

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CLARIFICAÇÃO POR MICROFILTRAÇÃO EM MEMBRANA
TUBULAR E FIBRA OCA DA POLPA DE MARACUJÁ PRÉ-TRATADA

Roselene Caleffi Docê

Eng^a de Alimentos, UEM, 2005

Orientadora: Prof^a Dr^a. Sueli Teresa Davantel de Barros

Co-orientador: Prof^o Dr. Sílvio Cláudio da Costa

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, na área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR - Brasil

Julho de 2008.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Roselene Caleffi Docê perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 30 de julho de 2008.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^a Dr^a Sueli Teresa Davantel de Barros
Orientadora


Prof. Dr. Antonio Roberto Giriboni Monteiro
Membro


Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Membro

DOCÊ, ROSELENE CALEFFI

Clarificação por microfiltração em membrana tubular e fibra oca da polpa de maracujá pré-tratada [Paraná] 2008.

XXI, 107 p. 29,7 cm (PEQ/UEM, M.Sc., Engenharia Química, 2008).

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá – PEQ

1. Microfiltração da Polpa Integral de Maracujá

I. PEQ/UEM II. Título (série)

*Aos meus pais,
pelo amor incondicional
que eles têm por mim...*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS PAI, que me concedeu toda graça e paz, e é Dele mais esta vitória alcançada.

Aos meus pais Arlindo e Maria Aparecida que foram sempre meu apoio e meu refúgio; pelo amor, carinho, dedicação, paciência e compreensão que tiveram comigo para vencer mais esta etapa da minha vida.

Ao meu namorado Ricardo, que apesar das dificuldades, sempre foi um grande amigo.

À professora Sueli Teresa Davantel de Barros pela orientação, empenho, carinho e amizade, essencial para a realização deste trabalho.

Ao Professor Sílvio Cláudio da Costa por todo apoio no desenvolvimento desta dissertação.

Aos alunos de iniciação científica que colaboraram com o andamento do trabalho.

Aos engenheiros e técnicos do DEQ/UEM e do NEPRON, meu muitíssimo obrigado pelo apoio e pela amizade.

À CNPq/CAPES pelo investimento financeiro.

À empresa PAM membrana seletivas pelo gentil fornecimento das membranas de fibra oca.

E a todos que de alguma maneira incentivaram e contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

A todos o meu muito obrigado!!!

CLARIFICAÇÃO POR MICROFILTRAÇÃO EM MEMBRANA TUBULAR E FIBRA OCA DA POLPA DE MARACUJÁ PRÉ-TRATADA

AUTORA: ROSELENE CALEFFI DOCÊ

ORIENTADORA: SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS

CO-ORIENTADOR: SÍLVIO CLÁUDIO DA COSTA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Avenida Colombo, 5790, Bl. E46 – 09; CEP: 87020 - 900; Maringá – PR, Brasil, defendida em 30 de julho de 2008.

RESUMO

O Brasil, há muito tempo, se destaca como um grande produtor de frutas em nível mundial. Sua privilegiada extensão territorial unida a ótimas condições climáticas e hídricas só vem reforçar a importância de nossa produção no cenário internacional. E em função do crescente interesse por praticidade na vida cotidiana e pela busca de produtos naturais que agregam valores aos alimentos, o mercado de sucos clarificados tem aumentado e estes têm sido utilizados na formulação de diversos produtos para atender essa demanda.

A microfiltração é um processo viável, pois permite que a clarificação e a pasteurização ocorram numa só etapa, reduzindo assim o tempo de processamento, permitindo então economia no processo, além de produzir um suco de qualidade superior.

Porém, este processo apresenta problemas com relação ao declínio do fluxo permeado em função do tempo de microfiltração, estando este declínio associado aos fenômenos de *fouling*, nesse sentido, o método proposto neste trabalho visa reduzir previamente a fração pécica da polpa de maracujá, que é responsável pela sua alta viscosidade, com pré-tratamentos como centrifugação e tratamento enzimático, no intuito de se obter melhor performance na microfiltração. E por fim avaliar a qualidade nutricional e sensorial do permeado obtido.

Estudou-se neste trabalho a influência das condições operacionais (concentração do tratamento enzimático, pressão transmembrana e tipo de membrana) em um método de clarificação por microfiltração. Utilizaram-se as concentrações de 150 e 300 ppm da enzima Pectinex Ultra SP-L fornecida pela empresa Novozymes e realizou-se o processo de clarificação numa unidade de micro/ultrafiltração da NESZTCH, com alimentação tangencial a membrana, à temperatura controlada de 25°C e variando-se a pressão transmembrana (0,5 e 1,0 bar) para cada membrana utilizada, sendo uma membrana tubular cerâmica fornecida pela própria NESZTCH e a outra, membrana de fibra oca de poli(imida), fornecida pela PAM membranas seletivas.

As condições operacionais foram avaliadas pelo *Índice de Desempenho da Membrana* que é a soma dos valores dos parâmetros avaliados em cada processo (como fluxo e análises físico-químicas), onde obteve-se os seguintes resultados: para a membrana tubular, a concentração enzimática de 150 ppm e pressão de operação de 0,5 bar; e para a membrana de fibra oca, a concentração de 300 ppm e 1,0 bar de pressão. Nestas condições foram obtidos permeados de qualidade em relação a quantidade de vitamina C com ótima clarificação, resultado mostrado pela alta redução da turbidez, cor e absorvância, além da grande retenção de pectina e polpa na membrana. Estas também

foram as condições operacionais que apresentaram os maiores fluxos permeados para cada tipo de membrana.

A partir dessas condições, fez-se a avaliação microbiológica destes produtos, que atenderam os padrões exigidos pela legislação brasileira. E por fim, fez-se a análise sensorial que determinou enfim a melhor condição, sendo esta resultante da membrana tubular, por não apresentar diferença significativa em comparação à polpa integral de maracujá.

**CLARIFICATION BY MICROFILTRATION IN TUBULAR AND HOLLOW
FIBER MEMBRANE OF PASSION FRUIT PULP WITH TREATMENT
PREVIOUS**

AUTHOR: ROSELENE CALEFFI DOCÊ

GUIDING: SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS

CO-GUIDING: SÍLVIO CLÁUDIO DA COSTA

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá;
Avenue Colombo, 5790, Bl. E46 – 09; ZIP CODE: 87020 - 900; Maringá – PR, Brazil,
presented on July 30, 2008.

ABSTRACT

Brazil, for a long time, stands out as a major fruit producer in the world. It's privileged territorial extension added to great weather and hydro conditions only come to reinforce the importance of our production in the international scenery. And in reason of the increasing interest in practical in daily life and the search for natural products that add value to food, the market of juices clarified has increased and they have been used in the formulation of various products to meet this demand.

The microfiltration is a viable process, because it allows the clarification and pasteurization in a single step, reducing the processing time, then allowing economy in the process, and produce a higher quality juice. However, this process presents problems

related to the decline of the permeated flow against time of microfiltration, and this decline is associated with the *fouling* phenomenon, and in this sense, the method proposed in this paper aims to previously reduce the pectic fraction of the passion fruit pulp, which is responsible for the high viscosity of pulp, with pre-treatments such as centrifuge and enzyme treatment, to obtain better performance in microfiltration. And finally assess the nutrition and sensory quality of permeated obtained.

It was studied the influence of operating conditions (concentration of enzyme treatment, transmembrane pressure and type of membrane) in a method of clarification by microfiltration. It was used concentrations of 150 and 300 ppm of the enzyme Pectinex Ultra SP-L provided by the company Novozymes and held up the process of clarification in a unit of micro / ultrafiltration of NESZTCH with tangential feeding the membrane, in the controlled temperature of 25 ° C and ranging up the transmembrane pressure (0,5 and 1,0 bar) for each membrane used, with a tubular ceramic membrane provided by the NESZTCH and the other, of hollow fiber membrane of poly (imide), provided by PAM selective membranes.

The operating conditions were evaluated by the *Index of the Membrane Performance* that is the sum of the values of the parameters evaluated in each case (as flow and physical-chemical analyses), which returned the following results: for tubular membrane, the enzyme concentration of 150 ppm and operating pressure of 0,5 bar and for hollow fiber membrane, concentration of 300 ppm and pressure of 1,0 bar. In these conditions obtained high quality permeados regarding amount of vitamin C with great clarity, the result showed reduction of high turbidity, color and extinction, in addition to the retention of large pulp and pectin in the membrane. They were also operating conditions that presented the greatest permeates flows for each type of membrane.

From these conditions, made up the microbiological evaluation of these products, which met the standards required by Brazilian law. And finally, gave up the sensory analysis, which determined the best condition, that was the tubular membrane, because not make a significant difference compared to full passion fruit pulp.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 O MARACUJÁ.....	6
2.1.1 O mercado e a produtividade do maracujá	7
2.1.2 O emprego do maracujá	8
2.1.2.1 O suco de maracujá.....	9
2.2 PROCESSAMENTO DE FRUTAS	9
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	11
2.3.1 Considerações gerais.....	11
2.3.2 Fluxo e forças motrizes	13
2.3.3 Processos cuja força motriz é o gradiente de pressão	15
2.3.3.1 Filtração tangencial.....	18
2.3.3.2 Modelos de transporte para processos com membranas cuja força motriz é o gradiente de pressão	19
2.3.4 Microfiltração	21
2.3.4.1 Aplicações da microfiltração	22
2.3.4.2 Caracterização de membranas de microfiltração	23
2.3.4.2.1 Rejeição de solutos	23
2.3.4.2.2 Permeabilidade.....	24
2.3.4.3 Fouling e polarização de concentração	25
2.3.4.4 Instalações de microfiltração	27
2.4 PRÉ - TRATAMENTO	29
2.4.1 Enzimas.....	30

2.4.1.1 Pectinase	30
2.4.2 Pectina.....	31
2.5 ANÁLISE REOLÓGICA	33
2.6 ANÁLISE SENSORIAL	35
2.7 TRABALHOS DE CLARIFICAÇÃO DE SUCOS POR MEMBRANAS.....	36
MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 ORIGEM DA MATÉRIA-PRIMA.....	40
3.2 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	40
3.3 PRÉ-TRATAMENTO DA POLPA DE MARACUJÁ.....	41
3.3.1 Análise reológica	42
3.3.2 Tratamento enzimático.....	42
3.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	43
3.4.1 Ensaios de microfiltração do suco de maracujá.....	46
3.4.2 Limpeza das membranas.....	48
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	49
3.5.1 pH.....	49
3.5.2 Sólidos solúveis (°Brix)	50
3.5.3 Turbidez	50
3.5.4 Cor e absorbância.....	50
3.5.5 Açúcares redutores (Método do DNS - Berkeley).....	50
3.5.6 Açúcares totais	51
3.5.7 Ácido ascórbico ou vitamina C.....	51
3.5.8 Ácido galacturônico	51
3.6 ÍNDICE DE DESEMPENHO DA MEMBRANA	52
3.7 ANÁLISE SENSORIAL	52

3.7.1 Realização do teste.....	52
3.7.2 Análise estatística.....	54
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	55
4.1 PRÉ CLARIFICAÇÃO OU CENTRIFUGAÇÃO	55
4.2 TRATAMENTO ENZIMÁTICO	58
4.3 SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	59
4.3.1 Desempenho da microfiltração	59
4.3.2 Influência do tratamento enzimático e da pressão sobre o fluxo permeado	64
4.3.3 Influência das análises físico-químicas sobre a qualidade do permeado	67
4.3.4 Análise de desempenho do processo de separação por membranas	72
4.4 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA	75
4.5 ANÁLISE SENSORIAL	76
CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	86
ANEXO I.....	94
7.1 SÓLIDOS SOLÚVEIS (°BRIX).....	94
7.2 AÇÚCARES REDUTORES (MÉTODO DO DNS - BERKELEY).....	95
7.2.1 Reagentes	96
7.2.2 Metodologia para a preparação de Reagente DNS-1000mL	96
7.2.3 Preparação da Curva Padrão de Glicose + Frutose (1g/L).....	97
7.2.4 Determinação da Glicose + Frutose	99
7.3 AÇÚCARES TOTAIS	100
7.4 ÁCIDO ASCÓRBICO OU VITAMINA C	100
7.4.1 Material	100
7.4.2 Reagentes	101

7.4.3 Metodologia da preparação de Reagente	101
7.4.4 Procedimento de análise	101
7.4.5 Cálculo	101
7.5 ÁCIDO GALACTURÔNICO	102
7.5.1 Material	102
7.5.2 Reagentes	102
7.5.3 Procedimento do Método m-hidróxidifenol de KITNNER e VAN BUREN (1982) – Concentração de Ácido Galacturônico.....	102
ANEXO II.....	104
ANEXO III	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01: Condições operacionais utilizadas no processo de clarificação por microfiltração da polpa de maracujá.....	47
Tabela 02: Viscosidade aparente média após estabilização com a taxa de deformação, medida à 20°C, do sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada, nas diversas condições de tratamento enzimático.....	58
Tabela 03: Fluxo médio de permeado com água deionizada na microfiltração, com membrana tubular com diâmetro médio de poro de 0,3µm, vazão de recirculação do módulo de 500l/h e temperatura ambiente.....	60
Tabela 04: Fluxo médio de permeado com água deionizada na microfiltração, com membrana de fibra oca com diâmetro médio de poro de 0,3µm, vazão de recirculação do módulo de 325l/h e temperatura ambiente.....	60
Tabela 05: Fluxo médio estabilizado de permeado com suco de maracujá na microfiltração, em membrana tubular com diâmetro médio de poro de 0,3µm, vazão do módulo de 500l/h e temperatura ambiente.....	61
Tabela 06: Fluxo médio estabilizado de permeado com suco de maracujá na microfiltração, em membrana de fibra oca com diâmetro médio de poro de 0,3µm, vazão do módulo de 325l/h e temperatura ambiente.....	62
Tabela 07: Percentual de entupimento das membranas com o suco de maracujá em relação à pressão e ao tratamento enzimático empregado.....	63
Tabela 08: Características físico-químicas do suco de maracujá processado na membrana tubular de diâmetro médio de poro 0,3µm.....	69

