n. 1, p. 60-67, Mar. 2015.

RAO, M. A. **Rheology of fluid and semisolid foods principles and applications**. 2nd ed. New York: Springer, 2007. 481 p.

- RAZMI-RAD, E. et al. Prediction of rheological properties of Iranian bread dough from chemical composition of wheat flour by using artificial neural networks. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 81, n. 4, p. 728-734, Aug. 2007.
- RECONDO, M. P.; ELIZALDE, B. E.; BUERA, M. P. Modeling temperature dependence of honey viscosity and of related supersaturated model carbohydrate systems. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, n. 1, p. 126-134, Nov. 2006.
- RIBEIRO, R. D. O. R. et al. Classification of Brazilian honeys by physical and chemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF 1H NMR). **LWT-Food Science and Technology**, Zürich, v. 55, n. 1, p. 90-95, Jan. 2014.
- ROCHA, R. A. et al. Quantification of whey in fluid milk using confocal Raman microscopy and artificial neural network. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 98, n. 6, p. 3559-3567, June 2015.
- ROSSA, P. N.; BURIN, V. M.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Effect of microbial transglutaminase on functional and rheological properties of ice cream with different fat contents. **LWT-Food Science and Technology**, Zürich, v. 48, n. 2, p. 224-230, Oct. 2012.
- SABLANI, S. S. A neural network approach for non-iterative calculation of heat transfer coefficient in fluid-particle systems. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 40, n. 4, p. 363-369, July 2001.
- SABLANI, S. S. et al. Non-iterative estimation of heat transfer coefficients using artificial neural network models. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Oxford, v. 48, n. 3, p. 665-679, Dec. 2005.
- SABLANI, S. S.; MARCOTTE, M. Neural networks for predicting thermal conductivity of bakery products. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 52, n. 3, p. 299-304, May 2002.
- SABLANI, S. S.; RAHMAN, M. S. Using neural networks to predict thermal conductivity of food as a function of moisture content , temperature and apparent porosity. **Food Research International**, Barking, v. 963, n. 6, p. 617-623, Dec. 2003.

SANCHEZ, M. P. et al. Evolution of invertase activity in honey over two years. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 1, p. 416-422, Jan. 2001.

SANTOS, F. K. et al. Rheological and some physicochemical characteristics of selected floral honeys from plants of caatinga. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 86, n. 2, p. 981-994, June 2014.

SAXENA, S.; PANICKER, L.; GAUTAM, S. Rheology of Indian honey: effect of temperature and gamma radiation. **International Journal of Food Science**, Oxford, v. 2014, p. 1-6, Oct. 2014.

SEELEY, T. D. Social foraging in honey bees: how nectar foragers assess their colony 's nutritional status. **Behavioral Ecology and Sociobiology**, New York, v. 24, n. 3, p. 181-189, Mar. 1989.

SHAFIUR, M.; RASHID, M. M.; HUSSAIN, M. A. Food and bioproducts processing thermal conductivity prediction of foods by neural network and fuzzy (ANFIS) modeling techniques. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 2, p. 333-340, Apr. 2011.

SHAHIDI NOGHABI, M.; KAVIANI, M.; NIAZMDAND, R. Modeling of oxidation stability of canola oil using artificial neural networks during deep fat frying of potatoes. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 39, n. 6, p. 1006-1015, Dec. 2015.

SILVA, C. L.; QUEIROZ, A. J. D. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de. Caracterização físico-química de méis produzidos no estado do Piauí para diferentes floradas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 8, n. 2/3, p. 260-265, maio/dez. 2004.

SILVA, I. N.; SPATTI, D. H.; FLAUZINO, R. A. **Redes neurais artificiais para engenharia e ciências aplicadas**. São Paulo: Artiliber, 2000. 399 p.

SILVA, K. de F. N. L. et al. Características físico-químicas de mel produzido em limoeiro do norte durante o armazenamento. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 22, n. 4, p. 246-254, out./dez. 2009.

SMANALIEVA, J.; SENGE, B. Analytical and rheological investigations into selected unifloral German honey. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 229, n. 1, p. 107-113, May 2009.

SOPAÐE, P. A. et al. Application of the Williams- Landel- Ferry model to the viscosity- temperature relationship of Australian honeys. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 56, n. 1, p. 67-75, Jan. 2002.

SOVILJ, V.; MILANOVIC, J.; PETROVIC, L. Influence of gelatin-sodium stearoyl lactylate interaction on the rheological properties of gelatin gels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 417, p. 211-216, Jan 2013.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2nd ed. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418 p.

SUBRAMANIAN, R.; UMESH HEBBAR, H.; RASTOGI, N. K. Processing of honey: a review. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 10, n. 1, p. 127-143, Aug. 2007.

TAHSIN, M. et al. Steady , dynamic and creep rheological analysis as a novel approach to detect honey adulteration by fructose and saccharose syrups: correlations with HPLC-RID results. **Food Research International**, Barking, v. 64, p. 634-646, Oct. 2014.

TOKER, O. S. et al. Temperature dependency of steady, dynamic, and creep-recovery rheological properties of ice cream mix. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 6, n. 11, p. 2974-2985, Nov. 2013.

TOSI, E. A. et al. Effect of honey high-temperature short-time heating on parameters related to quality, crystallisation phenomena and fungal inhibition. **LWT-Food Science and Technology**, Zürich, v. 37, n. 6, p. 669-678, Sept. 2004.

TURAN, N. G.; OZGONENEL, O. Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn (II) adsorption from leachate using a new biosorbent. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 173, n. 1, p. 98-105, Sept. 2011.

TURHAN, I. et al. Quality of honeys influenced by thermal treatment. **LWT-Food Science and Technology**, Zürich, v. 41, n. 8, p. 1396-1399, Nov. 2008.

UMESH HEBBAR, H.; RASTOGI, N. K.; SUBRAMANIAN, R. Properties of dried and intermediate moisture honey pProducts: a review. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 11, n. 4, p. 804-819, Aug. 2008.

UNITED STATES OF AMERICA. Department of Agriculture. **Beekeeping in the United States**. Washington, 1980. 193 p.

WEI, Z.; WANG, J.; LIAO, W. Technique potential for classification of honey by electronic tongue. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 94, n. 3/4, p. 260-266, Oct. 2009.

WHITE, J. W.; MAHER, J. Transglucosidation by honey invertase. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, New York, v. 42, n. 2, p. 360-367, Feb. 1952.

WILDMOSER, H.; SCHEIWILLER, J.; WINDHAB, E. J. Impact of disperse microstructure on rheology and quality aspects of ice cream. **LWT- Food Science and Technology**, Zürich, v. 37, n. 8, p. 881-891, Dec. 2004.

WITCZAK, M.; JUSZCZAK, L.; GAŁKOWSKA, D. Non-Newtonian behaviour of heather honey. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 104, n. 4, p. 532-537, June 2011.

XI, J. et al. Artificial neural network modeling and optimization of ultrahigh pressure extraction of green tea polyphenols. **Food Chemistry**, London, v. 141, n. 1, p. 320-326, Nov. 2013.

YANNIOTIS, S.; SKALTSI, S.; KARABURNIOTI, S. Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 72, n. 4, p. 372-377, Feb. 2006.

YOUSSEFI, S.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S. M. Comparison of Artificial Neural Network (ANN) and Response Surface Methodology (RSM) in the prediction of quality parameters of spray-dried pomegranate juice. **Drying Technology**, New York, v. 27, n. 7/8, p. 910-917, Apr. 2009.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

**ARTIGO 1 – MODELING TEMPERATURE AND CONCENTRATION
DEPENDENCE OF SELECTED BRAZILIAN HONEYS RHEOLOGICAL
PROPERTIES**

Artigo redigido conforme a norma da revista *Journal of Food Engineering*
(VERSÃO PRELIMINAR)

Modelling Temperature and Total Soluble Solids Concentration Dependence of Selected Brazilian Honeys Rheological Properties

ABSTRACT

The steady shear viscosity (η) and complex viscosity (η^*) are important rheological properties in processing and quality control of honeys. Thus, the objective of this study was to investigate the behavior of these properties in function of temperature ($^{\circ}\text{C}$) and total soluble solids (TSS) concentration ($^{\circ}\text{BRIX}$) in 40 samples of Brazilian honeys from different floral origins. All honeys showed liquid-like behavior in the temperatures and mechanical spectra evaluated, and with the exception of the orange blossom and multi-southeast samples, attended the Cox Merz Rule. It was found that viscosity varied between 147.3 Pa.s and 0.35 Pa.s and complex viscosity varied between 151.33 Pa.s and 0.42 Pa.s, at 10°C and 60°C , respectively. Four experimental models (Arrhenius, Williams-Landel-Ferry (WLF), Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) and power-law) were used to evaluate the effect of temperature on η and η^* . The Arrhenius model was the most appropriate for estimation of η of all honeys and η^* of some, where the WLF was the most appropriate for predicting η^* of the orange blossom, multi-southeast and multi-southern honeys. As expected, the increase in temperature and decrease in TSS concentration resulted in a decrease of these properties. The effect of TSS concentration on η and η^* of the honeys at different temperatures could be appropriately described by the power law and exponential models. Simplified models were proposed to determine the η and η^* from the combined effect of temperature and TSS concentration, which presented R^2 equal to 0.9540 and 0.9334, and RMSE equal to 8.00 and 10.44 for η and η^* , respectively. Thus, all models obtained in this study provided important information for proper industrialization of honeys and honey-based products.

Keywords: Cox-Merz rule, steady shear viscosity, complex viscosity, glass transition temperature, nonlinear regression

1. Introduction

Honey is a complex semi-liquid food with high nutritional value. It is a natural sweetener whose composition includes a complex mixture of sugars, where the main constituents are fructose and glucose (approximately 60 – 85%), water (approximately 15 – 20%), amino acids, vitamins, minerals, enzymes, wax, pollen, organic acids and pigments. It can be marketed in its pure form, mixed with propolis and plant extracts, or marketed as a raw material for industries (Al-Mahasneh et al., 2014; Da Costa and Pereira, 2002).

The rheological behavior of honey and its accurate prediction during all processing steps, such as transport in pipes, centrifugation, filtration and heating, are of great importance in quality control of the final product and reducing economic losses in the process. The steady shear viscosity is a very important quality parameter in honey processing and is influenced by its composition, and consequently related to its floral origin, bee species, climate conditions of the production area, harvesting methods, processing and storage conditions (Turhan et al., 2008; Yanniotis et al., 2006). Thus, there are many studies in literature which evaluated the viscosity of honey from different countries by means of the steady state shear rheological measurement (Ahmed et al., 2007; Al-Mahasneh et al., 2014; Bhandari et al., 1999; Dobre et al., 2012; Gómez-Díaz et al., 2012; Juszczak and Fortuna, 2006; Kayacier and Karaman, 2008; Nayik et al., 2015; Oroian, 2012; Oroian et al., 2013; Silva et al., 2016).

The small amplitude oscillatory shear (SAOS) test can be used in honey to adequately describe its rheology without considerable changes to its structure (Ahmed et al., 2007). The complex viscosity, measured by SAOS measurements, assesses the total resistance of the sample when subjected to a dynamic shear stress (Karasu et al., 2015; Yamul and Lupano, 2009). In mechanical spectra, the Newtonian nature of the material is confirmed if the

complex viscosity is independent of the frequency (Witczak et al., 2011). This behavior is characteristic of liquid-like macromolecular solutions, such as honey (Kayacier et al., 2014). According to the Cox-Merz Rule (Cox and Merz, 1958), the complex viscosity and the steady shear viscosity, at equivalent frequency ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) and shear rate values (s^{-1}), present similar values in non-interactive molecular dispersions. This relationship was applied in Spanish honeys at temperatures of 40°C, 45°C and 50°C (Oroian et al., 2013), but it was not obtained in creamy honeys, in function of the presence of sugar crystals (Karasu et al., 2015), or in heather honeys which form a dense gel-like fluid structure (Witczak et al., 2011).

In addition to composition, temperature has a strong influence on the rheological properties of honeys. The Arrhenius model is widely used to evaluate the influence of temperature on the viscosity of honey, but others including the Williams-Landel-Ferry (WLF), Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), and power-law models have also proven to be equally useful in evaluating this relationship (Gómez-Díaz et al., 2009; Juszczak and Fortuna, 2006; Oroian, 2012; Recondo et al., 2006). Thus, there is no consensus in literature regarding which is the best model to be used. It will depend mainly on the temperature range analyzed, the physico-chemical phenomena involved and the extrapolation capacity of the model.

One of the models most used is the WLF, which incorporates the glass transition temperature, and is suitable to describe the dependence of temperature on rheology of the honeys, mainly in the temperature range of T_G to $T_G + 100$ K (Sopade et al., 2002). Furthermore, this model can be used to predict the viscosity of the material at the glass transition temperature, which allows for determination of an extremely complex property to be measured experimentally, in function of the limitation of rheometers and viscometers (Sopade and Halley, 2004). However, according to some authors the model that allows for greatest

extrapolation of temperature data for determination of glass viscosity is the VTF (Angell et al., 1994; Recondo et al., 2006).

No studies have investigated the use of all these models in assessing the influence of temperature on the steady shear viscosity and complex viscosity of Brazilian honeys; it is therefore important that such an analysis be performed for proper prediction of these properties in different product processing steps, which result in temperature changes.

The combined effect of temperature and total soluble solids (TSS) concentration of honey plays an important practical role in the prediction of its steady shear viscosity (Oroian et al., 2013), given the ease of determining these variables. However, there is a gap in literature regarding the possibility of predicting the complex viscosity.

Thus, the purpose of the study is: 1) to evaluate application of the Cox Merz Rule in Brazilian honeys from different floral origins; 2) to evaluate the influence of temperature on the steady shear viscosity and complex viscosity of these honeys by means of the Arrhenius, WLF, VTF and Power law models; and 3) to assess the combined effect of temperature and TSS concentration of these honeys on their steady shear viscosity and complex viscosity.

2. Materials and Methods

2.1. Honey Samples

This study analyzed twenty-two samples of monofloral honey (Assapeixe (*Vernonia polysphaera*) (3), Cipó-uva (*Serjania lethalis*) (5), Eucalyptus (*Eucalyptus spp.*) (7), and Orange blossom (*Citrus sinensis*) (7)) and eighteen samples of multifloral honey from the southeast (8), south (3), northeast (3), and center west (4) regions of Brazil, which were obtained from beekeepers and

supermarkets. The honey was collected between 2014 and 2015 and the floral source of each honey was provided by the apiarist.

2.2. Total soluble solids concentration analysis

Refractive indices of honey samples were measured using a refractometer (Reichert technologies, NY, USA) at 20 °C to calculate the TSS concentration (°BRIX) based on Chataway tables (AOAC, 1995).

2.3. Rheological measurement

Both small amplitude oscillation stress (SAOS) and steady shear rheological measurements were performed using a ReoStress 6000 rheometer (TermoHaake, Karlsruhe, Germany) with a 1-mm-gap parallel plate sensor (35-mm diameter). The rheometer has a Peltier plate at the bottom that controls the temperature in the range of – 40 °C to 200 °C with an accuracy of 0.01 °C. Additionally, to minimize vertical and horizontal temperature gradients in the sample and to minimize temperature fluctuations during a test, an active Peltier-controlled hood was used as a cover, which controls the temperature within the hood to match that of the bottom Peltier plate. The instrument was programmed for a set temperature and equilibrated for 10 min.

For steady shear rheological measurements, before being used the samples were warmed to 55 °C to dissolve any crystals, and kept in flasks at 30 °C for 48 h to remove air bubbles that could interfere with rheological studies (Mossel et al., 2000). Steady shear rheology of each sample was investigated in the shear rate range of 0.1-100 s⁻¹ in 2 min by three cycles (upward, downward, and upward again) at 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C and 60 °C. Data referring to the temperatures between 10 °C and 30 °C was published by

Silva et al. (2016) for rheological characterization of Brazilian honeys from different floral regions, while data in the temperature range between 40 °C and 60 °C was exclusively for this study.

The linear viscoelastic region for SAOS tests was pre-determined by stress sweep tests for each honey sample. Oscillatory tests to obtain the complex viscosity were performed in a frequency (ω) range between 0.1 and 10 Hz at 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C and 60 °C (Ahmed et al., 2007).

All rheological measurements were conducted in duplicate and the average values are reported here.

2.4. DSC

A differential scanning calorimeter DSC-60A (Shimadzu, Japan) was used for thermal scanning of honey samples. The DSC was attached to a refrigerated cooling system that controlled and monitored temperature efficiently up to -90 °C. Samples (7-10 mg) were weighed accurately in polymer coated aluminum pans, hermetically sealed, and allowed to equilibrate at the initial temperature for 10 min. A sealed empty aluminum pan was used as a reference. Runs were conducted from -65 °C to 230 °C. The thermal scans were carried out from -90 °C to 250 °C at a scanning rate of 5 °C/min to obtain the complete thermal behavior of pure honeys from low temperature to high temperature (Ahmed et al., 2007). The mid-point glass transition temperature defined by the ASTM Standard (E 1356-03) (ASTM, 2003) was considered in this study.

2.5. Mathematical models

2.5.1. Cox-Merz Rule

Two different models were used to study the relationship between complex viscosity (η^*) and steady shear viscosity (η).