Tabela 09: Características físico-químicas do suco de maracujá processado na membrana de fibra oca de diâmetro médio de poro 0,3 μ m.	69
Tabela 10: Parâmetros para o cálculo do índice de desempenho da membrana tubular.....	73
Tabela 11: Parâmetros para o cálculo do índice de desempenho da membrana fibra oca...73	
Tabela 12: Parâmetros para o cálculo do índice de desempenho das duas membranas.	74
Tabela 13: Resultado da análise microbiológica em comparação com a exigência da legislação brasileira.....	76
Tabela 14: Número de provadores por nota dada para o atributo avaliado (Sabor).	77
Tabela 15: Diferenças entre as médias de cada produto.	80
Tabela 16: Correção para obter o valor Brix real em relação ao ácido cítrico contido na amostra.....	95
Tabela 17: Concentração da curva padrão de Glicose + Frutose (solução 1g/l).....	98
Tabela 18: Valores críticos (q) para teste de Tukey. ($\alpha = 0,05$)	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: A fruta do maracujá (inteiro e em corte).	6
Figura 02: Representação esquemática de um sistema de duas fases separadas por uma membrana (MULDER, 1991)	13
Figura 03: Faixas das dimensões separadas por processos com membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (GIRARD E FUKUMOTO, 2000).	16
Figura 04: Tipos de filtração (a) convencional; (b) em fluxo cruzado ou tangencial (CARTWRIGHT,1995).	18
Figura 05: Comportamento do fluxo frente ao aumento de pressão em uma membrana contendo distribuição do tamanho de poros (MULDER, 1991).	25
Figura 06: Efeitos da polarização de concentração e <i>fouling</i> no fluxo de permeado (MULDER, 1991).	26
Figura 07: Módulos de microfiltração (CARTWRIGHT, 1995).	29
Figura 08: Comportamento de um fluido não-newtoniano viscoso modelado pela relação <i>Power Law</i>	34
Figura 09: Esquema da metodologia empregada para o processo de clarificação da polpa de maracujá por microfiltração.	40
Figura 10: Centrífuga de rotor	41
Figura 11: Desenho esquemático da unidade piloto de ultrafiltração.	44
Figura 12: Unidade piloto de micro e ultrafiltração (vista frontal).	45
Figura 13: Unidade piloto de micro e ultrafiltração (vista lateral).	45
Figura 14: Pó grosso e fino da separação granulométrica com peneira de 48 mesh.	56

Figura 15: Fluxograma da pré-clarificação da polpa de maracujá.....	56
Figura 16: Comportamento reológico da amostra de pó fino (substâncias pécicas).	57
Figura 17: Variação do fluxo de permeado do suco de maracujá durante a microfiltração em membrana tubular de 0,3 μ m, nas pressões de 0,5 e 1 bar e nas condições de tratamento enzimático com concentrações de 150 e 300 ppm.....	61
Figura 18: Variação do fluxo de permeado do suco de maracujá durante a microfiltração em membrana de fibra oca de 0,3 μ m, nas pressões de 0,5 e 1 bar e nas condições de tratamento enzimático com concentrações de 150 e 300 ppm.....	62
Figura 19: Efeito da pressão transmembrana sobre fluxo permeado do suco de maracujá levado em consideração o tipo de membrana e o tratamento enzimático empregado.	65
Figura 20: Coeficiente de rejeição das propriedades físico-químicas para a membrana tubular.	70
Figura 21: Coeficiente de rejeição das propriedades físico-químicas para a membrana fibra oca.	70
Figura 22: Médias obtidas das notas dos produtos avaliados sensorialmente.	80
Figura 23: Variação da viscosidade em função da taxa de deformação do sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada na análise reológica realizada a 20°C, para as condições de tratamento enzimático de 0, 150 e 300 ppm, nas temperaturas de 30, 35 e 50°C num tempo de tratamento de 30 minutos.	104
Figura 24: Variação da viscosidade em função da taxa de deformação do sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada na análise reológica realizada a 20°C, para as condições de tratamento enzimático de 0, 150 e 300 ppm, nas temperaturas de 30, 35 e 50°C num tempo de tratamento de 60 minutos.	105

Figura 25: Variação da viscosidade em função da taxa de deformação do sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada na análise reológica realizada a 20°C, para as condições de tratamento enzimático de 0, 150 e 300 ppm, nas temperaturas de 30, 35 e 50°C num tempo de tratamento de 75 minutos.....106

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 01: Ficha de avaliação entregue aos provadores para anotação de suas notas.....	53
Quadro 02: Resultado da análise de variância.	78

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Atualmente há uma tendência mundial ao aumento do consumo de frutas tropicais, sucos e bebidas à base de frutas, devido ao crescente interesse dos consumidores por produtos saudáveis que sejam práticos e prontos para o consumo. O Brasil detém grande parte do mercado de comercialização de sucos de frutas e destaca-se como um grande produtor de frutas tropicais (BALISCHI, 2002). Neste contexto, nosso país é o maior produtor mundial de maracujá, com uma área total plantada de mais de 35 mil hectares e quase 400 mil toneladas de frutos produzidos anualmente (IBGE, 2004). Praticamente toda a produção nacional está baseada em uma única espécie cultivada, *Passiflora edulis Sims*, conhecida como maracujá-amarelo ou maracujá-azedo. Uma segunda espécie, *P. alata Dryand*, é cultivada de maneira incipiente no país, sendo sua produção concentrada nos estados de São Paulo, Santa Catarina e no Distrito Federal (MANICA & OLIVEIRA, 2005).

Quanto aos sucos, no Brasil, a industrialização de cítricos iniciou-se na década de 60, sendo que em 1963, iniciaram-se as exportações de suco de laranja concentrado e congelado e seus subprodutos. Em 1966 o Brasil atingiu a posição de maior exportador mundial de suco concentrado e em 1999 já exportara 350 mil toneladas de suco de laranja concentrado além de produzir e exportar suco de abacaxi e maracujá, purê de banana e produtos de acerola (DA MATTA, 1999).

O interesse por produtos naturais, provocado principalmente pela modificação no estilo de vida atual, tem causado novas tendências de consumo. Os consumidores hoje procuram por novos produtos a base de sabores autênticos e de fácil acesso. Em função deste novo mercado, os fabricantes de bebidas têm procurado inovar, lançando produtos à

base de sucos de frutas naturais, procurando maximizar o valor agregado. Na fabricação destes produtos, o suco clarificado tem tido um papel primordial (BARROS, 2002).

Além do mais, em média mundial, um indivíduo ingere cerca de 700 litros de líquidos por ano, onde cerca de 150 litros são de água enquanto os 550 litros restantes correspondem a bebidas como os sucos de frutas e bebidas lácteas, chás gelados, bebidas isotônicas, refrigerantes, entre outros (DE SÁ e CAIXETA FILHO, 2002).

No verão, o consumo de bebidas no Brasil cresce cerca de 40%, o que tem um impacto direto no setor de suco de frutas. Em 1997, o consumo de suco pronto para beber foi de 58 milhões de litros, o de sucos concentrados de 637 milhões de litros e o de refrescos à base de pó de 1,2 bilhões de litros (MARTINELLI, 1998). O consumo anual *per capita* de sucos de frutas no Brasil é da ordem de 12 litros/hab/ano, enquanto na Europa, em média, consomem-se 24 litros/hab/ano. Os americanos consomem um pouco mais que a média européia, chegando a 28 litros/hab/ano. Outro país com expressivo consumo de suco é a Áustria, onde se consomem 34 litros/hab/ano. Na Holanda, a queda no consumo de bebidas alcoólicas, juntamente com um estilo de vida mais saudável e preços mais baixos, contribuíram para o aumento constante no consumo de suco de frutas, levando o país ao posto de terceiro maior consumidor europeu de sucos, 26,5 litros *per capita* por ano (DE SÁ e CAIXETA FILHO, 2002).

Os sucos de frutas são os derivados mais importantes de várias frutas, sendo bem aceitos por seu sabor e por suas propriedades nutritivas. De acordo com as características físico-químicas de cada fruta, seus sucos apresentam diferentes graus de turvação natural. A turbidez e sedimentos dos sucos é devido à presença de materiais insolúveis como fragmentos celulares provenientes diretamente do tecido polposo, pectinas, amidos, polimerização de fenóis ou componentes não perfeitamente dissolvidos. Esses materiais insolúveis, responsáveis por muitas das características de sabor, aroma e cor do suco

variam de tamanho indo da ordem de μm até grandes fragmentos de polpa. Dependendo do tipo e exigências do mercado consumidor, a obtenção de sucos de frutas clarificados e totalmente isentos de depósitos se torna necessário (LEA, 1995; BORGES, 1998; citados por SANTIN, 2004).

A maior parte da produção de sucos de frutas no Brasil, tem sido feita através de métodos tradicionais de pasteurização, clarificação e concentração por evaporação, associado à adição de conservantes. Os métodos tradicionais envolvem muitas operações em batelada, as quais são laboriosas e consomem muito tempo, além de submeterem o suco a altas temperaturas, o que pode ocasionar a perda de algumas substâncias responsáveis pelo aroma e sabor das frutas, pois estes apresentam baixo ponto de ebulição (CABRAL *et al.*, 1998), o que acarreta alterações sensoriais nas características do suco (BARROS, 2002).

O método tradicional de clarificação consiste, basicamente, na adição de um agente coagulante para, então, decantar ou filtrar o suco (SANTIN, 2004), podendo ser necessário inicialmente a utilização de enzimas, para degradar as substâncias responsáveis pela turbidez dos sucos (BARROS, 2002). A filtração convencional é usualmente realizada em filtros rotativos a vácuo, filtros prensa e/ou com terra diatomácea em grande quantidade. Entretanto, existem várias limitações aos métodos empregados, como o fato de a decantação ser um processo lento que requer um grande número de tanques e o uso de auxiliares de filtração que alteram o sabor dos sucos. Além disso, o processo convencional apresenta em geral custo elevado devido ao tempo, à mão de obra, ao alto consumo de energia, à necessidade de adição de enzimas e agentes coagulantes e um problema ambiental sério, que é a disposição final da terra diatomácea (BARROS, 2002; SANTIN, 2004 citando BORGES, 1998).

Como alternativa ao tratamento térmico clássico, novas técnicas de conservação de alimentos vêm sendo pesquisadas. Pesquisas realizadas desde 1970 têm mostrado que a microfiltração, a ultrafiltração e a osmose inversa podem ser usadas com sucesso para substituir algumas dessas operações (CHERYAN, 1986 e CHERYAN E ALVAREZ, 1995, citados por BARROS, 2002).

Os processos de separação por membranas, como a micro e a ultrafiltração, resultam em diversas vantagens, como a combinação das etapas de refino e filtração, a retenção de enzimas pécnicas e fenoloxidasas, a possibilidade de operação contínua e automatizada, a redução dos custos com enzimas e tratamento de efluentes, a não necessidade de adição de agentes de refino (terra diatomácea, gelatina, bentonita) e a possibilidade de se obter sucos estéreis ao longo do processo (PRATO, 2003; SANTIN, 2004 descrevendo DOWNES, 1995 e BORGES, 1998).

Os processos de micro e ultrafiltração consistem na filtração através de membranas porosas semipermeáveis, que retêm algumas substâncias em função do seu tamanho ou massa molar, como por exemplo, celulose, hemi-celulose e pectinas. As substâncias responsáveis pela turbidez do suco são retidas pela membrana e o produto permeado é o suco clarificado. Entretanto, uma alternativa bastante promissora são os processos híbridos, onde uma pequena quantidade de enzima é adicionada, e, após a hidrólise, o suco é clarificado por filtração com membranas. Estes processos apresentam como vantagens a utilização de pequenas quantidades de enzima e o aumento no fluxo permeado através da membrana, já que a viscosidade do suco hidrolisado é menor (DE PAULA *et al.*, 2002).

A utilização de pectinases pode aumentar os rendimentos e clarificar o suco de uma gama de frutas como, por exemplo, uvas, maçãs, maracujás, pêras e laranjas. As enzimas degradam a pectina ou paredes celulares permitindo que mais suco seja extraído

por tonelada de fruta. Em alguns casos, a adição de outros complexos de enzimas, tais como as celulases, pode também resultar na melhoria dos rendimentos de suco e na melhor extração da cor, possibilitando a oferta de um produto nobre (NOVOZYMES, 1996 citado por SANTIN 2004).

Outros processos como pré-tratamento para a separação por membrana podem ser realizados como a centrifugação que irá diminuir o teor de polpa do produto a ser clarificado resultando num aumento ainda mais expressivo do rendimento da filtração por membrana.

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de separação por microfiltração em membranas do tipo: cerâmica tubular e poli(imida) fibra oca, de tamanhos de poros equivalentes para esterilização a frio e clarificação de polpa integral de maracujá; utilizando como pré-tratamento para melhor desempenho das membranas a centrifugação da polpa e o tratamento enzimático do suco resultante, com a enzima Pectinex Ultra SP-L. Obtendo-se, por fim da microfiltração, um suco clarificado no qual fez-se o acompanhamento da qualidade do produto final, por meio de análises físico-químicas e sensorial.

CAPITULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O MARACUJÁ

O maracujá é uma planta do novo mundo, nativa da América Tropical, muito provavelmente brasileira. Tem mais de 150 espécies no Brasil, muitas delas utilizadas terapeuticamente e na alimentação humana. Maracujá é uma designação de diferentes espécies da família *Passifloraceae*, todas do gênero *Passiflora*. O termo maracujá vem dos índios, significando “Mara-cuiá”, ou seja, comida preparada em cúia (SEBRAE, 2005).



Figura 01: A fruta do maracujá (inteiro e em corte).

A espécie mais cultivada é o maracujazeiro-amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg.*), por ser mais vigorosa, mais adaptável aos dias quentes, dando frutos com peso entre 43 e 250g em média, maior produção por hectare, maior acidez total e maior rendimento em suco (SEBRAE, 2005).

O maracujá-roxo (*Passiflora edulis Sims*) é mais indicado para locais de maior altitude e clima mais frio. Seus frutos apresentam peso entre 32 e 220g em média, maior

Universidade Estadual de Maringá

porcentagem de açúcares e maior teor de sólidos solúveis (brix), quando comparado com o maracujá-amarelo (SEBRAE, 2005).

O maracujá-doce (*Passiflora alata Dryand*) é uma espécie brasileira utilizada no consumo como fruta fresca, ao contrário do maracujá-amarelo ou azedo. Seus frutos são amarelados, com polpa doce, aroma e paladar atraentes e agradáveis, pesando de 80 a 300g em média e teor de sólidos solúveis (brix) acima de 15 (SEBRAE, 2005).

2.1.1 O mercado e a produtividade do maracujá

O Brasil é o primeiro e maior produtor mundial de maracujá, com uma produção de 380.190 toneladas anuais e com boas perspectivas para ampliação da área cultivada (SEBRAE, 2005; CEPLAC, 2007).

As regiões Norte e Nordeste respondem por mais de 70% da produção nacional. No Brasil, a produção está concentrada nos estados da Bahia, Ceará, Pará, Minas Gerais e São Paulo, além de Santa Catarina e Paraná, este último com crescimento considerável de área a partir do ano 2000. Algumas regiões estão tendo diminuições drásticas de áreas de cultivo devido a problemas fitossanitários (SEBRAE, 2005).

No Brasil, o fruto do maracujá é utilizado para o consumo in natura, mas cerca de 95% da produção é industrializada para a fabricação de sucos (CEPLAC, 2007). O suco, além de ser consumido no mercado interno, é também exportado. Para os exportadores brasileiros, o principal mercado ainda é o europeu, que adquire mais de 90% do suco exportado pelo Brasil. No entanto, há boas perspectivas de exportação para o mercado norte-americano, canadense e japonês (SEBRAE, 2005).

Os principais países produtores de maracujá no mundo são: Brasil, Colômbia, Peru e Equador. O mercado internacional de sucos concentrado e polpa de maracujá são dominados pelo Equador, Colômbia e Peru que aparecem como grandes exportadores. Os

principais países importadores de suco e polpa de maracujá são a Alemanha e a Holanda (SEBRAE, 2005).

Os países africanos (Quênia, Zimbábue, África do Sul e Burundi) são os maiores produtores do fruto de cor roxa, enquanto os países sul-americanos (Colômbia, Brasil e Venezuela) são os principais produtores dos frutos de cor amarela. Os principais países importadores do fruto ao natural, são o Reino Unido, a França e a Bélgica.

No Brasil, a Bahia é o principal produtor, com cerca de 77 mil toneladas, em 7,8 mil hectares, seguido por São Paulo com cerca de 58 mil toneladas em 3,7 mil hectares; Sergipe, com 33 mil toneladas, em 3,9 mil hectares e Minas Gerais, com 25 mil toneladas, em 2,8 mil hectares (IBGE, 2002, citado por CEPLAC, 2007).

A produção brasileira de maracujá que concentra-se nos estados da Bahia, Sergipe, Pará, Minas Gerais e São Paulo, contribuíram juntos com 70,8% do volume produzido em 1998. Esses dados (IBGE-2000/Produção Agrícola Municipal, citado por SEBRAE, 2005), indicam que a cultura cresceu consideravelmente no país, passando de 6.590 ha em 1980, para 33.012 há em 1998. Em igual período, a produção nacional passou de 73.230 mil frutos para 2.493.520 mil frutos, indicando que além do crescimento da área colhida, ocorreram ganhos consideráveis na produtividade da cultura, embora a ocorrência de problemas fitossanitários tenham levado, nos últimos anos, para a redução da vida útil dos novos plantios (SEBRAE, 2005).

2.1.2 O emprego do maracujá

Rico em muitos nutrientes, o maracujá é hoje apreciado mundialmente, na forma de sucos, doces, sorvetes, licores, etc. Além de suas propriedades farmacológicas, como a Maracujina, a Passiflorine e a Calmofilase que são especialidades farmacêuticas de amplo uso como sedativos e antiespasmódicos (SEBRAE, 2005).

2.1.2.1 O suco de maracujá

O suco de maracujá, com aroma e sabor agradáveis, tem boa aceitação nos diferentes mercados e representa um grande potencial de exportação (SEBRAE, 2005).

O suco de maracujá caracteriza-se pela complexidade de aromas voláteis e sabor exótico. A pasteurização constitui o método de conservação mais usual do suco, porém o alto conteúdo de amido (pectina) dificulta a troca de calor e pode provocar a sua gelatinização. Além disso, o suco na pasteurização é submetido à altas temperaturas que podem reduzir seu sabor de fresco devido à termossensibilidade dos compostos aromáticos (DE PAULA, 2004).

2.2 PROCESSAMENTO DE FRUTAS

O processamento de frutas, na forma de polpas, sucos, doces, geléias, frutas desidratadas ou secas, é uma atividade agroindustrial importante na medida em que se agrega valor econômico a fruta, evitando desperdícios e minimizando perdas que podem ocorrer durante a comercialização do produto in natura. A ampliação do mercado consumidor de qualquer produto, atualmente, passa pela qualidade e competitividade do mesmo.

Quando se trata de um produto alimentício, a qualidade engloba os aspectos microbiológico, nutricional e sensorial. Paralelamente, cresce a demanda por produtos transformados, de fácil consumo, porém que mantenham ao máximo as características do produto in natura. O mercado de sucos de frutas requer estas características, o que tem levado as indústrias do setor a direcionarem-se neste sentido, ou seja, cada vez mais a produtividade dos processos e a qualidade dos produtos tornam-se fundamentais.

Os sucos de frutas podem ser comercializados na forma de sucos integrais, reconstituídos, clarificados ou não, néctares, "blends" e concentrados e congelados. A sua

preservação, visando manter a qualidade microbiológica exigida pela legislação competente, tem sido realizada através de pasteurização associada à adição de acidulantes e conservantes químicos. Entretanto, a maior parte das substâncias responsáveis pelo aroma e sabor das frutas apresenta baixo ponto de ebulição, sendo facilmente volatilizadas, então, durante a pasteurização, por se tratar de um tratamento térmico, pode ocorrer a perda de algumas destas substâncias, alterando desta forma as características sensoriais dos sucos de frutas (VAILLANT *et al.*, 1999; CABRAL *et al.*, 1998).

Os sucos de frutas concentrados são normalmente utilizados como insumo na indústria de alimentos ou comercializados para o mercado externo. A concentração do suco de fruta resulta em facilidades na operacionalização/manuseio do produto e na armazenagem, devido à redução do seu volume, representando uma economia nos custos de produção. O processo clássico de concentração, a evaporação, também pode acarretar em mudanças nas características sensoriais do suco. Por se tratar de um processo no qual ocorre uma mudança de fase, a evaporação esta associada a altos custos energéticos.

Os sucos clarificados têm uma grande aplicação nas indústrias de bebidas gasosas ou refrigerantes, balas e doces, geléias e gelatinas. A clarificação de sucos de frutas pode ser efetivada a partir da adição de enzimas específicas ao suco, que diminuem a turbidez e a viscosidade do mesmo. As etapas posteriores de recuperação das enzimas e purificação do suco representam um aumento de custos na obtenção do suco clarificado (VAILLANT, *et al.*, 2001).

De acordo com BARROS (2002), a clarificação se dá através dos seguintes processos:

- Processos físicos: decantação, centrifugação e filtração.
- Processos bioquímicos: utilização de enzimas como as pectinases, amilases, celulasas e arabinases.

- Processos químicos: agentes de refinamento como PVPP (polivinilpolipirrolidona), terra diatomácea e gelatina.

E para se obter melhores resultados, estes processos podem ser utilizados em associação.

Segundo FERNANDES (1999), o processo convencional de clarificação de sucos de frutas, além de demorado (20 a 30 horas) requer coadjuvantes de filtração e diversas etapas que acabam envolvendo muitos equipamentos e muita movimentação do produto, com conseqüente elevação dos custos e possibilidade de contaminação e perda no atributo qualidade.

Os processos com membranas representam uma alternativa tanto para o processamento térmico quanto para a clarificação enzimática de sucos. São processos que utilizam diferentes taxas de permeado dos componentes de uma mistura para fracionar, concentrar ou purificar um fluido. Dependendo do tipo de membrana utilizada, é possível reter desde microrganismos até pequenas moléculas, como açúcares e ácidos. Em geral, são processos que ocorrem à temperatura ambiente sem que haja mudança de fase ou utilização de calor. Desta forma, permitem a manutenção das propriedades sensoriais dos produtos, além de representar uma economia nos custos energéticos envolvidos no processo (VAILLANT, *et al.*, 2001).

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

2.3.1 Considerações gerais

A partir da década de 60 verificou-se que uma nova classe de processos era introduzida junto às operações unitárias clássicas. Esta nova categoria surgia baseada no simples conceito de uma membrana semipermeável, que separava componentes

seletivamente, vindo a complementar ou substituir operações tradicionais como destilação, adsorção, extração, etc (SCOTT e HUGHES, 1996).

A definição exata de uma membrana é difícil de ser exposta. De um modo geral, uma membrana é uma barreira entre duas fases que restringe o transporte das diversas espécies químicas de maneira específica e seletiva (STRATHMANN, 1981).

A definição supra citada, entretanto, explica muito pouco sobre as funções ou estruturas das membranas, visto que é uma abordagem macroscópica, embora a separação deva ser considerada em nível microscópico. As diferenças entre as membranas existentes para as mais diversas aplicações estão compreendidas na estrutura, funções, força motriz e materiais empregados na fabricação (MULDER, 1991).

Há muitos processos com membranas, baseados em diferentes princípios ou mecanismos de separação, que fracionam espécies de distintos tamanhos que variam desde partículas até mesmo em nível molecular. Em comum entre eles existe somente a membrana, que constitui uma barreira seletiva semipermeável entre as duas fases, conforme demonstra a figura 02. A força motriz que rege o movimento depende das características da membrana, e em geral são aplicados gradientes de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico para gerar o movimento das espécies químicas envolvidas através da membrana (MULDER, 1991).

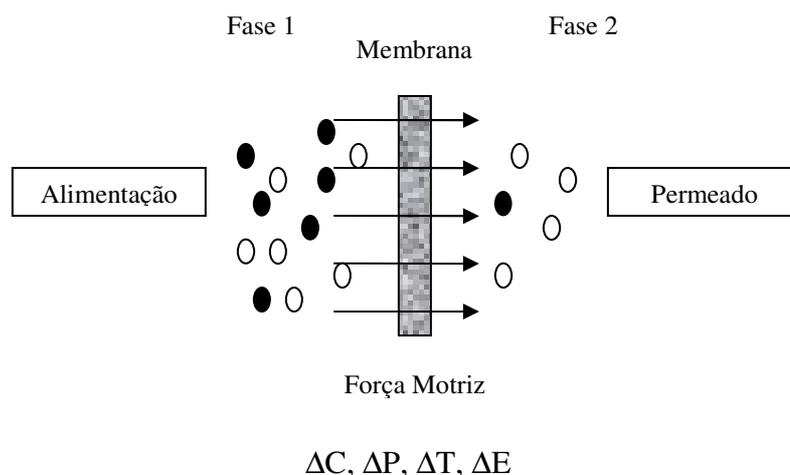


Figura 02: Representação esquemática de um sistema de duas fases separadas por uma membrana (MULDER, 1991)

A fase 1 é geralmente considerada como a alimentação, enquanto que a fase 2 é considerada o permeado. A separação é possível devido à propriedade da membrana de transportar um componente da mistura na alimentação mais rapidamente que o(s) outro(s) componente(s). No entanto, normalmente a membrana não é uma barreira semipermeável perfeita (ou ideal) (MULDER, 1991).

O transporte das espécies através da membrana ocorre devido a dois fatores inter-relacionados: a força motriz e a morfologia da membrana, que definem também as possibilidades de aplicação do processo (PAIVA, 2000, citando HWANG e KAMMERMEYER, 1975).

2.3.2 Fluxo e forças motrizes

Uma molécula ou partícula é transportada de uma fase para outra devido à ação de forças sobre esta molécula ou partícula. A separação por membranas é o resultado da diferentes taxas de transporte das espécies químicas através da membrana. Essas taxas de

transporte são determinadas pelas forças atuantes em cada componente e sua mobilidade e concentração no interior da interface (STRATHMANN, 1981).

As principais forças motrizes atuantes são o gradiente de potencial químico e de potencial elétrico (o potencial eletroquímico é a soma de ambos). Outras possíveis forças atuando no sistema (como os campos gravitacional, centrífugo ou magnético) são desconsideradas (MULDER, 1991).

O transporte das espécies através da membrana surge como uma situação de desequilíbrio, e a migração dos componentes ocorre da fase de maior potencial para a fase de menor potencial. Esta diferença de potencial surge como o resultado de diferenças de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico, e geralmente é descrito por equações que relacionam os fenômenos que prevalecem sobre os demais. A diferença de potencial elétrico ocorre na eletrodialise e outros processos relacionados, e estes diferem dos demais, pois somente componentes carregados eletricamente é que sofrerão a ação deste tipo de força (MULDER, 1991).

O fluxo que surge através da interface semipermeável é descrito por equações que relacionam o gradiente de potencial e a força motriz, havendo uma constante de proporcionalidade entre ambos. A Lei de Fick, por exemplo, descreve a relação entre o fluxo mássico e o gradiente de concentração, e a constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão. Do mesmo modo, a Lei de Ohm descreve a relação entre a corrente elétrica o gradiente de potencial elétrico, a Lei de Fourier relaciona o fluxo de calor e o gradiente de temperatura e a regra de Hagen-Poiseville estabelece a vinculação entre o fluxo volumétrico e o gradiente de pressão (STRATHMANN, 1981).

As forças motrizes podem possuir uma interdependência, e em alguns casos, gerar novos efeitos diferentes daqueles que seriam produzidos se estivessem atuando isoladas. Portanto, em certos casos, um gradiente de concentração na membrana pode produzir não

somente o fluxo de certas espécies, mas também gerar um gradiente de pressão, como ocorre no fenômeno de osmose (STRATHMANN, 1981).

A força motriz de maior ação em um processo está relacionada com o tipo de membrana. Em membranas homogêneas poliméricas, sob gradientes de concentração e pressão, ambos ou um deles poderá ser a ação dominante que rege o movimento, e em geral as taxas de transporte são relativamente baixas. Em membranas de estrutura porosa, o gradiente de pressão produz o movimento viscoso das espécies, e as taxas de transporte são mais elevadas. Nas membranas carregadas eletricamente (geralmente chamadas de membranas de troca iônica), a seletividade é dada pela maior afinidade elétrica entre os íons carregados com a carga da membrana, possuindo aqueles com mesma carga da membrana uma maior exclusão (STRATHMANN, 1981).

2.3.3 Processos cuja força motriz é o gradiente de pressão

Os processos de separação por membranas cuja força motriz é o gradiente de pressão tem uma forte analogia com a filtração convencional, em que a retenção por tamanho é o princípio básico de fracionamento das diferentes espécies químicas presentes. A microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa são exemplos de processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (MULDER, 1991). A figura 03 demonstra alguns compostos, suas dimensões e pesos moleculares aproximados, e o processo de separação por membranas utilizado para realizar a segregação destes compostos.