In the first model (Eq.1) the data sets of η^* vs. η are parallel and parallel to the frequency (ω) and shear rate ($\dot{\gamma}$), where the data set could be adjusted with the vertical shift factor α (Cox and Merz, 1958; Oroian et al., 2013).

$$\alpha \cdot \eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad (1)$$

The second model (Eq.2) used the power type relationship to relate η^* and η (Bistany and Kokini, 1983; Oroian et al., 2013).

$$\eta^*(\omega) = \kappa[\eta(\dot{\gamma})]^\beta |_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (2)$$

where κ and β are constants of the model determined by non-linear regression of the experimental data.

2.5.2. Temperature dependence of steady shear viscosity and complex viscosity

Four different models were used to study the temperature dependence of the rheological parameters η^* and η : *Williams–Landel–Ferry* (WLF), *Vogel–Taumman–Fulcher* (VTF), Arrhenius, and Power Law.

WLF model (Eq. 3)

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_G}\right) = -\frac{C_1(T-T_G)}{C_2+(T-T_G)} \quad (3)$$

where η – steady shear viscosity (Pa.s), η_G - glass transition viscosity (Pa.s), T - absolute temperature (K), T_G - glass transition temperature (K) and C_1, C_2 - universal constants.

The fitting of experimental data by the WLF model, was performed by nonlinear regression analysis in different forms (Recondo et al., 2006):

- 1) Fixing C_1 and C_2 as universal constants (WLF₁);
- 2) Fixing C_1 and C_2 as universal constants and considering T_G obtained experimentally (WLF₂);
- 3) Utilizing T_G obtained experimentally and η_G equal to 10^{11} Pa.s (WLF₃);
- 4) Utilizing T_G obtained experimentally (WLF₄).

The model whose data fit best to the relationship between viscosity and temperature were also used to evaluate the relationship between the complex viscosity and temperature.

VTF model (Eq. 4)

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (4)$$

where η – steady shear viscosity (Pa.s), η_{∞} - steady shear viscosity (Pa.s) at $T = \infty$ and T_0 - absolute temperature at which the relaxation time relevant to molecular displacements becomes infinite and B - phenomenological coefficient.

In some studies the value of T_0 is fixed at 184 K, as estimated for sugar solutions in aqueous medium with similar TSS concentrations (Parker and Ring, 1995). In others, the value used for T_0 is equal to T_G (Angell et al., 1994; Oroian, 2012).

Fitting of experimental data by the VTF model was performed by nonlinear regression analysis in different forms:

- 1) Utilizing T_0 equal to 184 K (VTF₁);
- 2) Utilizing T_0 equal to T_G (VTF₂).

The model whose data fit best to the relationship between viscosity and temperature were also used to evaluate the relationship between the complex viscosity and temperature.

Arrhenius Model (Eq. 5)

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_{at,\eta}}{R.T} \quad (5)$$

where η – steady shear viscosity or complex viscosity (Pa.s), η_0 - material constant (Pa.s), $E_{at,\eta}$ - flow activation energy (J/mol), R - gas constant (J/mol.K), and T - absolute temperature (K).

Power Law model (Eq. 6)

$$\eta = k(T - T_G)^m \quad (6)$$

where η – steady shear viscosity or complex viscosity (Pa.s), T - absolute temperature (K), T_G - glass transition temperature (K), and k and m - constants.

2.5.3.Effect of total soluble solids concentration

The steady shear viscosity, complex viscosity and some model constants (T_G , B , $E_{at,\eta}$ and m) were evaluated using power law (Eq. 7) and exponential models (Eq. 8).

$$y = A_1 C^{b_1} \quad (7)$$

$$y = A_2 \exp(b_2 C) \quad (8)$$

where y is the variable model response (steady shear viscosity (Pa.s), complex viscosity (Pa.s), T_G concerning the WLF₁ model, B concerning the

VTF₁ model, $E_{at,\eta}$ concerning the Arrhenius model or m concerning the power law model).

2.5.4. Combined effect of temperature and total soluble solids concentration

The following models (Eq. 9 and 10) were investigated to evaluate the combined effect of temperature and TSS concentration on steady shear viscosity and complex viscosity:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(D_1 C + \frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

$$\eta = \eta_0 C^{D_2} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

where C is the TSS concentration in °BRIX, T is the temperature (K) and η_0 , D_1 , D_2 are parameters determined by non-linear regression analysis.

2.6. Statistical Analysis

The data corresponding to TSS concentration was analyzed by one-factor analysis of variance (ANOVA). Multiple comparisons were performed using the Tukey's multiple-range test and statistical significance was set at $\alpha = 0.05$.

It should be mentioned that a nonlinear regression technique that uses the Levenberg-Marquardt method to solve nonlinear regression was used. The performance of derived models was evaluated using the statistical parameter root mean square error (RMSE – Eq. 11) in addition to R^2 . These parameters can be calculated as follows:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N (y_{exp,i} - y_{pred,i})^2} \quad (11)$$

where $y_{exp,i}$ is the experimental data, $y_{pre,i}$ is the predicted data by the each nonlinear model, and N is the number of data points. This statistical analysis was performed using version 9.1 of the SAS (Statistical Analysis System) software.

3. Results and Discussion

Table 1 shows the results for the TSS concentration of the honeys. The multifloral-centerwest type presented a TSS content significantly lower ($p < 0.005$) than the assa peixe, cipó uva, orange blossom and multifloral-southeast types. The range of TSS values found in this study, 80.89 to 83.57°BRIX, is higher than that found in Mexican honeys, 77.0 to 80.67% (Viuda-Martos et al., 2010), honeys of India, 79.16 to 80.03% (Nayik and Nanda, 2015) and those produced in Rio Grande do Norte, Brazil, 70 to 81% (Costa et al., 2013). However it resembles the values obtained in honeys from Spain, 80.4 to 82.0% (Oroian et al., 2013), Romania, 79.8 to 81.94% (Oroian, 2013, 2012) and Israel, 80.5 to 83.2% (Cohen and Weihs, 2010). Anomalous TSS values may indicate product adulteration (Terrab et al., 2004), which was not observed in this study.

Table 1 TSS Concentration (°BRIX) of selected Brazilian honeys.

Type	TSS (°BRIX)*
Assa Peixe	83.565 ± 0.69 ^a
Cipó Uva	83.572 ± 0.90 ^a
Eucalyptus	82.146 ± 0.86 ^{ab}
Orange Blossom	83.527 ± 0.53 ^a
Multi-Southeast	82.902 ± 0.38 ^a
Multi-South	82.429 ± 0.36 ^{ab}
Multi-Northeast	82.242 ± 0.86 ^{ab}
Multi-Centerwest	80.889 ± 1.37 ^b

Values with different superscripts in one column indicate that average scores for the Brazilian honey are significantly different according to Tukey's test ($p < 0.05$).

*Mean and standard deviation of the mean

Figure 1 shows the dynamic rheological behavior of Brazilian honeys in a wide temperature range. The η^* is independent of frequency, indicating a liquid-like behavior of the honeys, reported by many authors in literature (Kayacier et al., 2014; Nayik et al., 2015; Oroian et al., 2013; Yoo, 2004). The increase in temperature results in an increased kinetic energy of the honeys, causing a decrease in intermolecular forces and consequent reduction of η^* (Recondo et al., 2006). The honey cipó uva (Figure 1 – b) presented, at 10 Hz, a variation of its η^* between 151.33 Pa.s and 0.67 Pa.s at 10°C and 60°C, respectively. This honey showed the highest η^* values, except at 60°C. At this temperature, the highest value of η^* was equal to 0.84 Pa.s, referring to the honey assa peixe (Figure 1 – a). On the other hand, the multifloral-centerwest honey (Figure 1 – h) showed the lowest η^* values, in the range of 53.72 at 10°C and 0.42 Pa.s at 60°C.

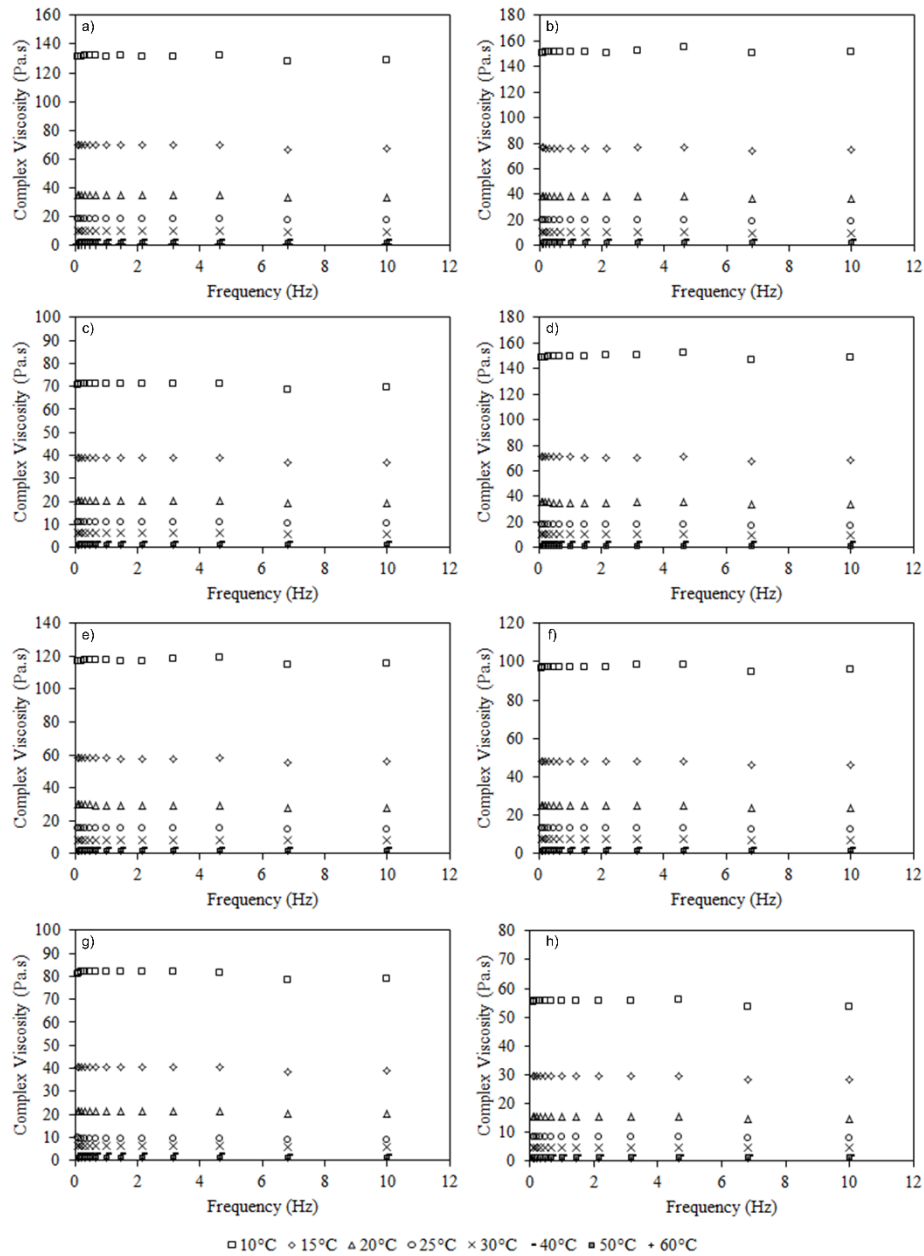


Fig. 1. Effect of temperature on complex viscosity obtained from sweep test of selected Brazilian honeys: a) Assa Peixe; b) Cipó Uva; c) Eucalyptus; d) Orange Blossom; e) Multi-Southeast; f) Multi-South; g) Multi-Northeast; h) Multi-Centerwest

With regards to the steady shear viscosity (Table 2), results for the temperatures of 10 to 30°C have been reported in a previous study conducted by the authors (Silva et al., 2016). In temperatures of 40 to 60°C the honeys presented an excellent fit to the Newton model, with R^2 greater than 0.9995 and RMSE less than 1.7120, which confirms the results obtained in other studies (Dobre et al., 2012; Nayik et al., 2015; Oroian, 2012). Furthermore, just as η^* , η decreases with increasing temperature for all honeys.

Table 2 Viscosity at different temperature of selected Brazilian honeys.

Type	Temperature (°C)	η (Pa.s)	R^2	RMSE
Assa Peixe	10*	120.9	0.9986	129.7000
	15*	62.4	0.9997	32.3135
	20*	30.8	0.9999	6.8958
	25*	17.0	0.9999	6.8958
	30*	9.1	1.0000	2.3595
	40	3.14	0.9999	0.6891
	50	1.36	0.9998	0.5542
	60	0.66	0.9997	0.3183
Cipó Uva	10*	147.3	0.9972	224.5000
	15*	75.9	0.9994	53.7185
	20*	37.8	0.9999	9.7050
	25*	19.9	0.9999	9.7050
	30*	9.5	1.0000	3.2970
	40	3.79	0.9999	1.2124
	50	1.56	0.9995	0.9677
	60	0.67	1.0000	0.076
Eucalyptus	10*	68.3	0.9996	37.8488
	15*	36.0	0.9999	9.4897
	20*	18.3	1.0000	2.3805
	25*	10.4	1.0000	2.3805
	30*	5.8	1.0000	1.3866
	40	2.13	0.9999	0.6108
	50	0.92	0.9999	0.2518
	60	0.44	0.9998	0.1742
Orange Blossom	10*	131.7	0.9978	179.0000
	15*	66.9	0.9996	37.7494
	20*	33.1	0.9999	7.6072
	25*	18.0	0.9999	7.6072
	30*	9.7	1.0000	2.2275
	40	3.44	0.9997	1.712

Table 2, conclusion

Type	Temperature (°C)	η (Pa.s)	R ²	RMSE
Orange Blossom	50	1.41	1.0000	0.2543
	60	0.66	0.9998	0.2357
Multi-Southeast	10*	100.9	0.9989	96.8818
	15*	52.0	0.9998	20.1531
	20*	26.3	1.0000	5.0345
	25*	14.1	1.0000	5.0345
	30*	7.8	1.0000	2.0631
	40	2.86	0.9997	1.4731
	50	1.18	0.9999	0.377
	60	0.57	0.9996	0.3451
Multi-South	10*	88.0	0.9993	65.3397
	15*	45.5	0.9999	14.4812
	20*	23.4	1.0000	4.5729
	25*	13.3	1.0000	4.5729
	30*	7.0	1.0000	1.6388
	40	2.57	1.0000	0.5213
	50	1.11	0.9999	0.2795
	60	0.53	0.9998	0.2032
Multi-Northeast	10*	76.2	0.9994	53.4431
	15*	39.8	0.9999	10.6628
	20*	19.9	1.0000	2.7368
	25*	11.1	1.0000	2.7368
	30*	6.3	1.0000	1.4268
	40	2.28	0.9999	0.6079
	50	0.95	0.9998	0.3491
	60	0.47	0.9999	0.1258
Multi-Centerwest	10*	50.1	0.9998	21.6130
	15*	26.8	0.9999	6.4258
	20*	14.2	1.0000	2.0539
	25*	7.8	1.0000	2.0539
	30*	4.4	1.0000	1.4389
	40	1.66	0.9999	0.3912
	50	0.76	0.9997	0.3917
	60	0.35	0.9997	0.1647

*Reference (SILVA et al., 2016)

3.1. Cox Merz Rule

The relationship between η and η^* can be evaluated by the Cox Merz Rule (Equations 1 and 2 - Table 3), which allows for comparing the

measurements obtained in dynamic-oscillatory tests with shear testing at steady state (Steffe, 1996). In the frequency range of 0.62 to 62.83 rad/s and shear of 0.62 to 62.83 s⁻¹ at temperatures of 10 to 60°C, all honeys evaluated, with the exception of Orange blossom (H₄) and Multi-Southeast (H₅), attended the Cox Merz Rule since they presented a shift factor (α) close to 1 (0.913 to 0.998), with R² greater than 0.9944 and RMSE less than 2.0096. At temperatures below 30°C Spanish honeys did not meet the rule, with η^* values less than η (Oroian et al., 2013). However, as observed in the present study, when not meeting the Cox Merz Rule, the η^* is typically greater than the η , and deviation occurs due to deterioration of the material structure as a result of the effect of the shear rate applied on the system (Chamberlain and Rao, 1999).

The data of η^* and η cited above also showed a good fit to the power type relationship (Table 3), with R² greater than 0.9967 and RMSE less than 1.3618. The κ parameter ranged from 1.185 to 0.742 for the honeys assa peixe and multi-northeast, respectively. The parameter β ranged from 0.970 to 1.082 for the eucalyptus and multi-northeast honeys, respectively. This variation was similar to that observed for Spanish honeys (Oroian et al., 2013). However, heather honeys showed values significantly different to those of this study, where κ varied from 0.017 to 0.264 and β varied from 1.39 to 2.11, and these values are characteristic of non-Newtonian fluids (Witczak et al., 2011). There was not influence of soluble solids content in the parameters α , k and β , corroborating the results of other authors (Oroian et al., 2013; Witczak et al., 2011).

Table 3 Shift factor (α) of the Cox Merz Rule and k and β parameters of power type relationship of selected Brazilian honeys.