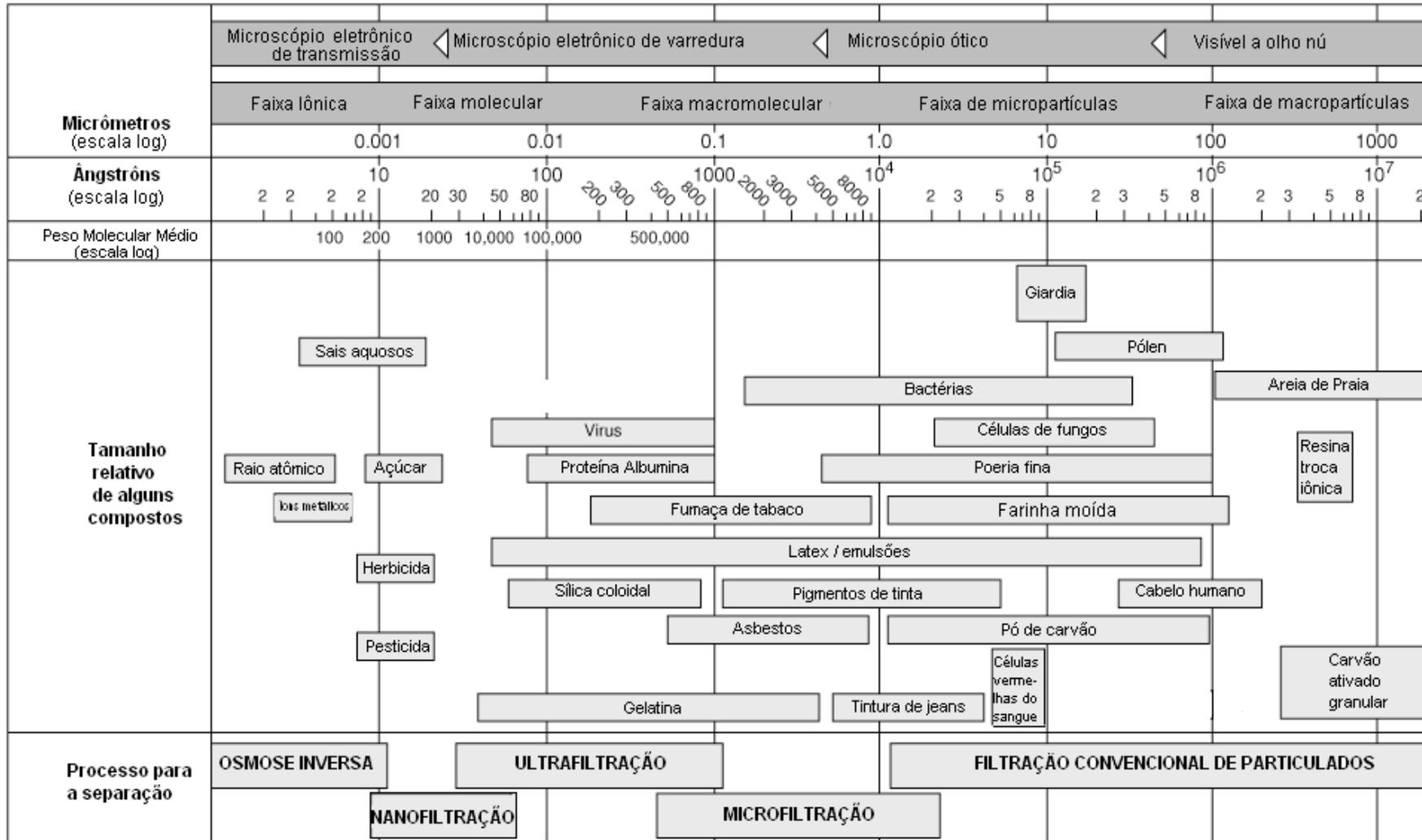


Figura 03: Faixas das dimensões separadas por processos com membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (GIRARD E FUKUMOTO, 2000).

A microfiltração (MF) rejeita bactérias e fungos, mas não exclui completamente a faixa de tamanho em que se encontram os vírus, pois abrange somente um certo limite da porção macromolecular. É o processo que mais se aproxima da filtração convencional. O tamanho dos poros das membranas de microfiltração está na faixa de 0,05 μm a 10 μm , separando compostos na faixa de 0,1 μm a 10 μm . Os diferenciais de pressão aplicados variam de 10 kPa a 200 kPa (0,1 bar a 2,0 bar) (MULDER, 1991; STRATHMANN, 1981).

O termo ultrafiltração (UF) é utilizado quando o tamanho dos poros da membrana situa-se entre 0,05 μm e 0,001 μm . A UF impede a passagem da grande maioria das macromoléculas, mas permite a permeação através da membrana de outras substâncias orgânicas, como os açúcares. As pressões aplicadas variam de 100 kPa a 500 kPa (1,0 bar a 5,0 bar) (STRATHMANN, 1981).

A osmose inversa é o processo que objetiva a separação de solutos iônicos (orgânicos e inorgânicos) e macromoléculas de correntes aquosas. A pressão osmótica da solução torna-se significativa e não pode ser negligenciada, necessitando de maiores pressões transmembrana aplicadas (3,0 MPa a 10,0 MPa). A membrana possui estrutura assimétrica, embora a pele possua um papel de extrema significância na separação, sendo muitas vezes a camada superior constituída por uma membrana densa, responsável pela seletividade, sendo os compostos transportados através dela por difusão (STRATHMANN, 1981).

A nanofiltração (NF) é similar à osmose inversa, e sua faixa de separação está entre a UF e a OI, separando solutos de menores pesos moleculares (açúcares, etc.). Membranas de NF típicas possuem baixa rejeição ao sódio, embora possuam altas rejeições a íons bivalentes, como magnésio e cálcio (SCOTT E HUGHES, 1996).

2.3.3.1 Filtração tangencial

A alimentação perpendicular à área da membrana, conforme os métodos convencionais de filtração e sistemas que utilizam a filtração em profundidade, possui três fatores limitantes à capacidade do sistema: (a) a resistência inerente do meio filtrante; (b) a obstrução deste meio pelos compostos retidos; (c) a formação de uma torta, que muitas vezes possui a resistência ao movimento algumas magnitudes acima da resistência do meio filtrante. À medida que a espessura da torta aumenta, eleva-se a resistência ao fluxo de permeado, o qual é reduzido ao longo do tempo. Quando a resistência total ao escoamento do permeado torna-se muito alta, são realizadas paradas no sistema para a remoção da torta, ou, em muitos casos, para a troca do sistema filtrante (HORST e HANEJAAIMER, 1990).

Na filtração tangencial, a alimentação é realizada paralela à superfície da membrana, e somente parte dos solutos se acumulam devido aos fenômenos de *fouling* e polarização de concentração, sendo a outra parcela conduzida para fora do módulo pela corrente de concentrado ou rejeito, evitando a formação da torta de filtração (MULDER, 1991).

A figura 04 ilustra os dois tipos de filtração.

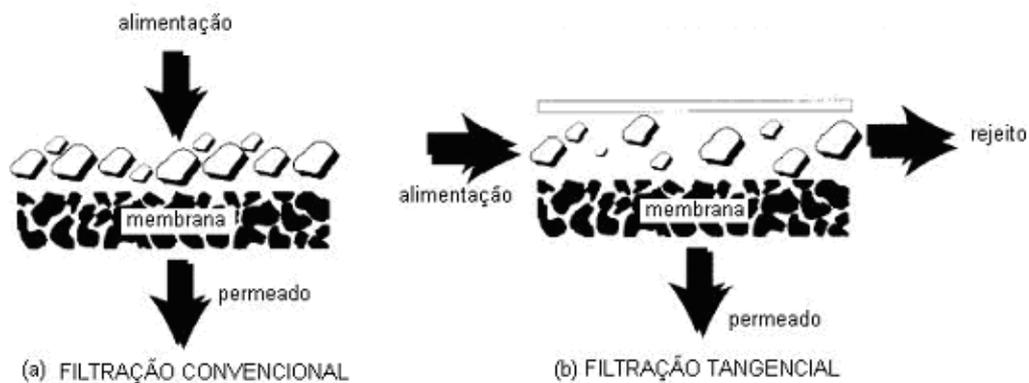


Figura 04: Tipos de filtração (a) convencional; (b) em fluxo cruzado ou tangencial (CARTWRIGHT, 1995).

2.3.3.2 Modelos de transporte para processos com membranas cuja força motriz é o gradiente de pressão

O mecanismo de transferência de massa através da membrana depende do tipo de membrana e da natureza da força motriz aplicada. Gradientes de pressão, concentração (ou atividade) e temperatura encontram-se incluídos no parâmetro denominado potencial químico μ .

$$\mu = f(T, P, a) \quad (2.1)$$

Para descrever o transporte através da membrana, duas contribuições devem ser consideradas: o fluxo difusivo e o fluxo convectivo. Pode-se considerar que nas membranas porosas, há uma maior parcela do movimento convectivo, enquanto que nas membranas densas a difusão torna-se o mecanismo de maior importância. Há, entretanto, uma região na qual ambos mecanismos de transporte são responsáveis pelo movimento das espécies através da membrana (MULDER, 1991).

O fluxo efetivo de solvente (água) através de membranas utilizadas na osmose inversa pode ser representado por:

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.2)$$

Em que J é o fluxo de solvente, ΔP é o diferencial de pressão aplicado, $\Delta \pi$ é a pressão osmótica da solução e L_p a permeabilidade hidráulica.

Na prática, a membrana é sempre um pouco permeável a solutos de baixo peso molecular e o diferencial de pressão osmótica na membrana não é somente $\Delta \pi$, mas

corrigido através de um coeficiente (σ), sendo este o coeficiente de rejeição da membrana para um soluto específico. Quando a rejeição é menor que 100%, σ será menor que a unidade (1,0). Logo:

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (2.3)$$

A permeabilidade hidráulica é constante para uma dada membrana e é função dos seguintes parâmetros:

$$L_p = \frac{D_w \cdot C_w \cdot V_w}{R \cdot T \cdot \Delta x} \quad (2.4)$$

em que:

D_w é a difusividade do solvente na matriz polimérica;

C_w é a concentração do solvente;

V_w é o volume específico do solvente;

R é a constante universal dos gases;

T é a temperatura do sistema;

Δx é a espessura da membrana.

Para MF e UF, nas quais as membranas empregadas são porosas, o fluxo volumétrico do solvente é predominantemente viscoso (convectivo), e pode ser descrito por equações que descrevem os fenômenos de escoamento em meios porosos.

A Lei de Darcy descreve o fluxo em sistemas porosos quando o movimento é lento, sendo este diretamente proporcional à pressão aplicada:

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (2.5)$$

em que:

J é o fluxo volumétrico [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$];

ΔP é a pressão transmembrana aplicada [Pa];

L_p é a constante de proporcionalidade [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}$].

A constante de proporcionalidade contém fatores intrínsecos da matriz, como a porosidade e diâmetro dos poros, além da viscosidade do permeado, que também está incluída em L_p .

O termo L_p assume um significado importante quando a pressão osmótica da solução é desconsiderada, podendo ser determinado experimentalmente permeando-se água pura na membrana a diferentes pressões. Quanto mais densa a membrana, menor será a permeabilidade hidráulica (MULDER, 1991).

2.3.4 Microfiltração

A microfiltração é processo no qual uma solução é impulsionada através de uma membrana, a qual retém macromoléculas e permite a passagem do solvente e microssolutos (PEPPIN e ELLIOT, 2001).

A separação na MF é essencialmente devida ao tamanho do soluto em relação à dimensão dos poros da membrana, não havendo grande influência dos termos de interação soluto/membrana, o que implica em uma relação entre a rejeição do soluto e seu peso molecular (MULDER, 1991).

2.3.4.1 Aplicações da microfiltração

O crescente desenvolvimento de novos materiais aplicados na fabricação de membranas tem proporcionado uma ampliação das aplicações da MF, com um mercado que cresce cerca de 10% ao ano em vendas de equipamentos. Em 1998 foram realizadas vendas que somaram quinhentos milhões de dólares no mercado mundial (DRIOLLI e ROMANO, 2001).

As aplicações da MF são tipicamente na separação de solutos macromoleculares e material coloidal de soluções. Muitos estudos em escala laboratorial estão em andamento, e as seguintes indústrias utilizam a MF:

- Química e nuclear, no tratamento de águas e efluentes;
- Automobilística, na recuperação e reciclagem de águas da pintura por eletrodeposição;
- Polpa e papel;
- Alimentícia e laticínios, na clarificação de vinagre, sucos e bebidas, concentração de leite e gelatina, filtração estéril, recuperação de proteínas do soro, produção de ovos em pó, produção de amido de trigo e batata, etc.;
- Biológica e farmacêutica, para a produção de antibióticos, remoção de pirogênicos e no tratamento de sangue e plasma (GEKAS *et al.*, 1985; JÖNSON e TRÄGARDH, 1990; SCOTT e HUGHES, 1996).

A MF vem sendo aplicada também por meio de processos mistos, combinada com outros tratamentos e tecnologias. Deste modo, processos híbridos com UF, OI e NF para o tratamento de águas e efluentes, na recuperação de subprodutos e resíduos, bem como em combinação com reatores e biorreatores (CUPERUS, 1998; DRIOLLI e ROMANO, 2001).

2.3.4.2 Caracterização de membranas de microfiltração

A separação por membranas porosas ocorre pela retenção por tamanho, e na MF, que emprega membranas assimétricas, a seletividade a determinado soluto se dá essencialmente na pele. Por essa razão, deve-se caracterizar essa região da membrana, determinando-se sua espessura e distribuição do tamanho dos poros (MULDER, 1991).

Segundo Scott e Hughes (1996), as características mais importantes para membranas de MF e UF são o fluxo e a rejeição de solutos.

2.3.4.2.1 Rejeição de solutos

A rejeição de solutos dispersos consiste em uma técnica simples para caracterizar membranas de MF. A rejeição de uma membrana a um soluto pode ser definida pela equação 2.6 (GIRARD e FUKUMOTO, 2000):

$$CR = \frac{C_o - C_p}{C_o} = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (2.6)$$

sendo:

CR é o coeficiente de rejeição;

C_p é a concentração do componente no permeado;

C_o é a concentração do mesmo componente na alimentação.

Muitas vezes a rejeição é apresentada em termos percentuais, e o corte de uma membrana (cut off) é o conceito utilizado pelos fabricantes para definir o peso molecular de um soluto no qual a membrana apresenta 90% de rejeição. Assim, uma membrana que apresenta um corte de 40.000 significa que solutos com peso molecular maior que 40.000 terão rejeições acima de 90%. Entretanto, a massa molecular não deve ser considerada

como o único critério de seletividade de uma membrana porosa. Muitas vezes, os compostos rejeitados formam uma camada na superfície da membrana, que atua como uma membrana dinâmica capaz de reter com mais eficiência outros compostos (MULDER, 1991).

2.3.4.2.2 Permeabilidade

Considerando-se que os poros assemelham-se ao modelo capilar, a equação 2.5 descreve o comportamento do fluxo através da membrana, sendo que a constante de proporcionalidade contém os termos viscosidade do permeado, porosidade, tortuosidade dos capilares e o diâmetro dos poros. Assim, quanto maiores sejam as dimensões dos poros, maior será o fluxo de permeado (MULDER, 1991).

Para membranas hidrofóbicas, como politetrafluoretileno, fluoreto de polivinilideno (PVDF) ou polipropileno, o fluxo é medido como uma função da pressão aplicada. Em uma determinada pressão mínima, os poros maiores tornam-se permeáveis, sendo que os menores mantêm-se impermeáveis. Os poros menores necessitam de maiores pressões para que sejam umedecidos, situação que é alcançada depois de atingido o ponto mínimo de pressão, e então o aumento de fluxo torna-se linear com o aumento da pressão. Para a maioria das membranas, há uma região de transição, devido aos poros não serem capilares ideais, na qual o fluxo se comporta de acordo com a distribuição de tamanhos, passando após esta transição ao modelo linear. A figura 05 mostra este comportamento (MULDER, 1991).

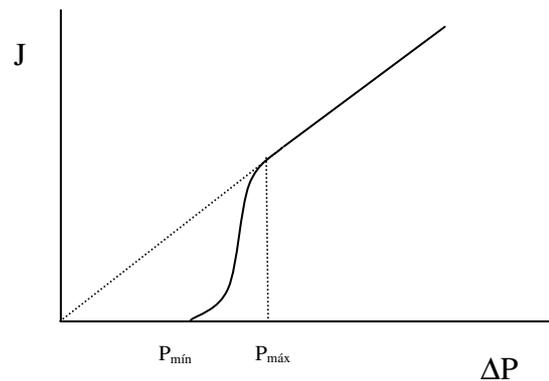


Figura 05: Comportamento do fluxo frente ao aumento de pressão em uma membrana contendo distribuição do tamanho de poros (MULDER, 1991).

A permeabilidade hidráulica, então, pode ser relacionada com o fluxo de permeado e a pressão transmembrana, sendo o coeficiente angular da reta, determinada pela equação 2.5.

2.3.4.3 Fouling e polarização de concentração

Na operação de sistemas de MF e UF observa-se uma queda no fluxo permeado com o tempo, ocorrendo já no início do processo e podendo se prolongar com o tempo. A retenção de macromoléculas acarreta o seu acúmulo na superfície da membrana, o que acrescenta à resistência da membrana ao escoamento valores superiores em várias magnitudes, e em alguns casos, o fluxo pode chegar a apenas 5% do valor verificado com água pura (MULDER, 1991).

Segundo Jönson e Trägårdh (1990), o declínio do fluxo é o principal problema da MF, causado pelos fenômenos de polarização de concentração e *fouling*. A concentração

de polarização ocorre rapidamente, enquanto que o *fouling* ocasiona uma queda gradual e em longo prazo no fluxo.

O efeito da polarização de concentração e do *fouling* no fluxo podem ser observados na figura 06. A linha cheia demonstra o fluxo de solvente puro e as linhas pontilhadas os efeitos da polarização de concentração e do *fouling*. Embora a polarização de concentração seja observada já nos primeiros instantes de filtração, o seu efeito tende a um valor constante rapidamente, uma vez que o estado estacionário é alcançado. Em contrapartida, o *fouling* possui uma tendência de estabilização mais prolongada, reduzindo o fluxo ao longo do tempo (MULDER, 1991).

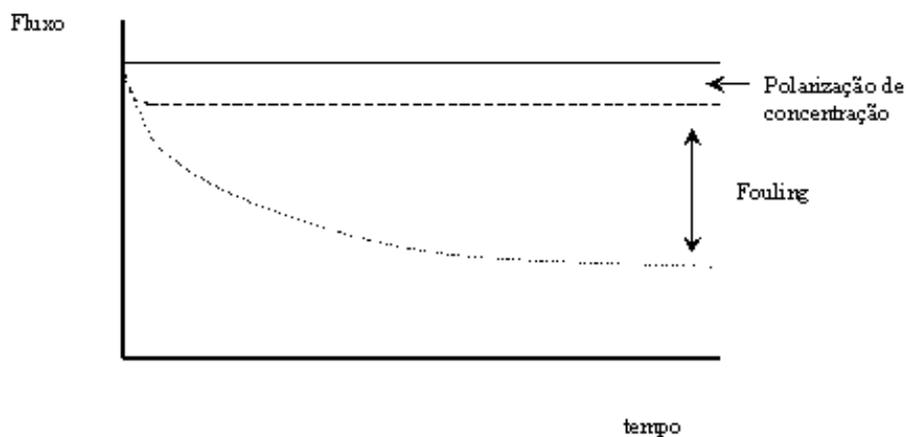


Figura 06: Efeitos da polarização de concentração e *fouling* no fluxo de permeado (MULDER, 1991).

O fenômeno de polarização de concentração é considerado como sendo reversível, enquanto que os efeitos do *fouling* podem ser divididos em reversíveis (removidos com água) e irreversíveis (removidos somente com soluções de limpeza) (ARGÜELLO *et al.*, 2002; BAUDRY *et al.*, 2002).

2.3.4.4 Instalações de microfiltração

O sucesso da aplicação da microfiltração está na escolha do tipo de membrana correta, bem como no tipo de módulo e *lay out* selecionados para cada processo específico, devido aos efeitos do *fouling* e da polarização de concentração (STRATHMANN, 1981).

O estudo de viabilidade, além de considerar os aspectos técnicos, deve passar também por um estudo econômico detalhado em comparação a outros processos tradicionais de separação (SAKAI, 2002; VILANI, 2001).

Comercialmente, as membranas são fabricadas nas geometrias plana e cilíndrica. Os principais aspectos a serem considerados são as variáveis do processo e as características da mistura a ser fracionada. As membranas planas são empregadas em módulos de quadros e placas e espiral, enquanto que as membranas cilíndricas são empregadas em módulos tubulares, capilares e de fibra oca (FERNANDES, 1999).

Os módulos podem ser dispostos em simples passe, com recirculação, em série ou paralelo, baseado nas considerações econômicas e parâmetros técnicos, como a manutenção, limpeza (CIP), área disponível, necessidade de troca das membranas, etc. (MULDER, 1991). O aspecto principal a ser considerado na seleção do tipo de módulo é a resistência que a configuração irá oferecer ao *fouling* e uma maior relação entre a área filtrante e o espaço ocupado pelo módulo (CARTWRIGHT, 1995).

As instalações de microfiltração com módulo de quadro e placas assemelham-se ao filtro prensa. As membranas são dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. O suporte fornece resistência mecânica à membrana quando esta é submetida à diferença de pressão. O suporte mais utilizado é o papel *non-woven*, o qual é um material poroso fabricado com fibras de poliéster, polipropileno ou polietileno. A

alimentação ocorre simultaneamente em todas as membranas, sendo o permeado recolhido por um tubo central (MULDER, 1991; VILANI, 2001).

O módulo espiral tem sido amplamente utilizado para a MF, UF, NF e OI. A membrana é colocada entre dois espaçadores. Um espaçador opera como coletor de permeado e o outro para escoamento da alimentação. As membranas e os espaçadores são enrolados ao redor de um tubo perfurado (o qual recebe o permeado dos coletores intermediários às membranas) e dispostos no interior de uma carcaça cilíndrica. As condições para controle do escoamento são limitadas, e embora a instalação possua uma grande relação entre a área filtrante e o volume ocupado, a mesma é sujeita aos fenômenos de fouling e polarização de concentração (SAKAI, 2002; STRATHMANN, 1981).

As membranas tubulares são fabricadas depositando-se a solução polimérica sobre a superfície de um tubo poroso e levando o conjunto à precipitação. O tubo pode ser de material cerâmico ou papel *non-woven*. A instalação apresenta ótimas condições para controle das condições hidrodinâmicas, embora não apresente uma grande relação entre a área filtrante e volume ocupado (SAKAI, 2002; STRATHMANN, 1981).

As membranas capilares ou de fibras ocas consistem de uma série de finos tubos dispostos no interior de uma carcaça cilíndrica. A alimentação pode ser realizada pelo interior dos capilares (ou fibras ocas) ou pela parte externa. Ao contrário das membranas tubulares, este modelo de filme possui estrutura para resistir às pressões, não sendo necessário o tubo suporte. A diferença entre as membranas de fibras ocas e o modelo capilar está no diâmetro do tubo, e os sistemas atingem altas relações entre área filtrante e o volume ocupado. As membranas capilares têm sido utilizadas para microfiltração, ultrafiltração e pervaporação, enquanto que as membranas de fibras ocas possuem maior

aplicação em diálise, osmose inversa e permeação de gases (MULDER, 1991; SAKAI, 2002).

A figura 07 demonstra quatro ilustrações dos modelos de instalações de microfiltração.

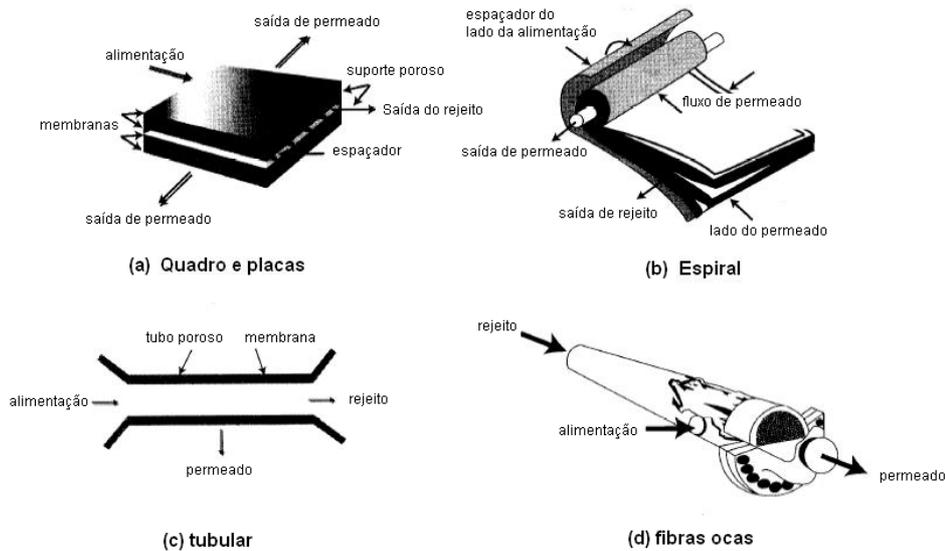


Figura 07: Módulos de microfiltração (CARTWRIGHT, 1995).

2.4 PRÉ - TRATAMENTO

Para o maior desempenho do processo de membrana, segundo BARROS (2002), os pré-tratamentos, como a utilização de enzimas, conferem aumento acentuado aos fluxos de permeado obtidos nos processos de clarificação por MF dos sucos de frutas. A diminuição do fluxo se deve ao entupimento da membrana por complexos de altas massas moleculares como as pectinas. A enzima pectinase, celulase e hemicelulase são muito usadas no processamento de sucos para aumentar o rendimento dos mesmos, degradando

polissacarídeos estruturais que interferem na extração, filtração, clarificação e concentração de sucos.

2.4.1 Enzimas

As enzimas são proteínas especializadas na catálise de reações biológicas. Elas estão entre as biomoléculas mais notáveis devido à sua extraordinária especificidade e poder catalítico, que são muito superiores aos dos catalisadores produzidos artificialmente (LEHNINGER, 1976).

A ação catalítica das enzimas é semelhante à dos catalisadores inorgânicos, uma vez que elas não são consumidas na reação. Contudo, o que distingue uma enzima de um catalisador inorgânico, é a sua capacidade de catalisar uma reação sob condições suaves, como em soluções aquosas à temperatura e pressão normais, com diminuição do risco de desnaturação térmica dos compostos termolábeis, redução das necessidades energéticas e dos efeitos corrosivos (BARROS, 2002).

2.4.1.1 Pectinase

As pectinases constituem o grupo de enzimas capazes de hidrolisar as ligações glicosídicas da cadeia principal das pectinas e retirar os grupamentos ligados a ela. As enzimas pectinolíticas são separadas em dois grupos principais. Ao primeiro grupo pertencem as poligalacturonases, as pectino- e as pectato-liases, que despolimerizam a cadeia principal, sem afetar o seu grau de esterificação. O segundo grupo é formado pelas pectinoesterases, que removem os grupos metoxila presos à cadeia, sem alterar o seu grau de polimerização (TRINDADE, 1996).

Industrialmente, as pectinases apresentam ampla utilização nas indústrias alimentícia e de bebidas, principalmente em processos de:

- maceração de vegetais e frutas para a produção de néctares e purês;
- extração e clarificação de sucos de frutas;
- extração de suco, cor e aroma de mostos de uva e clarificação de vinhos;
- desengomagem de fibras naturais, tais como linho e juta;
- preservação de madeiras;
- recuperação de óleos vegetais (TRINDADE, 1996).

2.4.2 Pectina

As frutas têm paredes celulares contendo uma grande variedade de polissacarídeos. Uma característica das frutas é a presença de substâncias pécticas, classificadas geralmente como pectina. As pectinas estão concentradas no meio da lamela entre as células das frutas. No tecido das pectinas existem substâncias insolúveis chamadas de protopectina. A pectina é um componente significativo de uma fruta que forma um gel quando aquecido e depois resfriado, sendo muito empregado na fabricação de geléias (COOLERKIWI, 2008).