Parameter	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈
α	0.933±0.01	0.998±0.01	0.968±0.01	0.905±0.01	0.884±0.01	0.934±0.01	0.957±0.01	0.913±0.01
R ²	0.9993	0.9997	0.9988	0.9978	0.9986	0.9989	0.9944	0.9994
RMSE	1.0978	0.8227	0.7767	2.0096	1.2492	0.9839	1.8648	0.4022
κ	1.185±0.02	0.985±0.01	1.162±0.02	0.813±0.02	0.893±0.02	0.876±0.01	0.742±0.03	1.016±0.01
β	0.978±0.01	1.003±0.01	0.970±0.01	1.065±0.01	1.053±0.01	1.047±0.01	1.082±0.01	1.021±0.01
R ²	0.9994	0.9997	0.9991	0.9992	0.9995	0.9996	0.9967	0.9995
RMSE	1.0347	0.8224	0.6885	1.3618	0.8135	0.6343	0.9967	0.3860

H₁ – Assa Peixe; H₂ – Cipó Uva; H₃ – Eucalyptus; H₄ - Orange blossom ; H₅ - multifloral honey from Southeast Brazil region; H₆ - multifloral honey from Southern Brazil region; H₇ - multifloral honey from Northeastern Brazil region; H₈ - multifloral honey from Center west Brazil region.

3.2. Influence of temperature and total soluble solids concentration

The influence of temperature on viscosity was investigated using various models widely discussed in literature (Table 4). Regarding the WLF, adjustments of experimental data for the model were performed by nonlinear regression in 4 different ways (Recondo et al., 2006). Among these methods of manipulating the WLF equation, the WLF₁ model, where C₁ (-) and C₂ (K) are defined as universal constants equal to -40.16 and 51.6 K, resulted in the best fit since it showed the highest R² (> 0.9990) and lowest RMSE value (< 1.6238). In contrast, the WLF₂ model, which uses the aforementioned universal constants and the experimental T_G values, presented the worst fit with R² greater than 0.9766 and RMSE less than 7.0750.

In a comparative study of different methods for adjusting the WLF model to the experimental data of supersaturated carbohydrates system models, the results obtained were similar to the present study with regards to WLF₁ and WLF₂ for honeys, both in relation to the adjust quality and the parameters predicted by the models. For solutions of fructose, fructose-glucose and glucose, the WLF₄ which uses T_G obtained experimentally showed the highest values of R² (> 0.992) (Recondo et al., 2006).

Other authors employed the WLF₁ model in their studies (Al-Malah et al., 2001; Juszczak and Fortuna, 2006) and obtained results different from those of this study (Table 4) for the predicted values of η_G , from 2.21×10^{11} Pa.s to 2.62×10^{11} Pa.s and 1.88×10^{11} Pa.s to 2.86×10^{11} Pa.s, respectively, and for T_G from 223.83 K to 228.44 K and 220.34 K to 227.43 K, respectively. The T_G values predicted in these studies are close to those obtained experimentally for the selected Brazilian honeys (Silva et al., 2016) (Figure 2). Figure 2 shows the discrepancy between the T_G values obtained experimentally and the values obtained by the WLF₁ model using the steady shear viscosity data and WLF₁

using the complex viscosity data. Thus, despite the quality of fit of the WLF₁ model, it was not able to predict T_G values similar to those obtained by DSC.

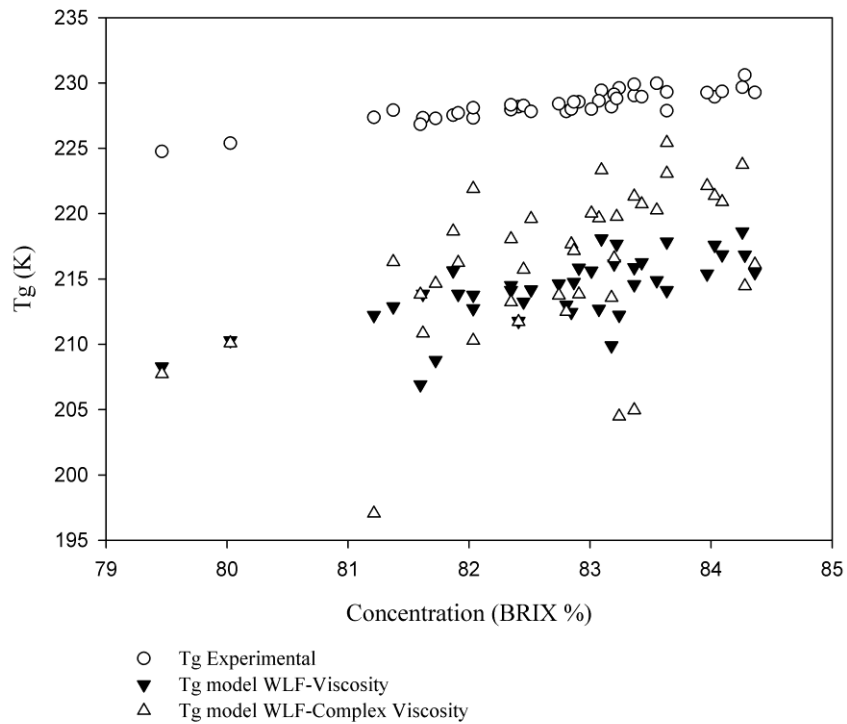


Fig. 2. T_G values obtained by different methods as a function of TSS concentration of selected Brazilian honeys.

When fixing the glass viscosity equal to 10^{11} Pa.s, despite the different experimental values of T_G for the honeys, as in the WLF₃ model, it does not significantly lose its prediction quality (Sopade et al., 2002).

The WLF₄ model was applied in evaluation of the influence of temperature on viscosity of honeys from Romania (Oroian, 2012) and those from Australia (Sopade et al., 2002). In both cases, the WLF₄ was considered the best model compared to the Arrhenius, VTF and Power law models. With

respect to the predicted values of the constants C_1 , C_2 (K), as in this study they were different from the values used in WLF₁, considered universal constants, indicating that they may vary in function of the material under study, as observed by Sopade and Halley (2004).

Table 4 Parameters calculated through nonlinear regression of WLF, VTF, Arrhenius (A), Power Law (PL) for Brazilian honey steady shear viscosity.

Model	Parameter	Type			
		Assa Peixe	Cipó Uva	Eucalyptus	Orange Blossom
WLF ₁	η_G (Pa.s)	1.01×10^{12}	1.09×10^{12}	7.87×10^{11}	9.63×10^{11}
	T_G (K)	215.27±2.93	215.70±1.53	212.97±1.91	215.62±2.36
	R ²	0.9994	0.9990	0.9995	0.9996
	RMSE	1.0334	1.6238	0.5177	0.9446
WLF ₂	η_G (Pa.s)	1.00×10^{11}	1.21×10^{11}	7.41×10^{10}	1.18×10^{11}
	R ²	0.9790	0.9810	0.9768	0.9834
	RMSE	6.0748	7.0750	3.6040	5.8725
WLF ₃	C_1	33.87±0.87	33.96±0.52	34.01±0.60	34.15±0.39
	C_2 (K)	34.86±2.75	35.92±1.45	33.72±1.70	35.90±2.17
	R ²	0.9989	0.9984	0.9990	0.9992
	RMSE	1.4097	2.0617	0.7378	1.2990
WLF ₄	η_G (Pa.s)	3.51×10^9	4.00×10^9	1.32×10^{10}	9.27×10^9
	C_1	31.94±0.54	32.22±0.73	32.26±1.31	32.40±1.14
	C_2 (K)	46.17±1.42	48.07±1.39	42.79±4.43	49.05±4.48
	R ²	0.9991	0.9984	0.9993	0.9993
	RMSE	1.2744	2.024	0.6469	1.2086
VTF _{1*}	η_∞ (Pa.s)	5.57×10^{-5}	5.46×10^{-5}	5.17×10^{-5}	4.94×10^{-5}
	B (K)	1456.47±66.1	1465.71±35.1		
		2	9	1404.36±40.55	1464.07±54.08
	R ²	0.9991	0.9986	0.9992	0.9993
VTF _{2*}	η_∞ (Pa.s)	2.06×10^{-2}	2.3×10^{-2}	1.29×10^{-2}	1.87×10^{-2}
	B (K)	467.88±21.06	474.19±16.37	475.50±16.23	479.64±8.46
	R ²	0.9966	0.9958	0.9970	0.9972
	RMSE	2.4314	3.3224	1.3009	2.4207
A	$E_{at,\eta}$ (kJ/mol)	91.94±4.49	92.53±2.37	88.45±2.74	92.46±3.63
	η_G (Pa.s)	3.10×10^{-15}	1.42×10^{-15}	5.81×10^{-15}	1.92×10^{-15}
	R ²	0.9998	0.9997	0.9997	0.9998
	RMSE	0.6400	0.9321	0.3743	0.5685
PL	κ (Pa.s)	8.81×10^{15}	1.03×10^{16}	3.61×10^{15}	1.39×10^{16}
	M	7.86±0.38	7.94±0.18	7.76±0.25	7.98±0.22
	R ²	0.9993	0.9990	0.9995	0.9996

Table 4, conclusion

Model	Parameter	Type			
		Assa Peixe	Cipó Uva	Eucalyptus	Orange Blossom
PL	RMSE	1.0713	1.6586	0.5345	0.9669
Model	Parameter	Multi-Southeast	Multi-Southern	Multi-Northeastern	Multi-Centerwest
WLF ₁	η_G (Pa.s)	8.63×10^{11}	8.69×10^{11}	8.61×10^{11}	7.40×10^{11}
	T_G (K)	214.78±1.39	213.85±0.99	212.81±5.46	210.47±2.83
	R ²	0.9996	0.9997	0.9995	0.9996
	RMSE	0.7238	0.5240	0.6114	0.3645
WLF ₂	η_G (Pa.s)	9.63×10^{10}	9.29×10^{10}	8.23×10^{10}	6.54×10^{10}
	R ²	0.9809	0.9792	0.9803	0.9766
	RMSE	4.8347	4.3875	3.7068	2.6514
WLF ₃	C ₁	34.12±0.33	34.02±0.19	34.05±0.98	34.04±0.58
	C ₂ (K)	35.20±1.11	34.77±1.10	34.21±3.59	32.96±1.63
	R ²	0.9991	0.9993	0.9990	0.9990
	RMSE	1.0368	0.8116	0.8295	0.5495
WLF ₄	η_G (Pa.s)	9.96×10^9	2.69×10^9	1.38×10^{10}	2.56×10^9
	C ₁	32.34±0.85	32.00±0.30	32.31±2.04	31.60±0.94
	C ₂ (K)	46.79±4.29	47.14±1.87	43.46±6.09	45.00±2.48
	R ²	0.9993	0.9994	0.9991	0.9992
	RMSE	0.934	0.723	0.8015	0.5003
VTF _{1*}	η_∞ (Pa.s)	4.73×10^{-5}	5.10×10^{-5}	6.27×10^{-5}	5.65×10^{-5}
	B (K)	1443.96±30.8	1422.97±21.4	1405.45±114.3	1352.83±58.72
	R ²	0.9993	0.9995	0.9992	0.9992
	RMSE	0.9182	0.7027	0.7488	0.4880
VTF _{2*}	η_∞ (Pa.s)	1.60×10^{-2}	1.48×10^{-2}	1.33×10^{-2}	1.03×10^{-2}
	B (K)	478.70±9.02	478.70±7.01	477.37±21.31	481.70±17.01
	R ²	0.9970	0.9973	0.9970	0.9968
	RMSE	1.9013	1.5692	1.4512	0.9766
A	$E_{at,\eta}$ (kJ/mol)	91.10±2.07	89.68±1.43	88.54±7.70	84.97±3.94
	η_G (Pa.s)	1.89×10^{-15}	2.67×10^{-15}	2.63×10^{-15}	1.48×10^{-15}
	R ²	0.9999	0.9999	0.9997	0.9999
	RMSE	0.3937	0.3358	0.4317	0.1736
PL	κ (Pa.s)	6.33×10^{15}	4.44×10^{15}	8.93×10^{15}	1.83×10^{15}
	M	7.91±0.14	7.85±0.12	7.78±0.52	7.65±0.23
	R ²	0.9995	0.9997	0.9994	0.9995
	RMSE	0.7459	0.5404	0.6246	0.3714

1, 2, 3 and 4 - Different forms to fitting of experimental data by the WLF model; 1* and 2* - Different forms to fitting of experimental data by the VTF model

The VTF₁ model, in which a T₀ value of 184 K was used, showed higher quality of fit of the experimental data than the VTF₂ model, where T₀ was equal to T_G. This contradicts the results of a study regarding the influence of temperature on the viscosity of Australian honeys in subzero temperatures (Sopade and Halley, 2004). In it the authors concluded that the use of T_G increases the predictive ability of the WLF and VTF models. Some authors opted for use of VTF₁ (Oroian et al., 2013; Recondo et al., 2006) in their analysis, obtaining results that corroborate with those of this study. Others used VTF₂ (Gómez-Díaz et al., 2009; Oroian, 2012) and obtained η_{∞} values on the order of 10⁻⁴ Pa.s, and B values ranging from 602.85 K to 718.94 K and 617.0 K to 757.1 K, respectively, which differ greatly from those presented in Table 4.

When comparing the regression parameters of all models for the steady shear viscosity in Table 4, the Arrhenius model stands out as that with the highest R² value (> 0.9997) and lowest RMSE (< 0.1736) for all honeys. In contrast, for Argentine honeys (Recondo et al., 2006) in the temperature range of -5°C to 67°C, the VTF model was the most appropriate, and for Spanish honeys (Gómez-Díaz et al., 2009) in the temperature range between 7°C and 55°C, the power law model showed the best fit of the experimental data for most of the analyzed honeys.

The activation energy (E_{at, η}) (Table 4) ranged from 84.57 to 92.53 kJ/mol for the honeys cipó uva and multi-centerwest, respectively, similar to that reported in literature (Khanlari et al., 2012; Nayik et al., 2015; Oroian, 2012; Oroian et al., 2013; Saxena et al., 2014). The effect of TSS concentration on E_{at, η} may be described properly (p < 0.05) by means of the power law (eq. 7) and exponential equations (eq. 8) (Table 5). The increase in TSS concentration results in an exponential increase in activation energy, indicating that the viscosity is more sensitive to temperature changes at higher TSS concentration as demonstrated in another study (Oroian et al., 2013).

The influence of honey TSS concentration on the T_G coefficient of the WLF_1 model, on the B coefficient of the VTF_1 model and on the coefficient m in the power law model was also appropriately described ($p < 0.05$) through the power law (eq. 7) and exponential equations (eq. 8) (Table 5). With increasing TSS concentration, all parameters of the models evaluated increased exponentially. The behavior observed for T_G is indicated in the diagram of different states of a food as a function of the solids content and temperature (Rahman, 2006). Understanding this behavior is important in the selection of appropriate temperature and TSS conditions in processing and storage in order to allow greater stability of the food (Rahman, 2006). The coefficient B is indicative of fluid fragility. The higher its value the more resistant is the material structure to thermal degradation (Angell et al., 1994). Thus, with increasing TSS concentration honeys are considered less vulnerable to this type of degradation. The constant m, despite its increase with TSS concentration, has no physical significance (Recondo et al., 2006).

Table 5 Effect of TSS concentration on the models parameters WLF₁, VTF₁, Arrhenius and power law.

Parameter	Power Law model				Exponential model			
	A ₁	b ₁	R ²	RMSE	A ₂	b ₂	R ²	RMSE
T _G (K) – Predicted	10.97	(6.73±0.11) x 10 ⁻¹	0.9761	0.3003	108.77±12.18	(8.19±1.35) x 10 ⁻³	0.9714	0.3041
B (K)	7.57 x 10 ⁻²	2.23±0.36	0.9809	5.3582	151.80±55.61	(2.71±0.44) x 10 ⁻²	0.9803	5.4442
E _{at,η} (kJ/mol)	2.57 x 10 ⁻³	2.37±0.39	0.9812	0.3562	8.31±3.27	(2.88±0.47) x 10 ⁻²	0.9834	0.3624
m	1.01 x 10 ⁻¹	(9.86±0.35) x 10 ⁻¹	0.8239	0.0443	2.91±1.03	(1.20±0.43) x 10 ⁻²	0.823	0.0444

The influence of temperature on the complex viscosity was evaluated by the WLF and VTF models which showed the best fits of steady shear viscosity data, in addition to the Arrhenius and power law models (Table 6). Contrary to what was observed for the steady shear viscosity, the Arrhenius model showed the best values of the statistical parameters only for the honeys *assa peixe*, *cipó uva*, *eucalyptus*, *multi-northeastern* and *multi-centerwest*, with R^2 values greater than 0.9994 and RMSE values less than 0.8476 (Table 6). For the honeys *orange blossom*, *multi-southeast* and *multi-southern*, the WLF model presented R^2 values greater than 0.9999 and small RMSE values (<0.4133) (Table 6), more suitable for determining the complex viscosity in function of the temperature of these honeys.

There was no proper adjustment of the coefficients of these models in relation to the TSS concentration ($p > 0.05$). The $E_{at,\eta}$ was between 86.34 kJ/mol and 100.40 kJ/mol for the *multi-centerwest* and *orange blossom* honeys, respectively, which corroborates with the values obtained for honeys from Turkey (Kayacier et al., 2014). The T_G predicted for the WLF model ranged from 210.44 K to 220.70 K and also differed from the experimental values obtained by DSC (Figure 2). The B values varied between 1361.68 K and 1581.04 K for the *eucalyptus* and *orange blossom* honeys, respectively, and are in the range of values obtained by other authors considering the steady shear viscosity data (Oroian et al., 2013; Recondo et al., 2006). The m coefficient ranged from 7.53 to 8.63 for the *eucalyptus* and *orange blossom* honeys, respectively, which were also in concordance with the values obtained for honeys and the modeled supersaturated carbohydrate solutions considering steady shear viscosity data (Recondo et al., 2006).