Segundo BOBBIO *et al.* (1992), entende-se por pectina, o polissacarídeo que, junto com a celulose e hemicelulose, formam o material estrutural das paredes celulares dos vegetais, e por ligações covalentes dá origem à chamada protopectina. A pectina é enzimaticamente degradada com o envelhecimento do vegetal resultando na perda de rigidez do material estrutural, em parte compensada pela formação de lignina que torna o tecido vegetal duro. Mesmo insolúvel em água, a protopectina é facilmente decomposta por ácidos diluídos desprendendo a "pectina" (BOBBIO *et al.*, 1992). A "pectina" liberada é formada por cadeias lineares de ácido D-galacturônico unidos através de ligações do tipo α -1,4, podendo apresentar em sua estrutura curtas seqüências de ramnose unidas através de ligações do tipo α -1,2 e ainda pequenas ramificações de xilose, ramnose e

arabinose (COSTA, 1997). Parte das cadeias de ácido D-galacturônico, nas pectinas, se apresentam esterificadas por grupamento metila, sendo este grau de esterificação um parâmetro de classificação das pectinas em dois grandes grupos: as de alto teor de metoxilação (ATM) e as de baixo teor de metoxilação (BTM). De acordo com COSTA (1997) esta classificação é muito importante, pois as pectinas apresentam comportamentos diferentes de geleificação pertencendo a grupos distintos, sendo as pectinas ATM mais hábeis a formar géis na presença de ácidos orgânicos (ácido cítrico, málico, etc.) e sacarose enquanto que as pectinas BTM podem formar géis mesmo na ausência de tais complementos, porém estas exigem uma pequena quantidade de íons divalentes (cálcio e/ou magnésio), daí o grande valor deste tipo de pectina, uma vez que podem ser utilizadas, mais facilmente na fabricação de produtos dietéticos ou com baixo teor de calorias (GRUESS, 1973 citado por COSTA, 1997).

As pectinas são comercialmente classificadas em pectinas de alto teor de grupos metílicos (ATM) quando contêm acima de 50% dos resíduos de ácido galacturônico esterificados e de baixo teor (BTM), quando somente 50%, ou menos, estão esterificados. (BOBBIO *et al.*, 1992)

O grau de esterificação das pectinas pode, também, ser subclassificado em: pectinas com teor de grupos metoxílicos superior a 70%, são as chamadas pectinas de deposição rápida por gelificarem rapidamente em temperaturas mais altas (75 a 85°C) o que previne a flotação de pedaços de frutas; as pectinas com teor entre 66 a 70% são as de deposição semi-rápidas que são utilizadas na mesma finalidade das pectinas de deposição rápida, porém formam géis entre 55 e 75°C; e as pectinas com grau de metoxilação entre 60 e 66% são denominadas pectinas de deposição lenta, que requerem um tempo relativamente grande para a sua geleificação em temperatura entre 45 e 60°C. Assim, para

as pectinas ATM, o tempo e a temperatura de deposição são diretamente proporcionais ao grau de metoxilação da pectina (COSTA, 1997).

De modo diferente das pectinas ATM, as BTM formam géis com velocidade de deposição menor a medida que ocorre o aumento do grau de metilação da molécula péctica. E um dos empregos das pectinas do tipo BTM é na fabricação de geléias com restrição calórica e outros produtos dietéticos como pudins, sopas gelatinosas, sucos de frutas, purês e molhos (COSTA, 1997).

2.5 ANÁLISE REOLÓGICA

O comportamento reológico dos sucos é usado, de um lado como ferramenta indispensável para o projeto, avaliação e operação dos equipamentos de processos, e por outro como medida de qualidade desses produtos, na verificação de sua composição.

O comportamento reológico dos sucos é influenciado pela sua composição tanto quantitativa quanto qualitativa e, por conseqüência dependerá do tipo de fruta e dos tratamentos realizados no seu processo de elaboração. Os sucos clarificados e despectinizados apresentam comportamento Newtoniano, ao passo que os sucos concentrados e as polpas não seguem a lei da viscosidade de Newton. Segundo HOLDSWORTH (1971) citado por PELEGRINE *et al.* (2000), a maioria dos alimentos fluidos derivados das frutas apresentam comportamento pseudoplástico, onde a viscosidade aparente decresce com o aumento da taxa de deformação.

Os fluidos não Newtonianos geralmente apresentam uma viscosidade que depende da taxa de deformação. De modo que a tensão viscosa se relaciona com a taxa de deformação como na equação:

$$\tau = \mu(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

onde: τ é a tensão de cisalhamento;

$\mu(\dot{\gamma})$ é uma função de $\dot{\gamma}$, denominada viscosidade aparente;

$\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação.

Um modelo apropriado para descrever o comportamento de suspensões finas e pastas é o modelo de Ostwald – de Waele (lei de potência ou *Power Law*), onde a viscosidade aparente é descrita pela relação:

$$\mu(\dot{\gamma}) = c \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.8)$$

em que c e n são constantes do fluido. E para $n=1$ reduz-se à lei de Newton, $n<1$ pseudoplástico, $n>1$ dilatante. Então, o desvio de n a 1 reflete o grau de desvio em relação ao comportamento Newtoniano, como observado na figura 08.

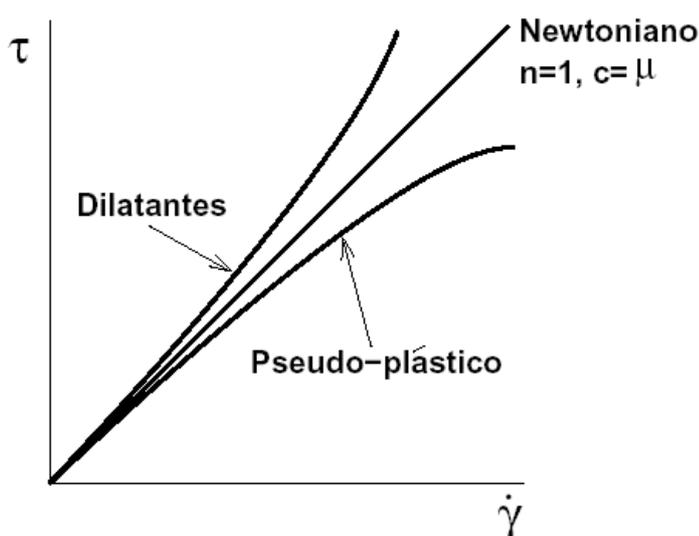


Figura 08: Comportamento de um fluido não-Newtoniano viscoso modelado pela relação

Power Law.

2.6 ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial, segundo DUTCOSKY (1996), definida como uma disciplina científica usada para evocar, medir, analisar, interpretar reações características dos alimentos e outros produtos de consumo, da forma como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição, enfatiza a importância da forma de medida no tratamento dos dados da avaliação sensorial. A forma de medida é crítica na quantificação das respostas aos estímulos sensoriais para propósitos de utilização de métodos estatísticos descritivos e inferenciais. Esses métodos estatísticos fornecem uma base racional para as decisões acerca dos produtos analisados. O valor da medida e a necessidade de escalas apropriadas para essas medidas não são, entretanto, exclusividades da análise sensorial, pois a física fornece excelentes exemplos do que pode conseguir por meio de medidas das diversas grandezas.

Ainda de acordo com DUTCOSKY (1996), são muitas as aplicações da análise sensorial na indústria de alimentos e nas instituições de pesquisa:

- Controle das etapas de desenvolvimento de um novo produto.
- Avaliação do efeito das alterações nas matérias-primas ou no processamento tecnológico sobre o produto final.
- Seleção de nova fonte de suprimento e redução de custos.
- Controle de efeito da embalagem sobre os produtos acabados.
- Controle de qualidade.
- Estabilidade durante o armazenamento – Vida de prateleira.
- Graduação ou avaliação do nível de qualidade do produto.
- Teste de mercado de um novo produto ou produto reformulado.

Enfim, a avaliação sensorial fornece suporte técnico para pesquisa, industrialização, marketing e controle de qualidade.

2.7 TRABALHOS DE CLARIFICAÇÃO DE SUCOS POR MEMBRANAS

Para melhor embasamento teórico, alguns trabalhos científicos relacionados à clarificação de sucos por membranas foram, cronologicamente, abaixo relacionados:

YU *et al.* (1986) concentraram o suco de maracujá por ultrafiltração e evaporação. Os autores trataram enzimaticamente o suco de maracujá com pectinase em seguida centrifugaram e pasteurizaram. A filtração ocorreu numa membrana de 2500 kDa a 70°C e com pressões variando entre 3 e 15 bar. Os pré-tratamentos causaram perdas de aproximadamente 20% em massa, porém proporcionaram um aumento no fluxo de permeado em mais de 50%. Os resultados obtidos por meio de uma avaliação sensorial indicaram que o sabor do suco reconstituído era inferior ao suco fresco, mas os dois não apresentaram diferenças significativas.

GASSAYE *et al.* (1991) apresentam uma comparação entre o processo tradicional e por membrana da clarificação do suco de abacaxi. Neste estudo, os autores ressaltam a importância do tratamento enzimático para modificar as estruturas moleculares das substâncias que constituem o suco e observam uma melhora do fluxo de permeado com o suco previamente tratado com enzimas.

Em 1992, CAPANNELLI *et al.* obtiveram um suco clarificado, de limão e laranja, de boa qualidade, utilizando configurações e tipos de membranas distintos. Os autores constataram que a polpa, pectina e óleos essenciais foram quase que totalmente retidos pelas membranas.

CAPANNELLI *et al.* (1994) apresentaram a continuidade do trabalho anterior, agora com unidade piloto. Eles filtraram os sucos de laranja e limão usando membranas tubulares cerâmicas e poliméricas. Os autores constataram que as membranas cerâmicas apresentaram fluxo de permeado mais alto em relação as poliméricas.

De acordo com Habert *et al.* (1996) as principais aplicações do processo de micro e ultrafiltração são na clarificação, concentração e fracionamento de solutos, sendo largamente utilizada na indústria alimentícia, bem como em aplicações na biotecnologia e na área médica.

SULAIMAN *et al.* (1998) descreveram o fluxo de permeado limitante do suco de carambola, durante a clarificação por ultrafiltração. Os autores fizeram uso de membranas com 25 kDa, a 30°C e numa faixa de concentração de 0,46 a 6,5% em massa.

ALVAREZ *et al.* (1998) estudaram a influência da despectinação na ultrafiltração de maçã. O suco não clarificado foi tratado com várias concentrações da enzima comercial Pectinex 3XL, na faixa de 0-400 ppm, por 2 horas a 55°C. Os autores constataram uma redução de 62% na viscosidade do suco.

CABRAL *et al.* (1998) aplicaram a microfiltração para esterilização a frio do suco de acerola, visando manter as características sensoriais e nutricionais do suco. Os testes foram realizados com uma membrana polietersulfona de 0,3µm de diâmetro de poro, a 30 °C e em diferentes pressões durante duas horas. Os resultados obtidos pelos autores mostraram uma redução no teor de pectina, diminuição no teor de sólidos solúveis e ainda concluíram que os sucos obtidos são “considerados estéreis”.

FUKUMOTO *et al.* (1998) filtraram suco de maçã despectinizados e tratados com ácido ascórbico, em membranas de micro e ultrafiltração. Sob condições ótimas (8m/s, 414 kPa e 50°C) a membrana de ultrafiltração resultou em mais alto fluxo de permeado no estado estacionário e menor *fouling* do que a membrana de microfiltração, para ambos sucos utilizados.

FERNANDES (1999) estudou a clarificação do suco de acerola por processo de ultrafiltração numa membrana em espiral de celulose regenerada de 30 kDa, constatou

que na clarificação do suco com 2% de polpa tratado enzimaticamente houve um aumento de fluxo de permeado com o aumento da pressão.

DA MATTA (1999) observou que a clarificação do suco de acerola com membranas de ultrafiltração e pré-tratamento enzimático permitiu a concentração dos componentes voláteis mais leves, responsáveis pelo aroma da fruta.

VAILLANT *et al.* (1999) estudaram a microfiltração tangencial do suco de maracujá tratado enzimaticamente com Ultrazym 100G[®], trabalhando nas condições de 1,5 bar, 36°C e velocidade de escoamento igual a 7 m/s, com uma membrana multicanal cerâmica de 0,2 µm, alcançaram fluxo estabilizado igual a 113 L/h.m². Estes autores procederam ainda a microfiltração do suco de maracujá sem tratamento enzimático e constataram fluxo estabilizado de aproximadamente 10 L/h.m² nas mesmas condições operacionais já citadas.

VAILLANT *et al.* (2001), no estudo sobre estratégias econômicas para a clarificação da polpa de frutas por microfiltração tangencial, relatam uma redução de 70% no fluxo (em relação ao fluxo inicial) para a polpa de maracujá tratada enzimaticamente.

DAMASCENO (2001) obteve o suco de acerola clarificado concentrando em uma unidade de osmose inversa, a partir de um suco com 2% de polpa, submetido a um processo de ultrafiltração, utilizando uma membrana de polissulfona em módulo de fibra oca a 0,8bar de pressão transmembrana e 35°C.

BARROS (2002) afirmou que as características sensoriais dos sucos de frutas dependem das substâncias que compõem o sabor e o aroma dos mesmos. Estas substâncias, em geral, voláteis e termosensíveis são largamente afetadas por processos térmicos. Isto também ocorre com relação à qualidade nutricional dos sucos. Assim, nesse campo concentração de sucos, o uso da tecnologia de membranas torna-se bastante

interessante, pois os tais processos ocorrem freqüentemente em temperaturas baixas ou ambiente.

DE PAULA *et al.* (2004) estudaram a melhoria na eficiência da clarificação do suco de maracujá pela combinação dos processos de microfiltração e enzimático. Para tal propósito eles utilizaram três preparados enzimáticos comerciais: Pectinex Ultra SP L, Thermamyl Liquid 60 (Novo Nordisk) e Biopectinase MB (Quest International). Os autores usaram uma membrana tubular de 0,3 μm e operaram a unidade de filtração a 1,5 bar a 25°C e obtiveram fluxo médio estabilizado igual a 16 L/h.m².

SILVA *et al.* (2005) estudaram a clarificação do suco orgânico de maracujá por microfiltração. Nesse estudo os autores usaram suco de maracujá orgânico tratado enzimaticamente com Pectinex Ultra SLP, usaram membrana tubular de polietersulfona e obtiveram fluxo estabilizado igual a 25 L/h.m².

FONTES e CAMINATO (2007) estudaram a microfiltração tangencial na clarificação do suco de açaí. Os autores usaram uma membrana de 0,2 μm a 3,0 bar e obtiveram fluxos estabilizados iguais a 7 L/h.m² e 7,5 L/h.m² usando como pré-tratamento peneira de 1,68 mm e 0,71 mm respectivamente.