Table 6 Parameters calculated through nonlinear regression of WLF, VTF, Arrhenius, Power Law for Brazilian honey complex viscosity.

Model	Parameter	Type			
		Assa Peixe	Cipó Uva	Eucalyptus	Orange Blossom
WLF	η_G (Pa.s)	1.63×10^{12}	9.07×10^{11}	1.44×10^{12}	5.52×10^{11}
	T_G (K)	214.64±9.51	217.70±5.13	210.44±7.33	220.27±4.50
	R ²	0.9991	0.9997	0.9990	1.0000
	RMSE	1.3546	0.9166	0.7533	0.2561
VTF	η_∞ (Pa.s)	1.45×10^{-4}	4.64×10^{-5}	1.56×10^{-4}	2.19×10^{-5}
	B	1457.34±208.79	1518.09±119.53	1361.68±139.20	1581.04±112.96
	R ²	0.9987	0.9995	0.9987	1.0000
	RMSE	1.5887	1.1413	0.8831	0.1215
Arrhenius	η_G (Pa.s)	1.74×10^{-13}	4.00×10^{-15}	1.23×10^{-12}	7.15×10^{-16}
	$E_{at,\eta}$ (kJ/mol)	92.04±14.07	96.12±8.11	85.60±9.48	100.40±7.63
	R ²	0.9996	0.9999	0.9994	0.9995
	RMSE	0.8476	0.5659	0.5984	1.1127
Power Law	κ (Pa.s)	1.40×10^{17}	1.10×10^{17}	1.15×10^{16}	6.34×10^{17}
	m	7.86±1.16	8.22±0.62	7.53±0.80	8.63±0.58
	R ²	0.9990	0.9997	0.9990	1.0000
	RMSE	1.4024	0.9352	0.7762	0.3095

Table 6, conclusion

Model	Parameter	Type			
		Multi-Southeast	Multi- Southern	Multi- Northeastern	Multi-Centerwest
WLF	η_G (Pa.s)	6.05×10^{11}	5.79×10^{11}	4.98×10^{11}	6.75×10^{11}
	T_G (K)	218.06±2.56	218.42±4.21	216.61±2.99	211.42±3.12
	R ²	0.9999	1.0000	0.9994	0.9995
	RMSE	0.4133	0.1476	0.6924	0.4016
VTF	η_∞ (Pa.s)	2.60×10^{-5}	2.85×10^{-5}	2.40×10^{-5}	4.75×10^{-5}
	B	1522.10±62.28	1532.12±100.34	1487.23±70.82	1372.38±64.11
	R ²	0.9998	1.0000	0.9992	0.9993
	RMSE	0.5742	0.2177	0.7611	0.4981
Arrhenius	η_G (Pa.s)	5.24×10^{-16}	1.10×10^{-15}	6.79×10^{-16}	9.63×10^{-15}
	$E_{at,\eta}$ (kJ/mol)	96.39±4.20	97.09±6.84	94.07±4.77	86.34±3.80
	R ²	0.9998	0.9996	0.9994	0.9997
	RMSE	0.4886	0.6198	0.6723	0.3221
Power Law	κ (Pa.s)	6.63×10^{16}	1.38×10^{17}	3.06×10^{16}	3.15×10^{15}
	m	8.35±0.31	8.46±0.59	8.25±0.26	7.77±0.21
	R ²	0.9999	1.0000	0.9993	0.9995
	RMSE	0.4191	0.1537	0.6964	0.4101

The effect of TSS concentration on the steady shear viscosity and complex viscosity of selected Brazilian honeys at different temperatures may be adequately described by the power law (eq. 7) and exponential models (eq. 8) (Table 7), since the most R^2 and RMSE values were very similar for both models. These results are similar to those obtained in the evaluation of Spanish honeys in the temperature range of 25°C to 50°C (Oroian et al., 2013). The increase in TSS concentration and consequent reduction in water content causes an increase in steady shear viscosity and complex viscosity values, due to the ability of water to dilute food systems (Steffe, 1996).

The combined effect of temperature and TSS concentration presents an important practical application in determination of the rheological properties steady shear viscosity and complex viscosity of honeys. The values of the constants determined for the models with respect to equations 9 and 10 and their respective statistical parameters are shown in Table 8. The model that presented the lowest RMSE and highest R^2 was that of equation 9 for both properties. In evaluation of Spanish honeys the same equation was defined as the best model for determining the steady shear viscosity (Oroian et al., 2013), however its R^2 was equal to 0.8221, lower than the R^2 equal to 0.9540 obtained in this study, and its coefficients (η_1 , D_1 and E_a) varied greatly from those presented in Table 8. The activation energy of the steady shear viscosity prediction models was lower than the complex viscosity, indicating that the latter is more sensitive to temperature changes. This demonstrates the increased sensitivity of measurements made by means of dynamic oscillatory testing and the efficiency in determination of physical and chemical changes of the materials (Oroian et al., 2013).

Table 7 Effect of TSS concentration in the steady shear viscosity and complex viscosity.

	Power Law Model					Exponential model			
	T (°C)	A ₁	b ₁	R ²	RMSE	A ₂	b ₂	R ²	RMSE
η	10	(4.02±0.58) x 10 ⁻⁷¹	37.73±3.29	0.9359	8.4758	(4.31±0.14) x 10 ⁻¹⁵	0.45±0.04	0.9365	8.4383
	15	(3.09±0.43) x 10 ⁻⁶⁸	36.08±3.13	0.9331	4.3343	(1.17±0.36) x 10 ⁻¹⁴	0.43±0.04	0.9338	4.3125
	20	(1.54±0.20) x 10 ⁻⁶⁴	33.99±2.93	0.9161	2.3306	(4.65±0.14) x 10 ⁻¹⁴	0.41±0.04	0.9169	2.3196
	25	(4.10±0.49) x 10 ⁻⁶¹	32.07±2.69	0.9371	1.0365	(1.69±0.45) x 10 ⁻¹³	0.39±0.03	0.9377	1.0314
	30	(3.98±0.49) x 10 ⁻⁵⁵	28.81±2.80	0.9794	0.2762	(2.29±0.64) x 10 ⁻¹²	0.35±0.03	0.9795	0.2749
	40	(5.64±0.54) x 10 ⁻⁵¹	26.42±2.17	0.9193	0.2022	(9.23±0.20) x 10 ⁻¹²	0.32±0.03	0.9198	0.3918
	50	(4.98±0.43) x 10 ⁻⁴⁶	23.65±1.95	0.9243	0.0755	(6.19±0.12) x 10 ⁻¹¹	0.29±0.02	0.9253	0.1505
60	(2.92±0.22) x 10 ⁻³⁹	19.95±1.68	0.9805	0.0165	(1.17±0.20) x 10 ⁻⁰⁹	0.24±0.02	0.9806	0.0629	
η*	10	(3.33±0.59) x 10 ⁻⁶⁸	36.23±4.04	0.9292	9.7161	(2.10±8.47) x 10 ⁻¹⁴	0.44±0.05	0.9295	9.6957
	15	(3.29±0.51) x 10 ⁻⁶⁴	33.99±3.51	0.9609	3.3357	(9.50±0.33) x 10 ⁻¹⁴	0.41±0.04	0.9671	3.3043
	20	(5.22±0.77) x 10 ⁻⁵⁷	30.08±3.32	0.9717	1.3098	(2.33±7.72) x 10 ⁻¹²	0.36±0.04	0.9723	1.2964
	25	(3.60±0.50) x 10 ⁻⁵⁸	30.54±3.17	0.9257	1.1247	(7.73±0.25) x 10 ⁻¹³	0.37±0.04	0.9268	1.1159
	30	(1.29±0.15) x 10 ⁻⁵¹	26.99±2.66	0.9710	0.3491	(1.48±3.93) x 10 ⁻¹¹	0.33±0.03	0.9719	0.3436
	40	(7.68±0.02) x 10 ⁻⁴²	21.68±4.39	0.9456	0.1636	(1.16±5.10) x 10 ⁻⁰⁹	0.26±0.05	0.9447	0.1649
	50	(3.38±0.60) x 10 ⁻³⁹	20.12±3.97	0.7295	0.2107	(2.28±9.04) x 10 ⁻⁰⁹	0.24±0.05	0.7567	0.2021
60	(6.18±0.90) x 10 ⁻⁴⁰	20.33±3.27	0.8627	0.0562	(8.75±0.29) x 10 ⁻¹⁰	0.25±0.04	0.8650	0.0557	

η is steady shear viscosity and η* is the complex viscosity.

Table 8 Combined effect of temperature and TSS concentration to selected Brazilian honeys.

Model	η_a	η_0	D_i	E_a	R^2	RMSE
$\eta_a = \eta_0 \exp\left(D_1 C + \frac{E_a}{RT}\right)$	η	$7.74 \cdot 10^{-32}$	0.447 ± 0.01	92.277 ± 2.01	0.9540	8.0020
	η^*	$6.55 \cdot 10^{-32}$	0.427 ± 0.02	96.752 ± 2.59	0.9335	10.4432
$\eta_a = \eta_0 C^{D_2} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$	η	$2.67 \cdot 10^{-78}$	32.700 ± 0.78	91.220 ± 0.49	0.9517	8.1998
	η^*	$2.71 \cdot 10^{-78}$	32.285 ± 1.06	95.739 ± 0.66	0.9322	10.5258

i = 1 and 2.

4. Conclusion

Brazilian honeys presented liquid-like behavior in the mechanical spectrum (0.1 to 10 Hz) evaluated at temperatures of 10 to 60°C. Regarding the η and η^* , the shift factor a was close to 1 for most of the evaluated honeys, indicating compliance with the Cox-Merz rule. The WLF₁, WLF₃, WLF₄, VTF₁, Arrhenius and power law models showed good fit, considering the statistical criteria considered (R^2 and RMSE), where the Arrhenius model was the best for steady shear viscosity data. Regarding the complex viscosity, the WLF₁, VTF₁, Arrhenius and power law models also showed good fit, where the Arrhenius model was most adequate for the assa peixe, cipó uva, eucalyptus, multi-northeastern and multi-centerwest honeys and the WLF₁ model most adequate for the orange blossom, multi-southeast and multi-southern honeys. The WLF₁ model could not predict the T_G value similar to that obtained via the DSC. Regarding the effect of TSS concentration (79.52°BRIX to 84.48°BRIX) on the rheological parameters, η and η^* were properly modeled by the exponential and power law models. The equations that defined the combined effect of temperature and TSS concentration are useful for adequate processing and quality control of honeys and honey-based products.

5. Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support from Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), and Conselho Nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPQ).

References

- Ahmed, J., Prabhu, S.T., Raghavan, G.S. V., Ngadi, M., 2007. Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey. *J. Food Eng.* 79, 1207–1213. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.04.048
- Al-Mahasneh, M.A., Rababah, T.M., Amer, M., Al-Omouh, M., 2014. Modeling physical and rheological behavior of minimally processed wild flowers honey. *J. Food Process. Preserv.* 38, 21–30. doi:10.1111/j.1745-4549.2012.00734.x
- Al-Malah, K.I.M., Abu-Jdayil, B., Zaitoun, S., Ghzawi, A.A.-M., 2001. Application of WLF and Arrhenius kinetics to rheology of selected dark-colored honey. *J. Food Process Eng.* 24, 341–357. doi:10.1111/j.1745-4530.2001.tb00548.x
- Angell, C., Bressel, R., Green, J., Kanno, H., Oguni, M., Sare, E., 1994. Liquid fragility and the glass-transition in water and aqueous-solutions. *J. Food Eng.* 22, 115–142. doi:10.1021/cr000689q
- AOAC, 1995. Official methods of analysis, 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington.
- ASTM International, 2003. Standard test method for glass transition temperatures by differential scanning calorimetry or differential thermal analysis. *Annu. B. ASTM Stand.* E 1356 – 03.
- Bhandari, B., D'Arcy, B., Chow, S., 1999. Rheology of selected Australian honeys. *J. Food Eng.* 41, 65–68. doi:10.1016/S0260-8774(99)00078-3
- Bistany, K.L., Kokini, J.L., 1983. Comparison of steady shear rheological properties and small amplitude dynamic viscoelastic properties of fluid food materials. *J. Texture Stud.* 14, 113–124. doi:10.1111/j.1745-4603.1983.tb00338.x
- Chamberlain, E.K., Rao, M. a., 1999. Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90% DMSO/10% water. *Carbohydr. Polym.* 40, 251–260. doi:10.1016/S0144-8617(99)00060-0

- Cohen, I., Weihs, D., 2010. Rheology and microrheology of natural and reduced-calorie Israeli honeys as a model for high-viscosity newtonian liquids. *J. Food Eng.* 100, 366–371. doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.04.023
- Costa, P.A., Moraes, I.C.F., Sobral, J.A., Gomide, C.A., Carrer, C.C., 2013. Physical properties of honeys produced in the Northeast of Brazil. *Int. J. Food Stud.* 2, 118–125. Doi: 10.7455/ijfs/2.1.2013.a9
- Cox, W.P., Merz, E., 1958. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J. Polym. Sci.* 28, 619–622. doi:10.1002/pol.1958.1202811812
- Da Costa, C.C., Pereira, R.G., 2002. The influence of propolis on the rheological behaviour of pure honey. *Food Chem.* 76, 417–421. doi:10.1016/S0308-8146(01)00298-9
- Dobre, I., Georgescu, L.A., Alexe, P., Escuredo, O., Seijo, M.C., 2012. Rheological behavior of different honey types from Romania. *Food Res. Int.* 49, 126–132. doi:10.1016/j.foodres.2012.08.009
- Gómez-Díaz, D., Navaza, J.M., Quintáns-Riveiro, L.C., 2012. Physicochemical characterization of Galician honeys. *Int. J. Food Prop.* 15, 292–300. doi:10.1080/10942912.2010.483616
- Gómez-Díaz, D., Navaza, J.M., Quintáns-Riveiro, L.C., 2009. Effect of temperature on the viscosity of honey. *Int. J. Food Prop.* 12, 396–404. doi:10.1080/10942910701813925
- Juszczak, L., Fortuna, T., 2006. Rheology of selected Polish honeys. *J. Food Eng.* 75, 43–49. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.03.049
- Karasu, S., Toker, S.O., Yilmaz, M.T., Karaman, S., Dertli, E., 2015. Thermal loop test to determine structural changes and thermal stability of creamed honey: Rheological characterization. *J. Food Eng.* 150, 90–98. doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.10.004 0260-8774/?
- Kayacier, A., Karaman, S., 2008. Characteristics of selected Turkish honeys. *J. Texture Stud.* 39, 17–27. doi: DOI: 10.1111/j.1745-4603.2007.00127.x
- Kayacier, A., Yüksel, F., Karaman, S., 2014. Dynamic mechanical spectra of selected Turkish honeys: Construction of predictive models for complex

- viscosity using two different nonlinear modeling techniques. *Int. J. Food Prop.* 17, 93–110. doi:10.1080/10942912.2011.614985
- Khanlari, G. R., Heidari, M., Momeni, A. A., Abdilor, Y., 2012. Prediction of shear strength parameters of soils using artificial neural networks and multivariate regression methods. *Engineering Geology*, 131-132, 11–18. doi:10.1016/j.enggeo.2011.12.006.
- Mossel, B., Bhandari, B., D'Arcy, B., Caffin, N., 2000. Use of an arrhenius model to predict rheological behaviour in some Australian honeys. *LWT - Food Sci. Technol.* 33, 545–552. doi:10.1006/fstl.2000.0714
- Nayik, G.A., Dar, B.N., Nanda, V., 2015. Physico-chemical, rheological and sugar profile of different honeys from Kashmir Valley of India. *Arab. J. Chem.* Available on. doi:10.1016/j.arabjc.2015.08.017
- Nayik, G.A., Nanda, V., 2015. Physico-chemical, enzymatic, mineral and colour characterization of three different varieties of honeys from Kashmir Valley of India with a multivariate approach. *Polish J. Food Nutr. Sci.* 65, 101–108. doi:10.1515/pjfn-2015-0022
- Oroian, M., 2013. Measurement, prediction and correlation of density, viscosity, surface tension and ultrasonic velocity of different honey types at different temperatures. *J. Food Eng.* 119, 167–172. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.05.029
- Oroian, M., 2012. Physicochemical and rheological properties of Romanian honeys. *Food Biophys.* 7, 296–307. doi:10.1007/s11483-012-9268-x
- Oroian, M., Amariei, S., Escriche, I., Gutt, G., 2013. Rheological aspects of Spanish honeys. *Food Bioprocess Technol.* 6, 228–241. doi:10.1007/s11947-011-0730-4
- Parker, R., Ring, S.G., 1995. A theoretical analysis of diffusion controlled reactions in frozen solutions. *Cryoletters* 16, 197–208.
- Rahman, M.S., 2006. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Trends Food Sci. Technol.* 17, 129–141. doi:10.1016/j.tifs.2005.09.009

- Recondo, M.P., Elizalde, B.E., Buera, M.P., 2006. Modeling temperature dependence of honey viscosity and of related supersaturated model carbohydrate systems. *J. Food Eng.* 77, 126–134. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.06.054
- Saxena, S., Panicker, L., Gautam, S., 2014. Rheology of Indian honey: Effect of temperature and gamma radiation. *Int. J. Food Sci.* 2014, 1–6. doi:10.1155/2014/935129
- Silva, V.M. da, de Carvalho, L.A., de Oliveira, N.L., Torres Filho, R. de A., de Resende, J.V., 2016. Rheological and thermal properties of selected Brazilian honeys from various floral origins. *J. Texture Stud.* 47, 208–219. doi:10.1111/jtxs.12174
- Sopade, P.A., Halley, P., Bhandari, B., D'Arcy, B., Doebler, C., Caffin, N., 2002. Application of the Williams – Landel – Ferry model to the viscosity – temperature relationship of Australian honeys. *J. Food Eng.* 56, 67–75. doi:10.1016/S0260-8774(02)00149-8
- Sopade, P.A., Halley, P.J., 2004. Dynamic and steady-state rheology of Australian honeys at subzero temperatures. *J. Food Process Eng.* 27, 284–309. doi: 10.1111/j.1745-4530.2004.00468.x
- Steffe, J.F., 1996. *Rheological methods in food process engineering*, 2^o ed. Freeman Press, East Lansing, USA.
- Terrab, A., Recamales, A.F., Hernanz, D., Heredia, F.J., 2004. Characterisation of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents. *Food Chem.* 88, 537–542. doi:10.1016/j.foodchem.2004.01.068
- Turhan, I., Tetik, N., Karhan, M., Gurel, F., Tavukcuoglu, H.R., 2008. Quality of honeys influenced by thermal treatment. *LWT - Food Sci. Technol.* 41, 1396–1399. doi:10.1016/j.lwt.2007.09.008
- Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Zaldivar-Cruz, J.M., Kuri, V., Fernández-López, J., Carbonell-Barrachina, Á.A., Pérez-Álvarez, J.Á., 2010. Aroma profile and physico-chemical properties of artisanal honey from Tabasco, Mexico. *Int. J. Food Sci. Technol.* 45, 1111–1118. doi:10.1111/j.1365-2621.2010.02243.x

- Witczak, M., Juszcak, L., Gałkowska, D., 2011. Non-Newtonian behaviour of heather honey. *J. Food Eng.* 104, 532–537. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.01.013
- Yamul, D.K., Lupano, C.E., 2009. Viscoelastic properties of whey protein concentrate gels with honey and wheat flour at different pH. *J. Texture Stud.* 40, 319–333. doi: 10.1111/j.1745-4603.2009.00184.x
- Yanniotis, S., Skaltsi, S., Karaburnioti, S., 2006. Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *J. Food Eng.* 72, 372–377. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.12.017
- Yoo, B., 2004. Effect of temperature on dynamic rheology of Korean honeys. *J. Food Eng.* 65, 459–463. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.02.006

**ARTIGO 2 – ARTIFICIAL NEURAL NETWORK AND REGRESSION
MODELS TO EVALUATE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF
SELECTED BRAZILIAN HONEYS**

Artigo redigido conforme a norma da revista *Food and Bioprocess Technology*.
(VERSÃO PRELIMINAR)

Artificial Neural Network and Regression Models to Evaluate Rheological Properties of Selected Brazilian Honey

Abstract

The relationships between physico-chemical and rheological properties are considered complex nonlinear systems. Thus, artificial neural network (ANN) and regression models were used for complete rheological characterization of Brazilian honeys from different floral sources, based on low-cost measurements such as water content and temperature. In estimating the viscosity (η) in steady shear rheological measurements, a multilayer perceptron (MLP) ANN (model 1) with architecture of 2-12-1 neurons in its layers showed good performance in the test phase, with root mean square error (RMSE) and correlation coefficient (r) equal to 0.0430 and 0.9681, respectively. In prediction of the parameters loss modulus (G''), storage modulus (G') and complex viscosity (η^*) in the temperature sweep test by small amplitude oscillatory shear (SAOS) measurements during heating and cooling, the MLP ANNs with architectures of 2-9-3 (model 2) and 2-3-3 (model 3) showed RMSE values equal to 0.0261 and 0.0387 in the test phase, respectively. For all the determined parameters, non-linear exponential models showed similar results to models 1, 2 and 3. An ANN with architecture of 3-9-3 (model 4) showed RMSE and r for G' equal to 0.0158 and 0.7301, for G'' equal to 0.0176 and 0.9581, and for η^* equal to 0.0407 and 0.9647, respectively, in the test phase for data of the frequency sweep test obtained by SAOS. These results were far superior to those obtained by second-order multiple linear models. The acquisition of all models is an important application for processing of honey and honey-based products, since these properties are essential in engineering calculations, quality control and the shelf life of products.

Keywords: Artificial Neural Network, Frequency-Sweep, Temperature-Sweep, Loss Modulus, Complex Viscosity, Viscosity.

Introduction

Honey is a fluid food and therefore knowledge of its rheological properties is important in the production processes. This enables better quality control and proper sizing of processing units, considering that it enables performance evaluation and selection of equipment appropriate for product handling, packaging and processing, thus avoiding unnecessary expenditures of beekeepers and the industry (Abu-jdayil et al. 2002; Steffe 1996; Yanniotis et al. 2006).

In general, honey has a Newtonian behavior, i.e., the viscosity (η) of the system is independent of the shear rate applied (Dobre et al. 2012; Santos et al. 2014; Saxena et al. 2014; Tahsin et al. 2014). However, due to the presence of sugar crystals, proteins and other colloids, in some studies honey showed a pseudoplastic non-Newtonian behavior (Chen et al. 2009; Karasu et al. 2015; Smanalieva and Senge 2009; Witczak et al. 2011). Moreover, with respect to its viscoelastic properties, honeys have liquid-like behavior characteristic of viscous fluids (Ahmed et al. 2007; Chen et al. 2009; Dobre et al. 2012; Oh and Yoo 2011; Tahsin et al. 2014), since in the small amplitude oscillatory shear (SAOS) measurements the G'' (loss modulus) of honey has a much greater magnitude than that of G' (storage modulus). The temperature sweep tests in SAOS measurements are highly sensitive in determining structural changes by heating or by temperature fluctuations to which the material may be subjected (Chen et al. 2009; Karasu et al. 2015). Meanwhile, the frequency sweep test shows how the viscoelastic behavior of the material changes with the application rate of the strain amplitude (or tension), where the G'' (loss modulus) of honey is highly dependent on the angular frequency (Dobre et al. 2012; Gómez-Díaz et al. 2009; Kayacier et al. 2014).

Normally, the relationships between physico-chemical and rheological properties are considered complex nonlinear systems. Furthermore, the investigation of many of these properties is time-consuming and demands significant laboratory resources (Herrmann et al. 2013). In this context, artificial neural networks (ANN), are powerful modeling tools, have potential to be applied in the estimation and prediction of these properties in foods based on simple and low cost measures due to their ability to learn and generalize the behavior of any complex and non-linear process (Aghbashlo et al. 2013; Youssefi et al. 2009).

The ANNs are computational models inspired by the functioning of the human brain, based on the mechanisms of memorization and learning. These can be operated as a black box model, which does not require detailed information about the system or equipment in question. This tool can learn the relationship between inputs and outputs based on training data, and is therefore widely used for modeling, prediction and classification since it permits the identification of relationships present in limited, incomplete, noisy, dynamic and nonlinear data sources (Aghbashlo et al. 2012; Mohanraj et al. 2012; Youssefi et al. 2009).

The backpropagation algorithm (BPA) is the learning rule most used in ANNs, based on learning by the error correction (Baughman and Liu 1995; Khanlari et al. 2012; Rai et al. 2005). The BPA enhances the synaptic weights by propagating the error from the output layer toward the preceding layers, i.e., the hidden layers and input layers, respectively. The network output values are compared to the desired output values, and the error is calculated. This error is then propagated back for adjustment of the synaptic weights, so that the error decreases at each iteration and the ANN model approaches the desired output value (Khanlari et al. 2012; Mohanraj et al. 2012). One of the most important aspects in the development of an ANN is to determine how well the network acts after training has been completed. This analysis involves two main criteria: (1)

how well the neural network remembers the predicted responses from the data used in the training network; and (2) how well the network predicts responses from data that was not used in the training phase (Baughman and Liu 1995; Haykin 2001).

Evaluation of the combined effect of temperature, moisture content and strain rate on viscosity of honeys from Jordan (Al-Mahasneh et al. 2013) and honeys from Iran (Ramzi et al. 2015) was performed using ANNs and showed good results. The temperature ranges used were 28°C to 58°C and 10°C to 30°C, respectively, and the number of honey samples were 8 and 4, respectively. Regarding the viscoelastic properties of the honeys, the ANN showed lower accuracy than the Adaptive Neuro – Fuzzy Inference System (ANFIS) in modeling the complex viscosity (η^*) of Turkish honeys dependent on the variety (3 samples with water content ranging from 19.1 to 19.4%), temperature (10°C to 20°C) and angular frequency (0.1 to 10 Hz) (Kayacier et al. 2014). The influence of temperature (5°C to 40°C), frequency (0.1 to 10 Hz) and water content (9 samples ranging from 16.04% to 17.82%) on the viscoelastic parameters of honeys from Spain was also evaluated using ANNs and the ANFIS. In this case, a Multilayer Perceptron (MLP) ANN presented the best predictive ability of all viscoelastic properties (Oroian 2015). In all studies, the temperature range and number of honey samples were relatively limited considering the wide variety of honeys available and the range of temperatures that can be employed during processing. Furthermore, there aren't reports in literature of the use of ANNs for estimating viscoelastic properties by means of temperature scans during heating and cooling.

Thus, there is potential for using ANNs to predict the rheological properties of honeys from low-cost measures, using larger temperature and water content ranges, expanding application of the obtained network. The present study therefore sought to develop different ANN models to predict (1)

viscosity from steady shear measurements, (2) G' , G'' and η^* from temperature scans during heating, and (3) G' , G'' and η^* from temperature scans during cooling, where both models are a function of water content and temperature. Finally, (4) G' , G'' and η^* from the frequency sweeps, in function of the water content, temperature and angular frequency. Furthermore, models 1, 2 and 3 were compared to exponential models and model 4 to multiple linear regression models.

Materials and methods

Rheological data collection

The data of G' , G'' and η^* in the oscillatory tests by temperature sweep during heating and cooling were obtained by Silva et al. (2016a), while the data of η in the steady shear rheological measurements, and the data of G' , G'' and η^* in the oscillatory tests by frequency sweep were obtained by Silva et al. (2016ab). All rheological analyses were performed in 40 Brazilian honey samples from different floral regions.

Artificial neural network modeling

In this study, a supervised multilayer perceptron feedforward artificial neural network (MLP ANN) was used for the development of four independent neural models for the rheological parameter of honeys. Model 1 was developed based on data of η determined in steady shear rheological measurements. Models 2 and 3 were developed from data of G' , G'' and η^* measured in oscillatory tests of temperature scans during heating and cooling, respectively. Model 4 was developed from data of G' , G'' and η^* measured in oscillatory

tests of frequency scans. For models 1, 2 and 3 the input layers were composed of the variables temperature and water content, while for model 4 the input layers were composed of the variables temperature, water content and angular frequency, all determined in the studies. The input nodes and the neurons in the output layer for each model are showed in Table 1, as the statistical indexes of the inputs and outputs of training and testing data in this study.

For the training phase 75% of the data was used and 25% was used in the test phase of the MLP (Faria et al. 2015). Normalization of the data is essential for good network performance. There are no restrictions in relation to the amplitude of the variables in the input layer, however there is an amplitude limitation of the predicted output variables due to the specific character of the output neurons depending on the limit values of the activation functions (Dieulot and Skurtys 2013; Goñi et al. 2008). Therefore, to avoid tendency effects of the variables (due to their different ranges) and that the components of the output signals exceed the range of the activation functions, each variable is scaled in the same range (Dieulot and Skurtys 2013; Rai et al. 2005). The data was normalized to the minimum and maximum values in the range of 0 to 1 to fall within the range of the sigmoidal activation function and in the range of -1 to 1 by the zero-mean normalization method to fall within the range of the hyperbolic tangent activation function (Baughman and Liu 1995; Goñi et al. 2008; Khanlari et al. 2012; Rai et al. 2005; Xi et al. 2013).

The learning algorithm used was backpropagation with *momentum* which permits the correction of synaptic weights during training based on the difference (error) between the desired value and that calculated by the network (Abbasi-tarighat et al. 2013), and allows that the convergence of weights results in an overall minimum rather than a local minimum of the error (Goktepe et al. 2008).

Table 1 Statistical Indexes of Input and Output data in the training and test process of Multilayer Perceptron Feedforward Neural Network

Model	Training data						Test data				Total data
	Mean	STD	Min	Max	Mean	STD	Min	Max			
1 ^(xy)	Inputs	WC (%)	15.78	1.02	14.23	18.86	15.78	1.03	14.23	18.86	320
		T (°C)	30.90	15.88	10.00	60.00	32.31	17.82	10.00	60.00	
	Outputs	η (Pa.s)	24.92	36.91	0.37	225.27	27.17	38.73	0.23	177.99	
2 ^(x)	Inputs	WC (%)	15.82	1.03	14.23	18.86	15.75	0.99	14.23	18.86	800
		T (°C)	39.28	21.42	3.67	74.57	39.22	21.83	3.61	74.48	
	Outputs	G'	1.27	3.56	0.00	36.67	1.18	2.76	0.00	20.82	
		G''	299.97	744.95	0.92	6174.37	308.74	676.12	1.43	4571.52	
		η^*	47.74	118.56	0.15	982.70	49.14	107.61	0.23	727.59	
3 ^(x)	Inputs	WC (%)	15.80	1.03	14.23	18.86	15.73	0.99	14.23	18.86	800
		T (°C)	35.96	21.35	0.55	71.43	35.95	21.71	0.57	71.42	
	Outputs	G'	28.29	70.77	0.00	772.13	22.85	48.72	0.00	354.15	
		G''	493.78	1169.19	0.83	8455.12	530.61	1282.02	1.02	8398.52	
		η^*	78.93	186.42	0.13	1346.14	84.66	204.16	0.16	1336.82	
4 ^(y)	Inputs	WC (%)	15.78	1.02	14.23	18.86	15.79	1.02	14.23	18.86	4160
		T (°C)	31.08	16.24	10.00	60.00	31.76	16.67	10.00	60.00	
	Outputs	F (Hz)	2.42	2.95	0.10	10.00	2.34	2.89	0.10	10.00	
		G'	2.42	8.29	0.00	233.52	2.29	7.14	0.00	151.11	
		G''	407.86	1081.78	0.18	16404.51	405.20	1052.59	0.23	9751.40	
		η^*	27.74	40.98	0.28	268.32	26.94	39.96	0.28	266.10	

WC: water content; T: temperature; η : steady shear viscosity; G' : Storage moduli; G'' : loss moduli; η^* : complex viscosity; F: Frequency. (x) – reference: Silva et al (2016a) and (y) – reference: Silva et al. (2016b).

For analysis of the different network topologies, the activation function (hyperbolic tangent and sigmoidal) and the number of neurons in the hidden layer (3, 6, 9, 12 and 15) were varied, and the learning rate to 0.2 and *momentum* equal to 0.7 were fixed. After obtaining the best topology, different learning rates (0.2, 0.4, 0.6) and *momentum* values were tested (0.3, 0.5, 0.7, 0.9) (Llave et al. 2012).

The study for determination of the optimal number of iterations for network training was performed by the error convergence analysis (RMSE – Equation 1) for a minimum value of the test data (Phimolsiripol et al. 2011). During adjustment of the synaptic weights and thresholds of the neurons in an ANN, each complete presentation of the training data subset is denominated time or iteration (Phimolsiripol et al. 2011; Silva et al. 2010). Definition of the optimal number of iterations used during training is an essential criterion to avoid overfitting. This problem is related to reduced capacity of the network to generalize due to excessive training that causes memorization of the training data and not a learning of the relationships involved in the phenomenon (Haykin 2001; Linder and Po 2003).

Selection of the optimal network for each model was determined by a trial and error technique, evaluating different scenarios and configurations and opting for topologies that have lower error values (RMSE – Eq. 1). In addition to this statistical criterion, the correlation coefficient (r – Eq. 2) was used as a performance measure of the analyzed networks. These statistical criteria can be expressed mathematically as follows:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n (x_d - x_p)^2} \quad (1)$$

$$r = \frac{[n \sum_{i=1}^n x_d x_p - (\sum_{i=1}^n x_d)(\sum_{i=1}^n x_p)]}{\left\{ \left[n(\sum_{i=1}^n x_p^2) - (\sum_{i=1}^n x_p)^2 \right]^{1/2} \left[n(\sum_{i=1}^n x_d^2) - (\sum_{i=1}^n x_d)^2 \right]^{1/2} \right\}} \quad (2)$$

In which n is the number of data pairs, x_d are the experimental values (also denominated desired values) and x_p are the predicted values for the studied parameters.

The neural network structures were generated using the version 2.92 of freeware Neuroph Neural Network. Analyses were carried out using a micro Personal computer (PC) Intel i5, with 8 GB of RAM running with the Windows operational system.