OLIVEIRA (2008) fez a comparação da microfiltração e a centrifugação na clarificação do suco tropical de maracujá. Para a microfiltração com membrana, tratou enzimaticamente o suco a 100 e 200 ppm e utilizou membranas cerâmicas de 0,3 μm e 0,8 μm em duas pressões (1,0 e 3,0 bar). O suco microfiltrado foi comparado com o suco tratado e centrifugado a 3.500 rpm durante meia hora. Onde se constatou que a clarificação por membrana na melhor condição encontrada obteve 100% de redução de sólidos em suspensão e 97 % de redução da turbidez e o processo de centrifugação causou reduções de turbidez maior que 97% e ainda redução de sólidos suspensos superiores a 97% para ambos os tratamentos enzimáticos.

CAPITULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ORIGEM DA MATÉRIA-PRIMA

A polpa integral de maracujá, utilizada neste trabalho, foi comprada de uma empresa da região de Maringá - Pr, em embalagens de 100g e mantida sob refrigeração a - 8°C.

3.2 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de clarificar a polpa integral de maracujá por meio de microfiltração, precedido por centrifugação e tratamento enzimático, e avaliando sua qualidade microbiológica, físico-química e sensorial, seguindo de acordo com o esquema apresentado na figura 09.

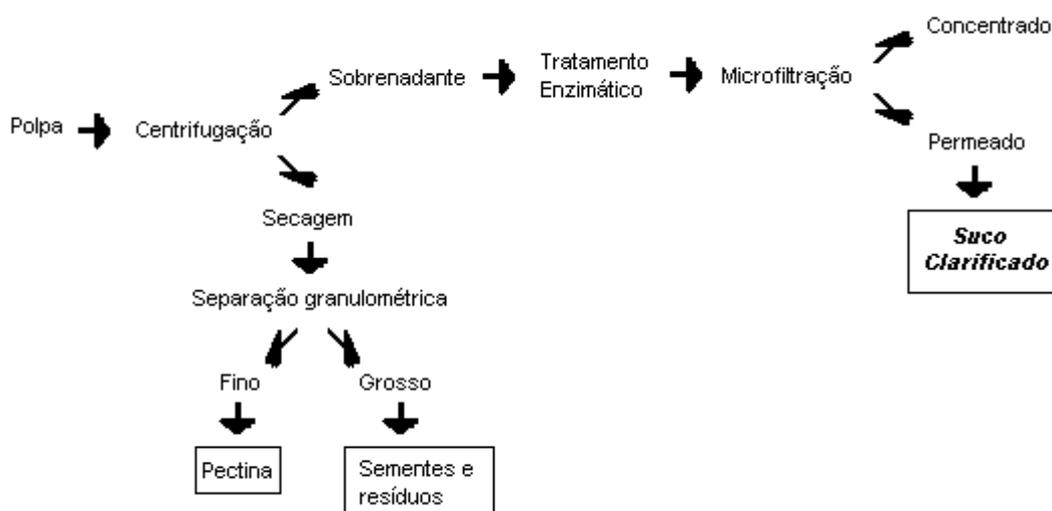


Figura 09: Esquema da metodologia empregada para o processo de clarificação da polpa de maracujá por microfiltração.

3.3 PRÉ-TRATAMENTO DA POLPA DE MARACUJÁ

O pré - tratamento, como centrifugação e reações enzimáticas, são essências para diminuir o *fouling* na membrana, já que os sucos de fruta despulpados são ricos em partículas insolúveis e em materiais em suspensão (GOMES, 2006).

No pré - tratamento ou também chamado de pré - clarificação, a polpa integral de maracujá foi centrifugada numa centrífuga de rotor, como apresentado na figura 10, da marca Chibas Center, com sistema constituído por um tanque de tratamento/alimentação em aço inoxidável 316, rotor com partes internas (rotor e tampa) em aço inoxidável 316, carcaça em aço carbono e um tanque coletor do centrifugado em aço inoxidável 304, apresentando acionamento com motor elétrico de 5 CV acoplado a polia proporcionando 17.000 rpm e um tanque pulmão com capacidade de 150 litros, disponível no Núcleo de Estudos de Produtos Naturais (NEPRON) na Universidade Estadual de Maringá. O processo de centrifugação gera duas linhas de produtos, o sobrenadante e o sedimentado.



Figura 10: Centrífuga de rotor

O sobrenadante seguiu um tratamento enzimático visando a redução do teor de polpa, o aumento no rendimento de obtenção do suco clarificado e a diminuição da viscosidade, o que proporciona um aumento de fluxo permeado pela membrana. O detalhamento desta etapa será esclarecido mais adiante.

O sedimentado da centrifugação foi seco em estufa de circulação de ar e separado granulométricamente em peneira de 48 mesh. Do resíduo grosso¹ obtido, fez-se à extração de óleo por meio de arraste com hexano; e do resíduo fino², realizou-se a análise reológica no intuito de se comprovar o comportamento pseudoplástico, apresentado pela maioria dos alimentos fluidos derivados de frutas.

3.3.1 Análise reológica

Para determinar a viscosidade e os parâmetros reológicos da amostra (solução de 5 mg/ml do pó fino do peneiramento), utilizou-se um reômetro digital programável Brookfield (Modelo DV III) na versão cilindros concêntricos, disponível no Departamento de Engenharia Química, na Universidade Estadual de Maringá. O aparelho é ligado a um banho termostático com temperatura controlada, a temperatura do banho utilizada na realização da amostra foi de 25°C. O programa computacional RHEOCALC, versão 1.3, controla e recolhe dados do Reômetro, além de calcular e apresentar os resultados graficamente. Os resultados são expressos em centipoise (cP).

3.3.2 Tratamento enzimático

Após a centrifugação, a polpa de maracujá, foi submetida ao tratamento enzimático visando à redução do teor de polpa, o aumento no rendimento de obtenção do

¹ Provalvemente composto por sementes e resíduos do fruto, mal separados no processo de despulpagem do fabricante.

² Composto por substâncias pécicas, propriamente dita.

suco clarificado e a diminuição da viscosidade, o que proporciona um aumento no fluxo que permeia a membrana, pois reduz o *fouling* ou entupimento da membrana. Para isso, utilizou-se a enzima Pectinex Ultra SP-L fornecida pela empresa Novozymes, nas concentrações de 150 e 300ppm na temperatura de hidrólise de 50°C por 60 minutos sob agitação constante, isso de acordo com o estudo prévio que determinou esta condição como sendo a melhor apresentada.

Este estudo baseou-se na utilização da enzima no sobrenadante da polpa centrifugada, em concentrações e condições de tempo e temperatura diferenciados e sua posterior análise reológica no intuito de se verificar a redução da viscosidade do suco nas condições tratadas e com isso determinar o melhor método de pré-tratamento para conduzir o produto à melhor performance na membrana.

Foram estipuladas três temperaturas de tratamento enzimático (30°C, 35°C e 50°C), três tempos de tratamento (30, 60 e 75 minutos) sob agitação constante e três concentrações de tratamento (sem a enzima, ou seja, 0 ppm, 150 ppm e 300 ppm). E para a análise reológica especificou-se a temperatura de 20°C para a determinação da viscosidade.

3.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os experimentos de clarificação foram realizados na unidade piloto de micro e ultrafiltração NETZSCH, modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, com um módulo de aço inoxidável AISI 304, disponível no laboratório de Processos de Separação, no departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

O equipamento, que utiliza o princípio da filtração tangencial, tem como sistema de alimentação um reservatório com capacidade para 5 litros, em aço inoxidável e com camisa dupla e uma bomba de deslocamento positivo com inversor de frequência, que

permite a operação em diferentes vazões, ou seja, possibilita variar a velocidade tangencial de filtração. Sua instrumentação é composta de dois indicadores de pressão (manômetros) e um rotâmetro para indicação de vazão da bomba de alimentação. Os dispositivos de segurança presentes na unidade são um pressostato, que limita a pressão de operação da bomba, e um dispositivo contra trabalho a seco da bomba.

O esquema de funcionamento da unidade piloto de micro e ultrafiltração, bem como sua vista frontal e lateral podem ser vistas nas figuras 11,12 e 13, respectivamente.

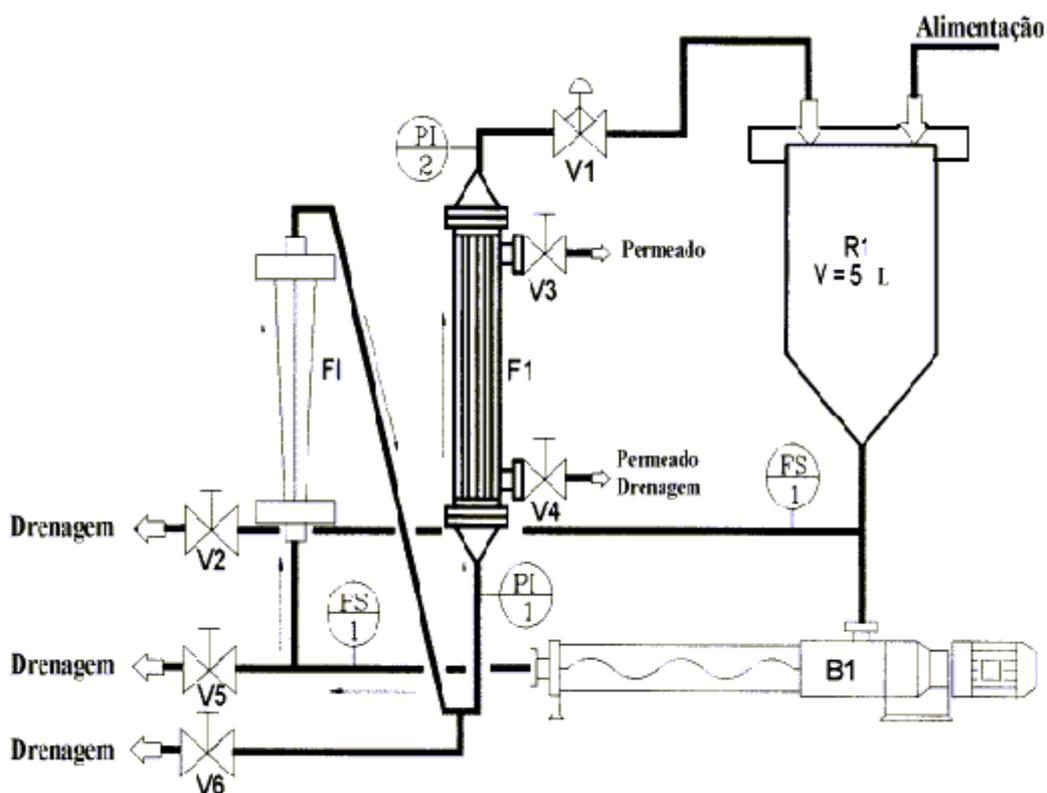


Figura 11: Desenho esquemático da unidade piloto de ultrafiltração.

onde:

PI é o manômetro;	F1 é o módulo de filtração;	V1 é a válvula reguladora de pressão;
R1 é o reservatório;	B1 é a bomba;	
FS é a chave de fluxo;	PS é o pressostato;	V2, V3, V4, V5, V6 são as válvulas manuais.
FI é o rotâmetro;		



Figura 12: Unidade piloto de micro e ultrafiltração (vista frontal).

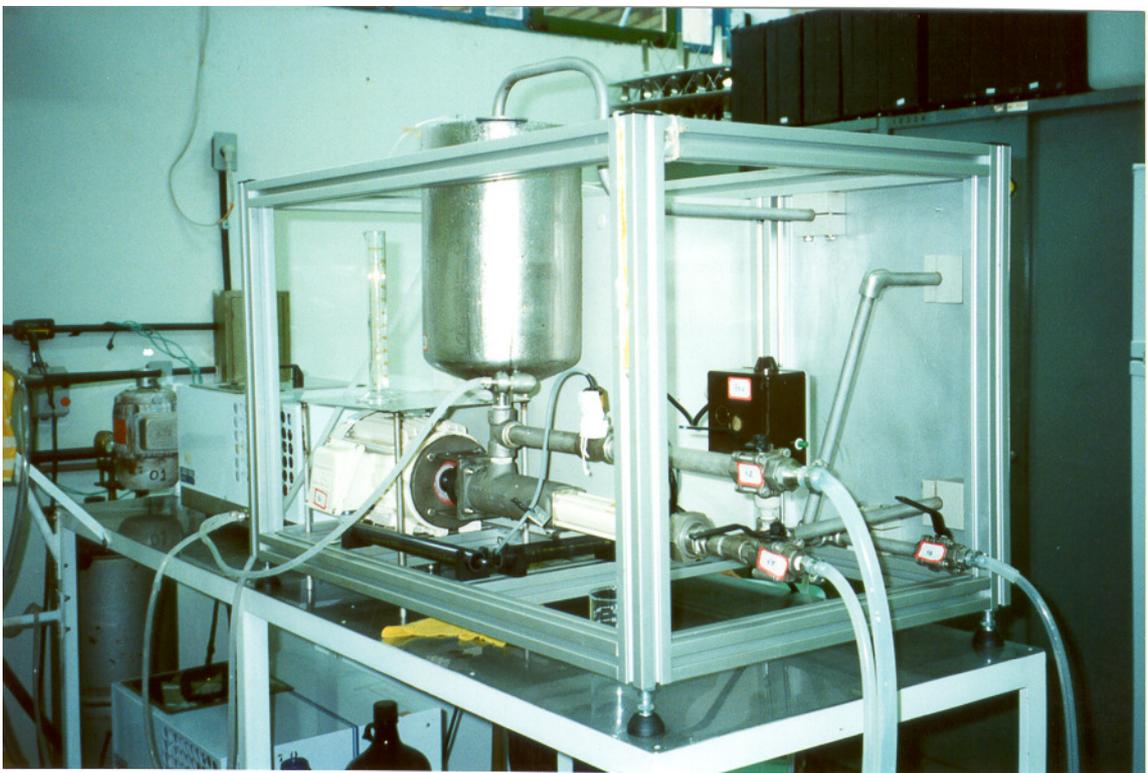


Figura 13: Unidade piloto de micro e ultrafiltração (vista lateral).

Essa unidade foi equipada com dois tipos de membranas:

- Membrana tubular cerâmica, de α - Al₂O₃/TiO₂ (Shumacher GmbH-Ti 01070), adquirida da NETZSCH, com diâmetro médio de poro de 0,3 μ m, comprimento de 250 mm, diâmetro externo de 7 mm e área de permeação de 0,005 m², que foi instalada em um módulo de aço inoxidável, fixado à tubulação da unidade por meio de flanges;
- Membrana de fibra oca, de poli(imida), fornecida pela PAM Membranas Seletivas Ltda., com diâmetro médio de poro de 0,3 μ m, comprimento de 240 mm, diâmetro externo das fibras de 0,8 a 1,0 mm e com área de permeação de 0,0158 m², que foi empacotada em um módulo de PVC soldável e anexada a unidade também por meio de flanges.