Regression Models

In order to accurately evaluate the predicting technique, the combined effect of water content and temperature on the rheological parameters of the honeys, the same data subsets (training set) for the models 1, 2 and 3, shown in Table 1, were used to adjust the following exponential model (Junzheng and Changying 1998; Oroian 2012; Eq. 3):

$$y = a \exp(-bw - cT) \quad (3)$$

where y is the predicted response (η , η^* , G' or G'' (Pa.s)), w is the water content (%), T is temperature ($^{\circ}\text{C}$), and a , b , and c are empirical constants of the models.

It should be mentioned that a nonlinear regression technique that incorporates the Levenberg-Marquardt method to solve nonlinear regression was used.

The training data for model 4 was further analyzed using multiple regressions and a second order polynomial model expressed in Eq.4:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_{iX_i} + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \beta_{ijk} X_i X_j X_k \quad (i < j) \quad (4)$$

where y is the predicted response (η^* , G' or G'' (Pa.s)), β_0 is the intercept coefficient, β_i is the linear coefficient, β_{ii} is the quadratic coefficient, β_{ij}

and β_{ijk} are interaction coefficients, X_1 is the water content (%), X_2 is the temperature ($^{\circ}\text{C}$) and X_3 is the frequency (Hz).

A one-factor analysis of variance (ANOVA) was carried out to assess this model. The significances of the coefficients were examined using the t-test.

Performance of the exponential and multiple regression models was evaluated by means of the RMSE statistical parameters and correlation coefficient (r). In order to better compare them with the ANN models, a second data subset (test set) was also used in determining the statistical parameters.

This statistical analysis was performed using version 9.1 of the SAS (Statistical Analysis System) software.

Results and Discussion

Performance of the ANNs

The data employed in the training phase is used in creation of the neural networks. These networks will be able to characterize the rheological behavior of Brazilian honeys in a wide range of temperature and water content values based on the adjustment of synaptic weights. This rheological behavior consists of steady shear rheological measurements (model 1), and small amplitude oscillation stress (SAOS) measurements: temperature sweep test during heating (model 2), during cooling (model 3), and frequency sweep test (model 4).

The optimal number of iterations was obtained by means of the error convergence analysis of the test data for a minimum value (Linder and Po 2003; Phimolsiripol et al. 2011) (Figure 1). By this method, the network was tested with the data subset after training with different numbers of iterations. From a given point, the error related to the test sample begins to increase, which

characterizes the time to stop training. The training step consumed no more than three minutes for each configuration.

Table 2 shows the results of the training RMSE, test RMSE and number of iterations at the convergence point, referring to all topologies tested for defining the best activation function and optimal number of neurons in the hidden layer when fixing the learning rate and *momentum* values at 0.2 and 0.7, respectively. This selection was based on obtaining the smaller test RMSE values (Benković et al. 2015; Carvalho et al. 2013).

Table 2 Variation of training and test RMSE for different configuration of activation function and hidden neurons using the learning algorithm backpropagation with *momentum* in the MLP ANN (learning rate = 0.2 and *momentum* = 0.7)

Model	Activation Function	Hidden neurons	RMSE		Iterations	
			Training	Test		
1	Tanh	3	0.0387	0.0494	500	
		6	0.0484	0.0612	1000	
		9	0.0411	0.0487	7500	
		12	0.0640	0.0632	2500	
		15	0.7885	0.8122	100	
	Sigmoidal	3	0.0396	0.0434	100	
		6	0.0350	0.0437	100	
		9	0.0302	0.0483	500	
		12	0.0363	0.0430	100	
		15	0.0372	0.0435	50	
	2	Tanh	3	0.0336	0.0293	1000
			6	0.0397	0.0346	500
			9	0.0418	0.0386	50
			12	0.0363	0.0328	1000
			15	1.0068	1.0061	50
Sigmoidal		3	0.0315	0.0256	500	
		6	0.0304	0.0259	5000	
		9	0.0310	0.0255	1000	
		12	0.0304	0.0258	2500	
		15	0.0313	0.0271	5000	

Table 2, conclusion

Model	Activation Function	Hidden neurons	RMSE		Iterations
			Training	Test	
3	Tanh	3	0.1013	0.1025	5
		6	0.0900	0.0822	10
		9	0.1071	0.0993	10
		12	0.1098	0.1023	50
		15	0.9248	0.9152	50
	Sigmoidal	3	0.0464	0.0387	2500
		6	0.0451	0.0408	1000
		9	0.0477	0.0402	500
		12	0.0484	0.0409	500
		15	0.0462	0.0404	500
4	Tanh	3	0.0562	0.0552	50
		6	0.0414	0.0419	500
		9	0.0752	0.0731	50
		12	0.0552	0.0544	500
		15	0.0826	0.0807	1000
	Sigmoidal	3	0.0316	0.0291	50
		6	0.0328	0.0283	10
		9	0.0324	0.0273	10
		12	0.0317	0.0275	10
		15	0.0305	0.0279	50

The bold characters presents the best configurations for each MLP ANN model with learning rate equal to 0.2 and *momentum* equal to 0.7.

The activation function that presented the best results for all models was sigmoidal, as in other studies (Khanlari et al. 2012; Noghabi et al. 2015). This function remains finite even with x values close to $\pm \infty$, which results in more efficient training of the network, widely used in nonlinear relationships (Baughman and Liu 1995; Haykin 2001; Razmi-Rad et al. 2007).

Figure 1 shows the behavior during training of the best topologies under the conditions shown in Table 2. In Figure 1-a the optimal number of iterations is equal to 100 in training the network with 2-12-1 neurons in its layers, referring to model 1. From this point a considerable increase in the test RMSE was observed, characterizing the overfitting phenomenon. A similar behavior to this curve was observed in a study that used the ANN to predict sensory properties of creamy cheese in function of instrumental measurements (Carvalho et al. 2013). The network with 2-9-3 neurons in its layers, referring to model 2, showed the lowest test RMSE value when completing 1000 iterations, while for the network 2-3-3, referring to model 3, 2500 iterations were required. In both cases a slight increase in the test RMSE was observed after the convergence point, as observed in other studies (Badia-Melis et al. 2016; Razmi-Rad et al. 2007). Model 4, whose architecture consisted of 3-9-3 neurons in its layers, required only 10 iterations to reach the minimum test RMSE value. A rapid convergence was also observed in a study on predicting the acceptance of ice cream by the ANN (Bahramparvar et al. 2014). According to a study conducted to predict the physicochemical properties of fish oil microencapsulated by spray drying, an increased number of neurons in the hidden layer of 10 to 40 and the number of training iterations from 1000 to 4000 did not represent a significant reduction in the cross-validation error, where the network with 10 neurons in the hidden layer and 1000 training iterations was selected as the best prediction model (Aghbashlo et al. 2013).

After selecting the best activation function and number of neurons in the hidden layer, model 1 with architecture of 2-12-1, model 2 with architecture of 2-9-3, model 3 with architecture of 2-3-3, and model 4 with architecture of 3-9-3, all using the sigmoid transfer function, they were evaluated with regards to the influence of the learning rate and *momentum* on their performance (Table 3).

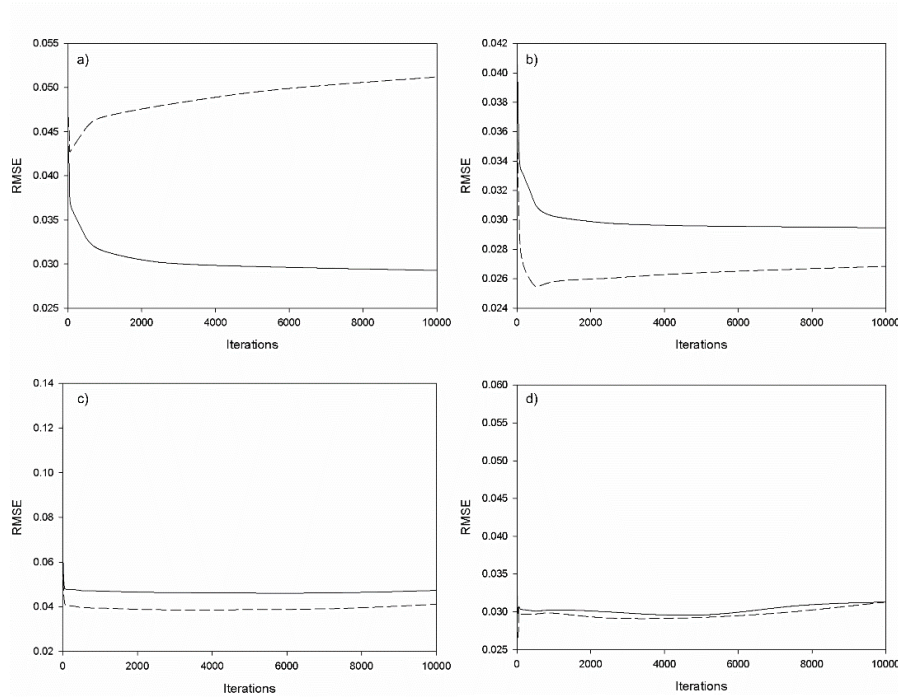


Fig. 1 RMSE of training (solid line) and test (dotted line) sets versus number of iterations for optimum MLP ANN with learning rate equal to 0.2 and *momentum* equal to 0.7: a) model 1: 2-12-1; b) model 2: 2-9-3; c) model 3: 2-3-3; d) model 4: 3-9-3

In all models the learning rate value for the best performance was equal to 0.2. This result is in concordance with that reported in literature, considering that low learning rate values prevent large fluctuations in error and consequent instability problems (Al-Mahasneh et al. 2013; Rai et al. 2005; Rossi et al. 2014). In relation to the term *momentum*, models 1 and 4 performed better for the value of 0.3, while models 2 and 3 performed better at the value of 0.7. In the calculation of thermal processes using ANNs (Afaghi et al. 2001), the *momentum* term influenced model A ($\log g$), as in models 1 and 4 (Table 3), where the lowest *momentum* value was that which resulted in a lower network error. However, for model B (f_h/U) the term *momentum* had little influence on

the network error. In equilibrium moisture prediction of various foods by the ANN, at the lowest learning rate value used, equal to 0.3, the *momentum* term equal to 0.7 showed error values lower than those equal to 0.3 and 0.5 (Zhang and Mittal 2013), as well as for models 2 and 3 of this study (Table 3).

Table 3 Variation of training and test RMSE for different values of learning rate and *momentum* using the learning algorithm backpropagation with *momentum* in the MLP ANN

Model	Hidden neurons	Learning rate	<i>Momentum</i>	RMSE		Iterations			
				Training	Test				
1	12	0.2	0.3	0.0359	0.0430	500			
			0.5	0.0388	0.0434	100			
			0.7	0.0363	0.0430	100			
		0.4	0.9	0.0302	0.0517	1000			
			0.3	0.0385	0.0431	100			
			0.5	0.0363	0.0432	100			
			0.7	0.0394	0.0447	10			
			0.9	0.0333	0.0458	500			
			0.6	0.3	0.0368	0.0430	100		
		0.6	0.5	0.0351	0.0437	100			
			0.7	0.0319	0.0440	500			
			0.9	0.0347	0.0436	100			
			2	9	0.2	0.3	0.0305	0.0258	2500
						0.5	0.0311	0.0258	1000
						0.7	0.0310	0.0255	500
0.4	0.9		0.0316	0.0263	500				
	0.3		0.0314	0.0259	500				
	0.5		0.0316	0.0258	1000				
	0.7	0.0317	0.0255	500					
	0.9	0.0335	0.0271	500					
	0.6	0.3	0.0312	0.0263	250				
0.6	0.5	0.0320	0.0258	500					
	0.7	0.0321	0.0258	500					
	0.9	0.0340	0.0310	100					
	3	3	0.2	0.3	0.0463	0.0403	250		
				0.5	0.0455	0.0388	7500		
				0.7	0.0464	0.0387	2500		
0.4	0.9	0.0505	0.0408	500					
	0.3	0.0476	0.0402	100					

Table 3, conclusion

Model	Hidden neurons	Learning rate	<i>Momentum</i>	RMSE		Iterations				
				Training	Test					
4	9	0.4	0.5	0.0469	0.0387	2500				
			0.7	0.0488	0.0396	1000				
			0.9	0.0518	0.0416	250				
		0.6	0.3	0.0487	0.0403	100				
			0.5	0.0487	0.0394	1000				
			0.7	0.0499	0.0409	1000				
		0.2	0.3	0.9	0.3	0.0306	0.0270	50		
					0.5	0.0303	0.0276	50		
					0.7	0.0324	0.0273	10		
					0.9	0.0320	0.0312	100		
					0.4	0.3	0.0332	0.0274	10	
						0.5	0.0326	0.0271	10	
						0.7	0.0308	0.0272	10	
					0.6	0.3	0.9	0.0336	0.0326	50
							0.3	0.0326	0.0270	10
							0.5	0.0320	0.0270	10
		0.7	0.0305	0.0274			10			
					0.9	0.0383	0.0381	100		

The bold characters presents the best configurations for each MLP ANN model.

For model 1 (2-12-1 architecture), 500 iterations were required for training (Table 3). This MLP-ANN produced good results for predicting the viscosity of honey as a function of water content and temperature. The RMSE of the training phase of this model was equal to 0.0359, while the RMSE of the test phase was equal to 0.0430. Comparing the data calculated by the network and that obtained experimentally (Figure 2), they showed high correlation coefficients for both training and test data, equal to 0.9760 and 0.9681, respectively. When using the MLP-ANN similar correlation coefficient values were obtained in the study for predicting viscosity of fruit juices clarified in function of temperature and concentration (Rai et al. 2005) as well as the rheological properties: K (consistency index), n (flow behavior index) and τ_0 (initial yield stress) as a function of composition (Herrmann et al. 2013). In

predicting the viscosity of wild honeys from Jordan as a function of temperature, water content and strain rate, coefficients of determination equal to 0.970 and 0.962 were calculated for the training and test data, respectively, for a network with architecture of 3-10-1 (Al-Mahasneh et al. 2013). On the other hand, in a study performed with honey from Iran including the prediction of viscosity in function of temperature, water content and strain rate, a correlation coefficient of 0.997 was obtained using an ANN with a genetic algorithm such as the learning algorithm (Ramzi et al. 2015).

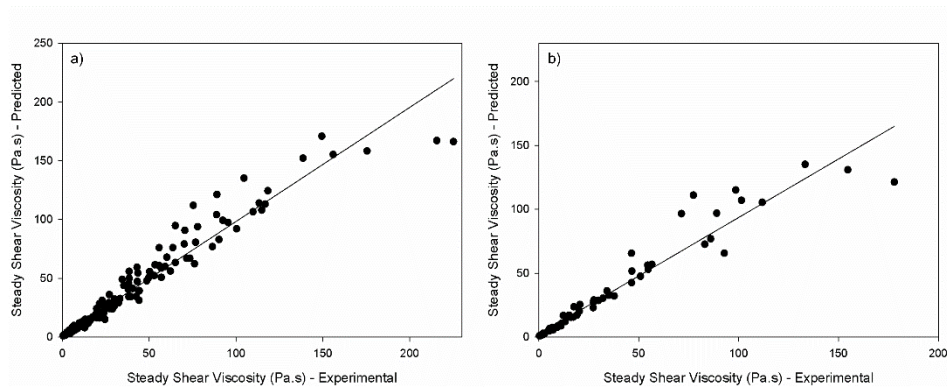


Fig. 2 Comparison between experimental and predicted values of Steady Shear Viscosity referring to the best MLP ANN model 1: a) training data; b) test data

In relation to models 2 and 3, the error convergence point was reached after 500 and 2500 iterations, respectively (Table3).

Model 2 (2-9-3 architecture) showed good results in determination of the rheological properties G' , G'' and η^* from the water content and temperature in the temperature sweep curves by means of SAOS measurements during heating. This model presented a test RMSE value equal to 0.0255, while that of training was 0.0310. When comparing each predicted variable separately in this model with the desired experimental values, it is observed that the G' property was that with the highest RMSE training values, equal to 0.0338, and test values equal to 0.0261 (Table 4), as well as the lowest correlation coefficient

values (Figure 3), equal to 0.9398 in training and 0.9390 in testing. The properties G'' and η^* showed RMSE and training correlation coefficient values equal to 0.0296 and 0.9704, and 0.0295 and 0.9705, respectively, and test values of 0.0252 and 0.9731 (Table 4 and Figure 3).

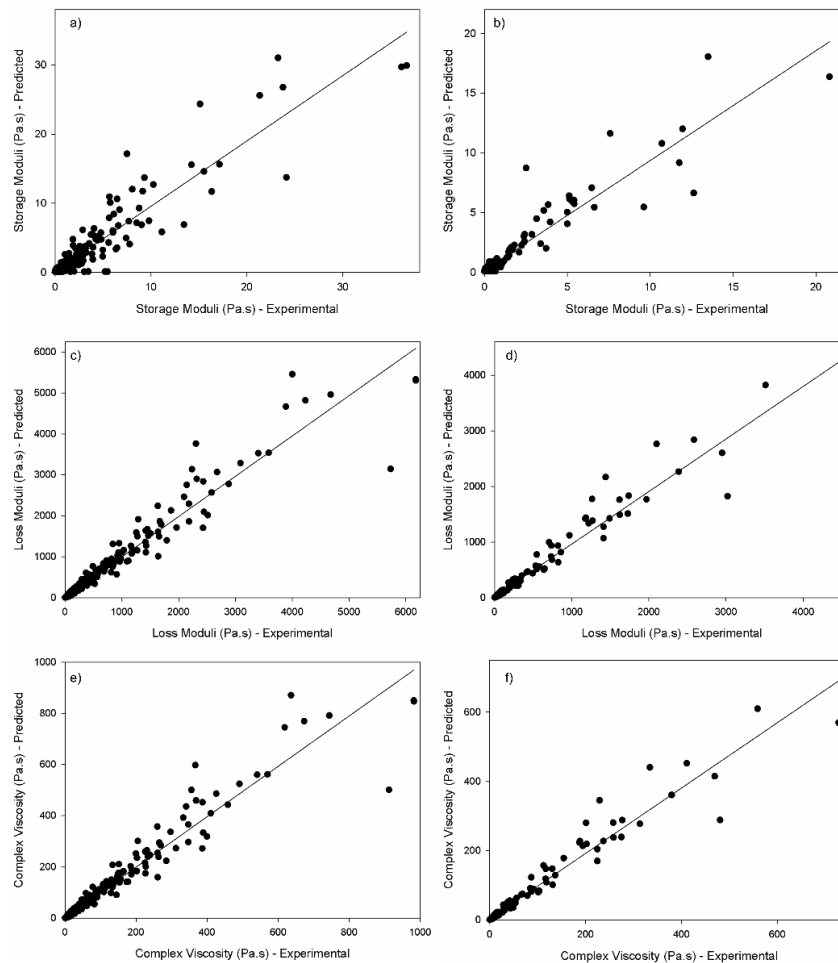


Fig. 3 Comparison between experimental and predicted values of Storage moduli: a) training data; b) test data; Loss Moduli: c) training data; d) test data; and Complex Viscosity: e) training data; f) test data; referring to the best MLP ANN model 2

Model 3 (2-3-3 architecture) also showed good results in determination of the rheological properties G'' and η^* from the water content and temperature in the temperature sweep curves by means of SAOS measurements during cooling. However, its statistical parameters were inferior to model 2, where the training RMSE is equal to 0.0464 and that of testing is equal to 0.0387 (Table 3). For each variable separately, the RMSE (Table 4) and correlation coefficient (Figure 4) were, respectively, 0.0675 and 0.6969 in training, and 0.0486 and 0.6629 in testing for G' , were 0.0308 and 0.9758 in training and 0.0326 and 0.9794 in testing for G'' , and finally were 0.0309 and 0.9759 in training and 0.0326 and 0.9794 in testing for η^* .

The quality of the lower prediction observed for G' in models 2 and 3 indicates that its relationships with the input variables are very complex and nonlinear. The honeys presented liquid-like behavior, since G'' is much larger than G' , in the entire temperature range studied. This is due to a weak interaction without formation of networks between the honey molecules (Ahmed et al. 2007). Thus, some authors (Nayik et al. 2015; Silva et al. 2016) studied the effect of temperature on rheological properties of honey only in terms of G'' , because it is a more informative parameter for this type of material.

These temperature sweep curves are very important in study of the effect of temperature fluctuations on the quality of honey observed by hysteresis between the heating and cooling curves (Chen et al. 2009; Karasu et al. 2015; Silva et al. 2016), thereby a proper prediction of the parameters G'' and η^* in function of water content and temperature represents an important practical application.

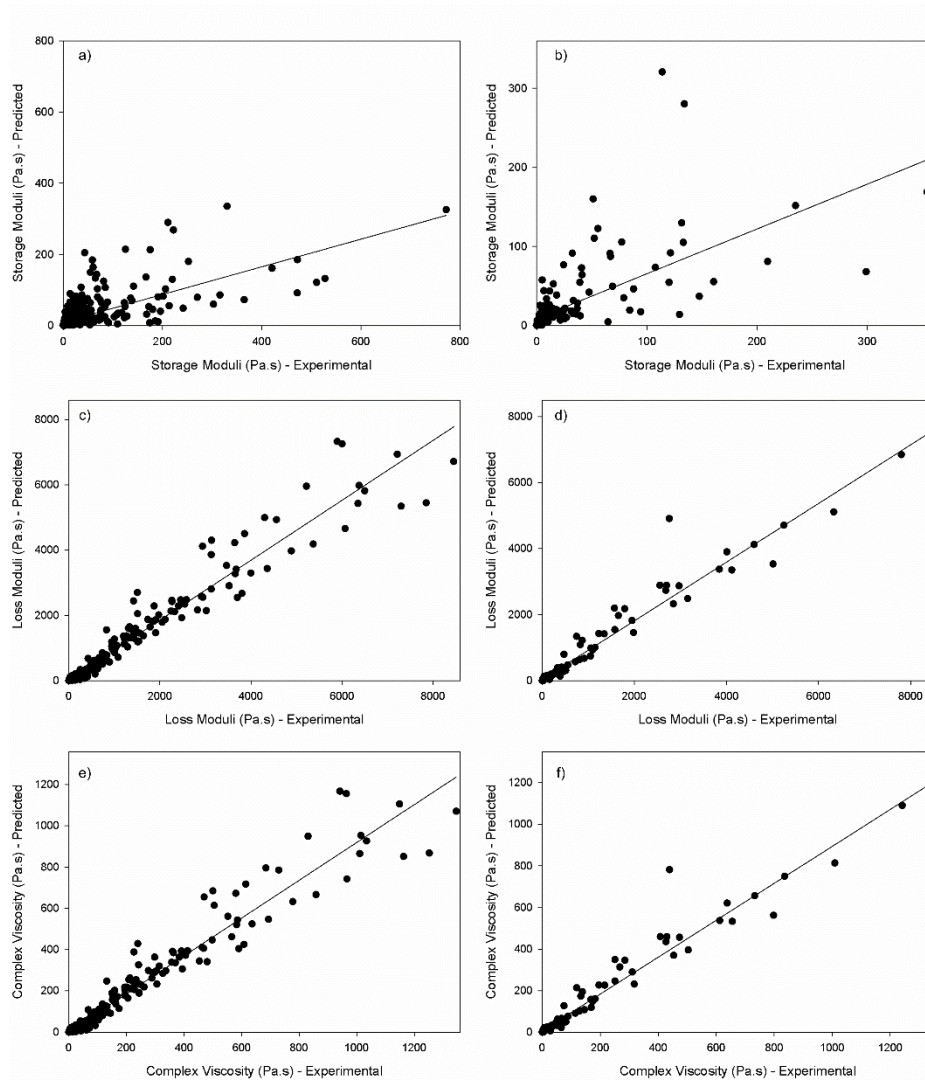


Fig. 4 Comparison between experimental and predicted values of Storage moduli: a) training data; b) test data; Loss Moduli: c) training data; d) test data; and Complex Viscosity: e) training data; f) test data; referring to the best MLP ANN model 3

In predicting rheological properties of Iranian bread dough (Razmi-Rad et al. 2007), the best architecture, with 4-17-6 neurons in its layers, presented low coefficient of determination values for the test data in relation to water

absorption properties and dough stability time ($R^2 < 0.629$), while for the other four properties the R^2 was greater than 0.8603. In prediction of the mechanical behavior of starch-based films (Dieulot and Skurtys 2013), the best architecture (6-2-2) resulted in a coefficient of determination equal to 0.82 for the parameter rupture strain, and 0.90 for the parameter rupture resistance, which demonstrates the complexity related to prediction of these properties.

Model 4 (3-9-3) presented a training RMSE value equal to 0.0306, while that of testing was 0.0270 after 50 iterations (Table 3). The RMSE values (Table 4) and correlation coefficients (Figure 5) in training were equal to 0.0260 and 0.7244 for G' , 0.0195 and 0.9604 for G'' and 0.0420 and 0.9636 for η^* , respectively. In the test, for G' they were equal to 0.0158 and 0.7301 for G'' were equal to 0.0176 and 0.9581 and for η^* were equal to 0.0407 and 0.9647, respectively. These values of the statistical parameters show a good quality prediction of the properties G'' and η^* in function of frequency, water content and temperature by means of the SAOS measurements.

The property G' , as in model 3, showed a low correlation coefficient value despite the lower RMSE, considering that as noted by other authors the temperature and water content do not have great influence on this property (Nayik et al. 2015; Oroian et al. 2013). When studying the influence of temperature, frequency and water content on the viscoelastic properties of Spanish honeys by the ANN and ANFIS (Oroian 2015), the MLP ANN defined for the parameter G' also showed the worst prediction results, with coefficients of determination equal to 0.994 in training, 0.188 in the cross-test and 0.914 in testing. An excellent prediction quality was obtained for the parameters G'' and η^* , with coefficients of determination greater than 0.993, higher than those of the present study. This improved prediction is associated with greater homogeneity of the data, since the water content range used was from 16.04 to 17.82% and temperature from 5 to 40 °C, more stringent than those of the

present study. A better quality of the statistical parameters was also observed in the study when predicting the complex viscosity of honeys from Turkey (Kayacier et al. 2014), with an R^2 greater than 0.985. Similarly, the database used presented great homogeneity, considering that the water content ranged from 19.1 to 19.4% and temperature range used was from 10 to 20°C. Dieulot and Skurtys (2013) noted a lack of accuracy when predicting the mechanical behavior of starch films using the complete database. However, after the authors divided this database into three more homogeneous classes via a cluster analysis, prediction of the mechanical properties of each class was more than adequate, with higher R^2 values and lower error values.

Regarding the determined statistical parameters, it can be stated that with the exception of the parameter G' of models 3 and 4, all models were properly trained due to the low RSME value. They also presented good generalization capacity, considering that they provided coherent answers with a low error, from data that was not used in the training phase (Carvalho et al. 2013; Haykin 2001).

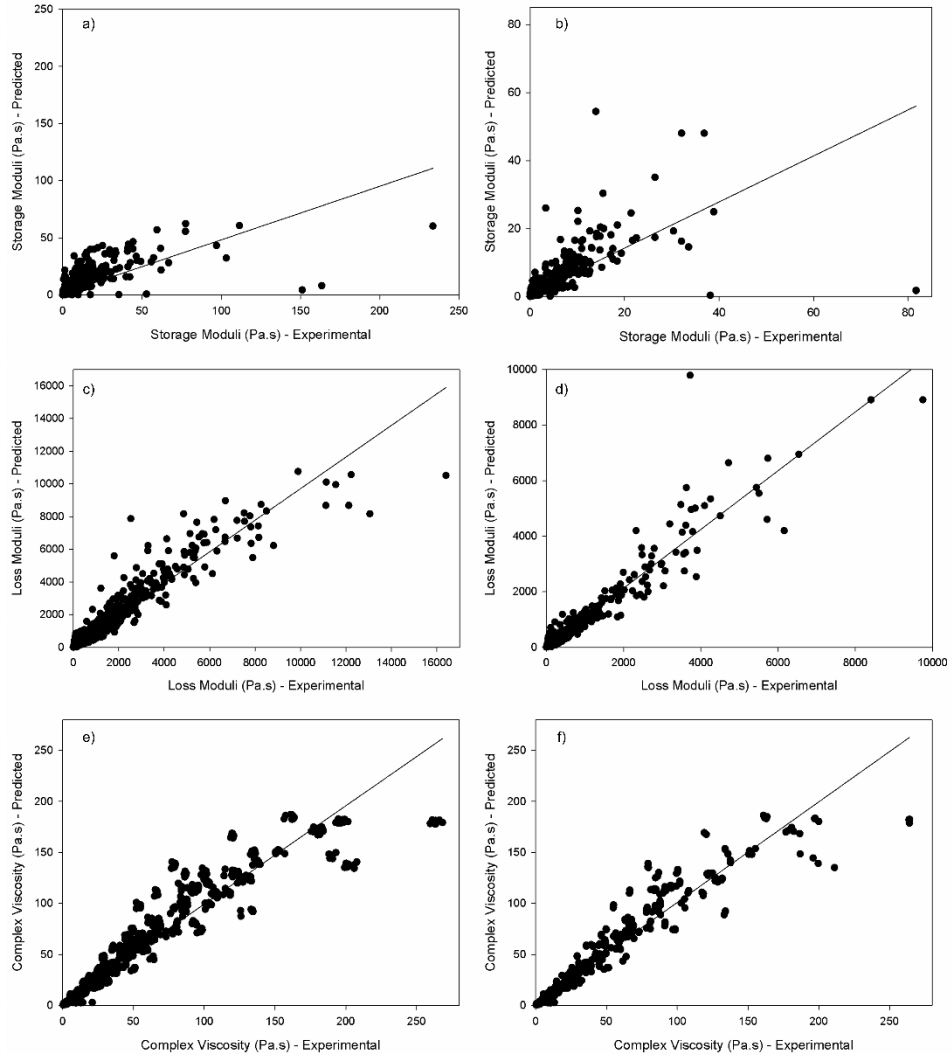


Fig. 5 Comparison between experimental and predicted values of Storage moduli: a) training data; b) test data; Loss Moduli: c) training data; d) test data; and Complex Viscosity: e) training data; f) test data; referring to the best MLP ANN model 4

Comparison between ANNs and regression models

The exponential model for assessing the combined effect of water content and temperature on viscosity, obtained using a nonlinear regression model, showed higher accuracy than the MLP ANN of model 1 due to the higher coefficient of determination and lower RMSE for the training data, equal to 0.9981 and 0.0101, respectively (Table 4). Other researchers have used this model in their studies, but did not obtain so good results. In the study of honeys from flowerings found in the Caatinga biome of Brazil, the value of the obtained determination coefficient was 0.926, while in Romanian honeys this value was 0.951. With respect to the test data, both models showed the same performance (Table 4) and indicated a reduction in their prediction quality when unknown data was used. In predicting the volume of eggs using a machine vision technique, the authors considered that a mathematical model in literature showed better performance than the ANN (Soltani et al. 2014), which corroborates with the present study. In contrast, other studies have shown that some mathematical models are less accurate than the ANN (Çelekli et al. 2012; Kerdpi boon et al. 2006).

Regarding the combined effect of temperature and water content on the viscoelastic properties (G' , G'' and η^*) during temperature scanning, in both heating and cooling the exponential model showed the same performance as models 2 and 3 with the MLP ANNs, due to the similarity of the statistical parameters obtained (Table 4). Therefore, both are quite general and can be easily used in these determinations.

Table 4 RMSE and correlation coefficient (r) of models 1, 2 and 3 variables from the development and test process of a nonlinear exponential and of models 1, 2, 3 and 4 from the best ANNs models

Model	Estimated variable	Empirical constants ¹			Exponential Model (Training data)		Exponential Model (Test data)		ANN (Training)		ANN (Test)	
		A	B	c	RMSE	R	RMSE	r	RMSE	r	RMSE	r
1	η (Pa.s)	0.7990	2.0364	6.4148	0.0101	0.9981	0.0433	0.9700	0.0359	0.9760	0.0430	0.9681
2	G' (Pa.s)	0.8050	3.3021	14.6964	0.0343	0.9356	0.0290	0.9293	0.0338	0.9398	0.0261	0.9390
	G'' (Pa.s)	0.8814	2.5493	10.9530	0.0282	0.9725	0.0272	0.9688	0.0296	0.9704	0.0252	0.9731
	η^* (Pa.s)	0.8814	2.5493	10.9530	0.0282	0.9725	0.0272	0.9688	0.0295	0.9705	0.0252	0.9731
3	G' (Pa.s)	0.4893	2.6287	8.5418	0.0659	0.6948	0.0521	0.7055	0.0675	0.6969	0.0486	0.6629
	G'' (Pa.s)	0.9114	1.6841	12.5486	0.0313	0.9742	0.0320	0.9779	0.0308	0.9758	0.0326	0.9794
	η^* (Pa.s)	0.9133	1.6871	12.5265	0.0314	0.9742	0.0320	0.9779	0.0309	0.9759	0.0326	0.9794
4	G' (Pa.s)	-	-	-	-	-	-	-	0.0260	0.7244	0.0158	0.7301
	G'' (Pa.s)	-	-	-	-	-	-	-	0.0195	0.9604	0.0176	0.9581
	η^* (Pa.s)	-	-	-	-	-	-	-	0.0420	0.9636	0.0406	0.9647

(1) Empirical constants of the exponential model using the training data.

Second order multiple regression models were determined to estimate the rheological properties G' , G'' and η^* of model 4. The model coefficients, as well as their statistical parameters, are shown in Table 5. The prediction quality, based on the correlation coefficient and RMSE parameters, were much lower than the MLP ANN of model 4 (Table 4). Several authors, as in this study, have compared ANNs with multiple linear regression models and observed the superiority of ANNs for prediction of the desired parameters due to the non-linearity and complex relationships of the systems, thus indicating their use (Aghbashlo et al. 2013; Ajala and Betiku 2015; Dahmoune et al. 2015; Lertworasirikul and Saetan 2010; Ochoa-Martínez and Ayala-Aponte 2007; Rahman et al. 2012; Sablani and Rahman 2003).

Table 5 RMSE and correlation coefficient (r) of model 4 variables from the development and test process of a multiple-second order polynomial regression and ANNs models

Variable	Model Coefficient ¹											Training data		Test data	
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	RMSE	r	RMSE	r
G' (Pa.s)	-	0.01	-0.04	0.10	-0.02	-0.17	-0.17	0.26	-	0.05	0.06	0.0295	0.6189	0.0170	0.6932
G'' (Pa.s)	0.03	-0.03	-0.20	0.38	-	-0.40	-0.51	0.56	0.04	0.20	-	0.0362	0.8503	0.0293	0.8539
η^* (Pa.s)	0.49	-0.53	-1.29	-	0.52	-	-	-	0.16	0.81	-	0.0680	0.8964	0.0640	0.9018

(1) Coefficients of the multiple regression model using the training data of model 4.

(-) p-value > 0.05 obtained by ANOVA.

Conclusion

The ANNs and exponential nonlinear regression models developed in this study presented good qualities in predicting the viscosity from steady shear rheological measurements (model 1), as well as the properties G' , G'' and η^* in temperature scans during heating (model 2) and G'' and η^* in cooling temperature scans (model 3) from SAOS measurements, even when using data unknown by the network or not used in determining the model parameters. In the case of ANNs in all models, the sigmoidal activation function and learning rate equal to 0.2 showed the best performance in training of the networks. The best configurations of the ANNs were: 2-12-1 with *momentum* term equal to 0.3, and 2-9-3 and 2-3-3 both with the *momentum* term equal to 0.7, for models 1, 2 and 3, respectively.

Regarding determination of the properties G' , G'' and η^* in frequency sweeps from the SAOS measurements (model 4), the best performing ANN model developed had a 3-9-3 architecture, learning rate also equal to 0.2 and *momentum* term equal to 0.3, and presented higher accuracy compared to the second-order polynomial multiple regression model. This demonstrated the effectiveness of the MLP ANN of model 4 when used in non-linear systems with complex relationships between input and output variables.

All properties were determined from simple measurements over wide ranges of temperature and water content values, which represent an important practical application for processing honey and honey-based products, considering that these determinations require the use of high-cost equipment and are essential in engineering calculations, quality control and shelf life of the products.

Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), and Conselho Nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPQ).

References

- Abbasi-tarighat, M., Shahbazi, E., & Niknam, K. (2013). Simultaneous determination of Mn^{2+} and Fe^{3+} as complexes in some foods, vegetable and water samples by artificial neural networks. *Food Chemistry*, *138*(2-3), 991–997. doi:10.1016/j.foodchem.2012.09.099
- Abu-jdayil, B., Ghzawi, A. A.-M., Zaitoun, S., & Al-Malh, K. I. M. (2002). Heat effect on rheology of light-and dark-colored honey. *Journal of Food Engineering*, *51*, 33–38. doi: 10.1016/S0260-8774(01)00034-6
- Afaghi, M., Ramaswamy, H. S., & Prasher, S. O. (2001). Thermal process calculations using artificial neural network models. *Food Research International*, *34*, 55–65. doi: 10.1016/S0963-9969(00)00132-0
- Aghbashlo, M., Mobli, H., Rafiee, S., & Madadlou, A. (2012). The use of artificial neural network to predict exergetic performance of spray drying process: A preliminary study. *Computers and Electronics in Agriculture*, *88*, 32–43. doi:10.1016/j.compag.2012.06.007
- Aghbashlo, M., Mobli, H., Rafiee, S., & Madadlou, A. (2013). An artificial neural network for predicting the physicochemical properties of fish oil microcapsules obtained by spray drying. *Food Science and Biotechnology*, *22*(3), 677–685. doi: 10.1007/s10068-0131-8
- Ahmed, J., Prabhu, S. T., Raghavan, G. S. V., & Ngadi, M. (2007). Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey. *Journal of Food Engineering*, *79*, 1207–1213. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.04.048

- Ajala, S. O., & Betiku, E. (2015). Yellow oleander seed oil extraction modeling and process parameters optimization: performance evaluation of artificial neural network and response methodology. *Journal of Food Processing and Preservation*, *39*, 1466–1474. doi:10.1111/jfpp.12366
- Al-Mahasneh, M. a., Rababah, T. M., & Ma'Abreh, A. S. (2013). Evaluating the combined effect of temperature, shear rate and water content on wild-flower honey viscosity using adaptive neural fuzzy inference system and artificial neural networks. *Journal of Food Process Engineering*, *36*, 510–520. doi:10.1111/jfpe.12014
- Badia-Melis, R., Qian, J. P., Fan, B. L., Hoyos-Echevarria, P., Ruiz-García, L., & Yang, X. T. (2016). Artificial neural networks and thermal image for temperature prediction in apples. *Food and Bioprocess Technology*. doi:10.1007/s11947-016-1700-7
- Bahramparvar, M., Salehi, F., & Razavi, S. M. a. (2014). Predicting total acceptance of ice cream using artificial neural network. *Journal of Food Processing and Preservation*, *38*, 1080–1088. doi:10.1111/jfpp.12066
- Baughman, D. R. ., & Liu, Y. A. (1995). *Neural Networks in Bioprocessing and Chemical Engineering* (p. 488). San Diego, CA: Academic Press.
- Benković, M., Tušek, A. J., Belščak-Cvitanović, A., Lenart, A., Domian, E., Komes, D., & Bauman, I. (2015). Artificial neural network modelling of changes in physical and chemical properties of cocoa powder mixtures during agglomeration. *LWT - Food Science and Technology*, *64*, 140–148. doi:10.1016/j.lwt.2015.05.028
- Carvalho, N. B., Minim, V. P. R., Silva, R. de C. dos S. N., Della Lucia, S. M., & Minim, L. A. (2013). Artificial neural networks (ANN): prediction of sensory measurements from instrumental data. *Food Science and Technology (Campinas)*, *33*(4), 722–729. doi:10.1590/S0101-20612013000400018
- Çelekli, A., Birecikligil, S. S., Geyik, F., & Bozkurt, H. (2012). Prediction of removal efficiency of Lanaset Red G on walnut husk using artificial neural network model. *Bioresource Technology*, *103*, 64–70. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.106

- Chen, Y. W., Lin, C. H., Wu, F. Y., & Chen, H. H. (2009). Rheological properties of crystallized honey prepared by a new type of nuclei. *Journal of Food Process Engineering*, 32(2009), 512–527. doi:10.1111/j.1745-4530.2007.00227.x
- Dahmoune, F., Remini, H., Dairi, S., Aoun, O., Moussi, K., Bouaoudia-Madi, N., et al. (2015). Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from *P. lentiscus* L. leaves: Comparative study of artificial neural network (ANN) versus degree of experiment for prediction ability of phenolic compounds recovery. *Industrial Crops and Products*, 77, 251–261. doi:10.1016/j.indcrop.2015.08.062
- Dieulot, J., & Skurtys, O. (2013). Classification, modeling and prediction of the mechanical behavior of starch-based films. *Journal of Food Engineering*, 119(2), 188–195. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.05.028
- Dobre, I., Georgescu, L. A., Alexe, P., Escuredo, O., & Seijo, M. C. (2012). Rheological behavior of different honey types from Romania. *Food Research International*, 49(1), 126–132. doi:10.1016/j.foodres.2012.08.009
- Faria, S., Alberto, C., Anjos, R., Nunes, R., & Maria, R. (2015). Evaluation of extra virgin olive oil stability by artificial neural network. *Food Chemistry*, 179, 35–43. doi:10.1016/j.foodchem.2015.01.100
- Goktepe, A. B., Altun, S., Altintas, G., & Tan, O. (2008). Shear strength estimation of plastic clays with statistical and neural approaches. *Building and Environment*, 43, 849–860. doi:10.1016/j.buildenv.2007.01.022
- Gómez-Díaz, D., Navaza, J. M., & Quintáns-Riveiro, L. C. (2009). Effect of temperature on the viscosity of honey. *International Journal of Food Properties*, 12(April 2007), 396–404. doi:10.1080/10942910701813925
- Goñi, S. M., Oddone, J. A., Mascheroni, R., & Salvadori, V. (2008). Prediction of foods freezing and thawing times: Artificial neural networks and genetic algorithm approach. *Journal of Food Engineering*, 84, 164–178. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.05.006
- Haykin, S. (2001). *Redes Neurais - Princípios e Prática*. (2^a ed., p. 900). Porto Alegre: Bookman.

- Herrmann, J., Brito, A., Trembley, J., & Grupa, U. (2013). Development of a rheological prediction model for food suspensions and emulsions. *Journal of Food Engineering*, *115*(4), 481–485. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.05.034
- Junzheng, P., & Changying, J. (1998). General rheological model for natural honeys in China. *Journal of Food Engineering*, *36*, 165–168. doi:10.1016/S0260-8774(98)00050-8
- Karasu, S., Toker, S. O., Yilmaz, M. T., Karaman, S., & Dertli, E. (2015). Thermal loop test to determine structural changes and thermal stability of creamed honey : Rheological characterization. *Journal of food engineering*, *150*(150), 90–98. doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.10.004 0260-8774/?
- Kayacier, A., Yüksel, F., & Karaman, S. (2014). Dynamic mechanical spectra of selected Turkish honeys: Construction of predictive models for complex viscosity using two different nonlinear modeling techniques. *International Journal of Food Properties*, *17*, 93–110. doi:10.1080/10942912.2011.614985
- Kerdpi boon, S., Kerr, W. L., & Devahastin, S. (2006). Neural network prediction of physical property changes of dried carrot as a function of fractal dimension and moisture content. *Food Research International*, *39*, 1110–1118. doi:10.1016/j.foodres.2006.07.019
- Khanlari, G. R., Heidari, M., Momeni, A. A., & Abdilor, Y. (2012). Prediction of shear strength parameters of soils using artificial neural networks and multivariate regression methods. *Engineering Geology*, *131-132*, 11–18. doi:10.1016/j.enggeo.2011.12.006
- Lertworasirikul, S., & Saetan, S. (2010). Artificial neural network modeling of mass transfer during osmotic dehydration of kaffir lime peel. *Journal of Food Engineering*, *98*(2), 214–223. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.12.030
- Linder, R., & Po, S. J. (2003). A new neural network approach classifies olfactory signals with high accuracy. *Food Quality and Preference*, *14*, 435–440. doi:10.1016/S0950-3293(03)00016-8
- Llave, Y. A., Hagiwara, T., & Sakiyama, T. (2012). Artificial neural network model for prediction of cold spot temperature in retort sterilization of

starch-based foods. *Journal of Food Engineering*, 109(3), 553–560. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.10.024

Mohanraj, M., Jayaraj, S., & Muraleedharan, C. (2012). Applications of artificial neural networks for refrigeration, air-conditioning and heat pump systems- A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(2), 1340–1358. doi:10.1016/j.rser.2011.10.015

Nayik, G. A., Dar, B. N., & Nanda, V. (2015). Physico-chemical, rheological and sugar profile of different honeys from Kashmir Valley of India. *Arabian journal of chemistry*, Available on. doi:10.1016/j.arabjc.2015.08.017

Noghabi, M. S., Kaviani, M., & Niazmdand, R. (2015). Modeling of oxidation stability of canola oil using artificial neural networks during deep fat frying of potatoes. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39, 1006–1015. doi:10.1111/jfpp.12314

Ochoa-Martínez, C. I., & Ayala-Aponte, A. A. (2007). Prediction of mass transfer kinetics during osmotic dehydration of apples using neural networks. *LWT - Food Science and Technology*, 40, 638–645. doi:10.1016/j.lwt.2006.03.013

Oh, J. H., & Yoo, B. (2011). Effect of temperature on the relationship between moisture content and dynamic rheological properties of Korean honey. *Food Science and Biotechnology*, 20(1), 261–265. doi:10.1007/s10068-011-0036-3

Oroian, M. (2012). Physicochemical and rheological properties of Romanian honeys. *Food Biophysics*, 7, 296–307. doi:10.1007/s11483-012-9268-x

Oroian, M. (2015). Influence of temperature, frequency and moisture content on honey viscoelastic parameters - Neural networks and adaptive neuro-fuzzy inference system prediction. *LWT - Food Science and Technology*, 63(2), 1309–1316. doi:10.1016/j.lwt.2015.04.051

Oroian, M., Amariei, S., Escriche, I., & Gutt, G. (2013). A viscoelastic model for honeys using the time-temperature superposition principle (TTSP). *Food and Bioprocess Technology*, 6, 2251–2260. doi:10.1007/s11947-012-0893-7

- Phimolsiripol, Y., Siripatrawan, U., & Cleland, D. J. (2011). Weight loss of frozen bread dough under isothermal and fluctuating temperature storage conditions. *Journal of Food Engineering*, *106*(2), 134–143. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.04.020
- Rahman, M. S., Rashid, M. M., & Hussain, M. a. (2012). Thermal conductivity prediction of foods by Neural Network and Fuzzy (ANFIS) modeling techniques. *Food and Bioproducts Processing*, *90*(2), 333–340. doi:10.1016/j.fbp.2011.07.001
- Rai, P., Majumdar, G. C., & Dasgupta, S. (2005). Prediction of the viscosity of clarified fruit juice using artificial neural network: a combined effect of concentration and temperature. *Journal of Food Engineering*, *68*, 527–533. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.07.003
- Ramzi, M., Kashaninejad, M., Salehi, F., Sadeghi Mahoonak, A. R., & Ali Razavi, S. M. (2015). Modeling of rheological behavior of honey using genetic algorithm–artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system. *Food Bioscience*, *9*, 60–67. doi:10.1016/j.fbio.2014.12.001
- Razmi-Rad, E., Ghanbarzadeh, B., Mousavi, S. M., Emam-djomeh, Z., & Khazaei, J. (2007). Prediction of rheological properties of Iranian bread dough from chemical composition of wheat flour by using artificial neural networks. *Journal of food engineering*, *81*, 728–734. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.01.009
- Rossi, F., Velázquez, D., Monedero, I., & Biscarri, F. (2014). Artificial neural networks and physical modeling for determination of baseline consumption of CHP plants. *Expert Systems with Applications*, *41*(10), 4658–4669. doi:10.1016/j.eswa.2014.02.001
- Sablani, S. S., & Rahman, M. S. (2003). Using neural networks to predict thermal conductivity of food as a function of moisture content, temperature and apparent porosity, *0963*, 617–623. doi:10.1016/S0963-9969(03)00012-7
- Santos, F. K. G., Dantas Filho, A. N., Leite, R. H. L., Aroucha, E. M. M., Santos, A. G., & Oliveira, T. A. (2014). Rheological and some physicochemical characteristics of selected floral honeys from plants of

caatinga. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 86(2), 981–994. doi:10.1590/0001-3765201420130064

Saxena, S., Panicker, L., & Gautam, S. (2014). Rheology of Indian honey : Effect of temperature and gamma radiation. *International Journal of Food Science*, 2014, 1–6. doi:10.1155/2014/935129

Silva, V. M. da, de Carvalho, L. A., de Oliveira, N. L., Torres Filho, R. de A., & de Resende, J. V. (2016). Rheological and thermal properties of selected Brazilian honeys from various floral origins. *Journal of Texture Studies*, 47, 208–219. doi:10.1111/jtxs.12174

Silva, I. N., Spatti, D. H., & Flauzino, R. A. (2010). *Redes Neurais Artificiais para engenharia e ciências aplicadas* (p. 399). São Paulo: Artiber.

Smanalieva, J., & Senge, B. (2009). Analytical and rheological investigations into selected unifloral German honey. *European Food Research and Technology*, 229, 107–113. doi:10.1007/s00217-009-1031-2

Soltani, M., Omid, M., & Alimardani, R. (2014). Egg volume prediction using machine vision technique based on pappus theorem and artificial neural network. *Journal of Food Science and Technology*, 52(May), 3065–3071. doi:10.1007/s13197-014-1350-6

Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering* (2nd ed., p. 418). East Lansing, USA: Freeman Press.

Tahsin, M., Berna, N., Said, O., Karaman, S., Dertli, E., Sagdic, O., & Arici, M. (2014). Steady, dynamic and creep rheological analysis as a novel approach to detect honey adulteration by fructose and saccharose syrups : Correlations with HPLC-RID results. *Food Research International*, 64, 634–646.

Witczak, M., Juszczak, L., & Gałkowska, D. (2011). Non-Newtonian behaviour of heather honey. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 532–537. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.01.013

Xi, J., Xue, Y., Xu, Y., & Shen, Y. (2013). Artificial neural network modeling and optimization of ultrahigh pressure extraction of green tea polyphenols. *Food Chemistry*, 141(1), 320–326. doi:10.1016/j.foodchem.2013.02.084

- Yalcin, H., Ozturk, I., Karaman, S., Kisi, O., Sagdic, O., & Kayacier, A. (2011). Prediction of Effect of Natural Antioxidant Compounds on Hazelnut Oil Oxidation by Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System and Artificial Neural Network. *Journal of Food Science*, 76(4). doi:10.1111/j.1750-3841.2011.02139.x
- Yanniotis, S., Skaltsi, S., & Karaburnioti, S. (2006). Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 72, 372–377. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.12.017
- Youssefi, S., Emam-Djomeh, Z., & Mousavi, S. M. (2009). Comparison of Artificial Neural Network (ANN) and Response Surface Methodology (RSM) in the prediction of quality parameters of spray-dried pomegranate juice. *Drying Technology*, 27(April 2016), 910–917. doi:10.1080/07373930902988247
- Zhang, J., & Mittal, G. S. (2013). Prediction of equilibrium moisture content of various foods using a neural network. *International Journal of Food Properties*, 16(August 2010), 1211–1221. doi:10.1080/10942912.2011.582974