3.4.1 Ensaios de microfiltração do suco de maracujá

Neste trabalho foram verificadas as influências de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo de clarificação por microfiltração, tais como a concentração enzimática (150 e 300 ppm), a pressão transmembrana (0,5 e 1,0 bar) e o tipo de membrana (tubular e fibra oca). Então, o procedimento experimental adotado nesta etapa, consistiu em fixar a velocidade tangencial no equipamento, controlar a temperatura a 25°C por meio de banho e variar a pressão para uma dada concentração enzimática, ou seja, para cada polpa centrifugada previamente tratada, utilizando as membranas de fibra oca e tubular. A tabela 01 apresenta as condições operacionais utilizadas no processo de clarificação por microfiltração da polpa de maracujá.

Tabela 01: Condições operacionais utilizadas no processo de clarificação por microfiltração da polpa de maracujá.

<i>Membrana</i>	<i>Vazão de recirculação</i>	<i>Tratamento enzimático</i>	<i>Pressão</i>
<i>Tubular</i>	500 l/h	150 ppm	0,5 bar
			1,0 bar
		300 ppm	0,5 bar
			1,0 bar
<i>Fibra Oca</i>	325 l/h	150 ppm	0,5 bar
			1,0 bar
		300 ppm	0,5 bar
			1,0 bar

A vazão de recirculação da membrana de fibra oca, a princípio, foi fixada em 500 l/h também, porém esta vazão causou a ruptura das fibras, assim, por este motivo, utilizou-se uma vazão de 325 l/h que é a mínima possível para a unidade de microfiltração utilizada.

Nos processos, realizados em batelada, foram alimentados 3 litros de suco previamente hidrolisado e com o auxílio da bomba, iniciou-se o escoamento através do sistema. Ao alcançar a membrana, a solução foi separada em duas correntes distintas: permeado e concentrado, sendo a fração retida pela membrana recirculada e o permeado recolhido continuamente.

Em todos os ensaios, o fluxo permeado foi determinado por meio da coleta da massa de permeado em função do tempo, com o auxílio de uma balança digital semi-

analítica (BG 4000 – Gehaka) e calculado pela equação 3.1; e os ensaios terminavam quando se atingiam volumes de permeado de 2 litros, ou seja, RRV de 3.

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (3.1)$$

A razão de redução volumétrica (RRV) foi determinada medindo o volume da alimentação e do permeado de acordo com a equação 3.2 (Vaillant *et al.*, 1999).

$$RRV = \frac{V_f}{(V_f - V_p)} \quad (3.2)$$

onde: RRV é a razão de redução volumétrica;

V_f é o volume alimentado;

V_p é o volume permeado.

3.4.2 Limpeza das membranas

No início dos trabalhos, mediu-se o fluxo permeado com água deionizada com as membranas limpas na pressão de 1,0 bar e na temperatura de 25°C, e tomou-se esses valores como parâmetros para garantir a limpeza da membrana após cada corrida.

Apesar de alcançado o retorno do fluxo original após todas as limpeza das membranas, de acordo com PRATO (2007), tolera-se até 20% de perda do fluxo original devido a problemas de entupimento da membrana.

O procedimento de limpeza seguiu as especificações dos fabricantes, sendo compostos pelos seguintes passos:

- Escoamento de todo o retido contido no módulo;
- Enxágüe do equipamento com água deionizada;

- Determinação do fluxo permeado com água deionizada;
- Recirculação de uma solução de hidróxido de sódio pH 10;
- Enxágüe do equipamento até pH neutro;
- Checar o fluxo permeado;
- Recirculação de uma solução de hipoclorito de sódio até 300 ppm;
- Enxágüe do equipamento até pH neutro;
- Checar o fluxo permeado;
- Recirculação de uma solução de ácido nítrico pH 3 (quando necessário);
- Enxágüe do equipamento até pH neutro;
- Checar o fluxo permeado;
- Pode-se repetir todo esse procedimento, caso necessário.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em cada ensaio, variando concentração enzimática, membrana e pressão, realizou-se nas amostras de polpa alimentada, retida e permeada, análises físico-químicas feitas em triplicata e os resultados expressos são as médias aritméticas dos valores encontrados. A caracterização das amostras foi feita através de métodos analíticos, colorimétricos e espectrofotométricos. As análises foram: pH; °Brix (Sólidos Solúveis); Turbidez; Cor e Absorbância; Açúcares Redutores; Açúcares Totais; Ácido Ascórbico ou Vitamina C; e Ácido Galacturônico. E serão abaixo descritas:

3.5.1 pH

As leituras de pH foram realizadas através de pHmetro Digimed DM 20, previamente calibrado com soluções padrões de pH 4 e 7, à 25°C, corrigindo-se o valor do pH lido em relação à temperatura (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.5.2 Sólidos solúveis (°Brix)

A leitura refratométrica das amostras previamente homogeneizadas foi realizada em um Refrômetro Shimadzu (Blawsch & Lomb), de acordo com as normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985) e detalhada no Anexo I.

3.5.3 Turbidez

Espectrofotômetro Hach DR/2010 - Portable Datalogging Spectrophotometer, utilizando-se o comprimento de onda de 860nm, este mesmo valor de comprimento de onda foi utilizado por PRATO (2003), num estudo similar feito com o suco de acerola. Os resultados são expressos em FAU (Formazin Attenuation Units, onde 1 FAU = 1 NTU). Foram feitas leituras em duplicatas. As amostras utilizadas correspondem ao líquido sobrenadante, recolhido quando as amostras foram centrifugadas para a determinação do teor de polpa.

3.5.4 Cor e absorbância

Igualmente ao método da turbidez, utilizando-se do Espectrofotômetro Hach DR/2010 - Portable Datalogging Spectrophotometer, com o comprimento de onda de 455nm para a cor e 440nm para a absorbância, valores de comprimento de onda utilizados por PRATO (2003), num estudo similar feito com o suco de acerola.

3.5.5 Açúcares redutores (Método do DNS - Berkeley)

Utilizou-se o método do DNS-Berkeley modificado por ZANIN e MORAES (1987), que se baseia na redução do ácido 3,5 dinitrosalicílico a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico ao mesmo tempo em que o grupo aldeído do açúcar é oxidado ao grupo carboxílico, há o desenvolvimento de coloração avermelhada, a qual é lida em

espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm. Os resultados são expressos em mg de glicose/100mL de polpa. Este método (apresentado no Anexo I) foi utilizado por ser eficiente, de fácil realização e de resultados rápidos, se comparado, por exemplo, ao método de Fehling.

3.5.6 Açúcares totais

O método utilizado para a dosagem de açúcar total será o método preconizado por DUBOIS *et. al.*, (1956) citado por PRATO (2007), que utiliza ácido sulfúrico e fenol. O princípio deste método baseia-se na ação do ácido sulfúrico sobre o carboidrato, retirando duas moléculas de água formando o hidroximetilfurfural (para as hexoses) e furfural (para as pentoses), os quais reagem com o fenol formando um complexo colorido. (Detalhe do método em Anexo I)

3.5.7 Ácido ascórbico ou vitamina C

Segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985), a metodologia para análise de vitamina C é a que é apresentada no Anexo I.

3.5.8 Ácido galacturônico

Para determinação da concentração de ácido Galacturônico utilizou-se o método m-hidroxidifenol de KITNER e VAN BUREN (1982) descrito em PRATO (2003) e delineado no Anexo I.

3.6 ÍNDICE DE DESEMPENHO DA MEMBRANA

Para a determinação da melhor condição de operação da membrana, ou seja, para identificar a sua melhor performance, determina-se o *índice de desempenho da membrana* que nada mais é que a soma dos valores normalizados de cada parâmetro avaliado.

Para a normalização, é atribuído ao maior valor de cada parâmetro o índice 100 (cem) e ao menor valor o índice 0 (zero), e os pontos intermediários recebem valores correspondentes à diferença entre o máximo e o mínimo.

3.7 ANÁLISE SENSORIAL

Para o desenvolvimento da análise sensorial do suco de maracujá e estabelecimento das escalas foram utilizados sucos a partir da polpa integral de maracujá e dos permeados de melhor resultado apresentados em cada membrana.

Os sucos foram preparados diluindo-se os produtos 1+2 (recomendação do fabricante), ou seja, para cada parte de polpa, duas partes de água; e na seqüência, adoçando-o, adicionando 100g de açúcar para 1500ml de suco diluído. As amostras estavam acondicionadas em embalagens plásticas, onde constavam rótulos com todos as dizeres para sua identificação e mantidas em temperatura de geladeira (aproximadamente 7°C) até a realização do teste.

3.7.1 Realização do teste

Após a diluição dos sucos, cerca de 50 ml dos mesmos foram colocados em copinhos plásticos neutros descartáveis (tipo de café) codificados com algarismos de três dígitos e arranjados ao acaso. Entre uma amostra e outra, para a limpeza do palato, serviu-se água. Solicitou-se aos provadores que avaliassem quanto ao sabor sua aceitação tendo

como escala suporte uma escala hedônica de 9 pontos variando de *gostei muitíssimo* a *desgostei muitíssimo* e anotassem na ficha, apresentada no quadro 01, sua opinião.

<i>Laboratório de análise sensorial</i>		
Nome: _____		
Data: ____/____/____		
Prove as amostras na seqüência apresentada, da esquerda para a direita. Coloque os números nos quadros abaixo a esquerda e atribua um valor de 1 a 9 quanto ao SABOR de acordo com a escala.		
AMOSTRA	VALOR	ESCALA
<input type="text"/>	<input type="text"/>	9 – Gostei muitíssimo
<input type="text"/>	<input type="text"/>	8 – Gostei muito
<input type="text"/>	<input type="text"/>	7 – Gostei moderadamente
<input type="text"/>	<input type="text"/>	6 – Gostei ligeiramente
<input type="text"/>	<input type="text"/>	5 – Nem gostei / Nem desgostei
<input type="text"/>	<input type="text"/>	4 – Desgostei ligeiramente
<input type="text"/>	<input type="text"/>	3 – Desgostei moderadamente
<input type="text"/>	<input type="text"/>	2 – Desgostei muito
<input type="text"/>	<input type="text"/>	1 – Desgostei muitíssimo
Comentários: _____		

Quadro 01: Ficha de avaliação entregue aos provadores para anotação de suas notas.

O teste foi realizado com 32 provadores não treinados, recrutados entre alunos (maior parcela), funcionários e professores do curso de engenharia de alimentos da Universidade Estadual de Maringá. Foram estabelecidas, como condições ambientais para a aplicação do teste, cabines individuais iluminadas com lâmpada de coloração azul.

3.7.2 Análise estatística

Na análise sensorial dos sucos diluídos, os dados foram tratados estatisticamente pela análise de variância e fez-se posteriormente a comparação das médias pelo teste de Tukey.

Para a análise de variância, empregou-se, então, as ferramentas de análise de dados do software EXCEL 2000 (da Microsoft Office), com a ferramenta de análise *ANOVA: fator único*, fixando como parâmetro o α (nível de significância) de 0,05, valor bastante utilizado para análise estatística de alimentos, e obtendo-se assim as médias e as variâncias das amostras.

E com a tabela de valores críticos (q) para o teste de Tukey com α de 0,05 e os cálculos de Tukey para obtenção das diferenças mínimas significativas entre as amostras, dispostos em DUTCOSKY (1996), obteve-se os resultados para a avaliação do teste.

CAPITULO IV**DISCUSSÃO DOS RESULTADOS****4.1 PRÉ CLARIFICAÇÃO OU CENTRIFUGAÇÃO**

A polpa integral de maracujá, comprada em indústria de despulpamento da região de Maringá-Pr, foi centrifugada visando um pré-tratamento a esse produto no intuito de facilitar a sua posterior clarificação nas membranas de microfiltração. Esse tratamento físico de centrifugação produziu 93,98%, em massa, de suco pré - clarificado, sendo o restante, o sedimentado ou a torta úmida, seca em estufa de circulação de ar obtendo-se apenas 15,68% de massa seca em relação à torta inicial ou sedimentado.

Com uma amostra de 2 litros do suco pré – clarificado através da centrifugação, fez-se ainda o tratamento com álcool etílico na proporção de 1:3 (v/v) e o material precipitado foi separado por filtração e seco em estufa de circulação de ar, gerando 6g de massa seca, ou seja, do suco centrifugado ainda há presença de aproximadamente 0,3% de substâncias precipitáveis em álcool, indicando a necessidade de um tratamento adicional.

A massa seca, obtida na centrifugação da polpa integral e na sua posterior secagem, foi separada granulométricamente em peneira de 48 mesh, o que resultou em 14,2% de pó fino, contendo provavelmente macromoléculas tais como substâncias pécnicas e proteínas; e 85,8% de pó grosso, considerado impurezas (restos de sementes e outras fibras), como pode ser visualizado na figura 14.

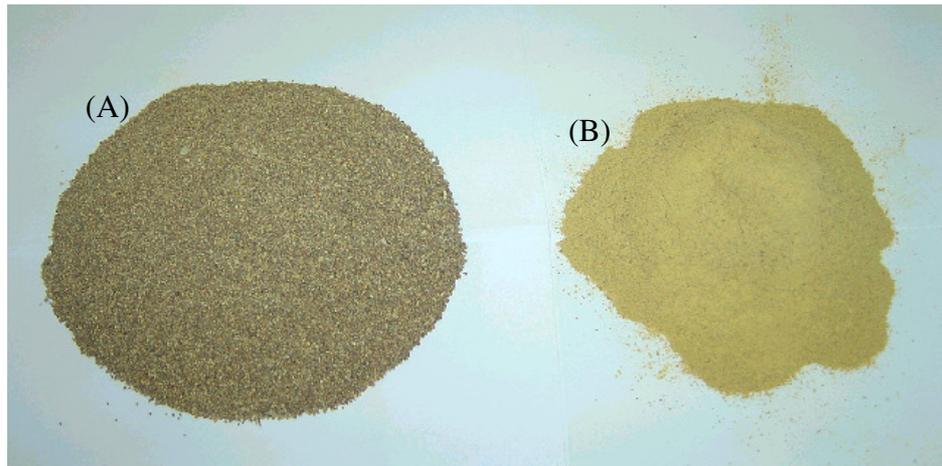


Figura 14: (A) Pó grosso e (B) pó fino da separação granulométrica com peneira de 48 mesh.

Todos esses valores percentuais podem ser melhor visualizados na figura 15 abaixo.

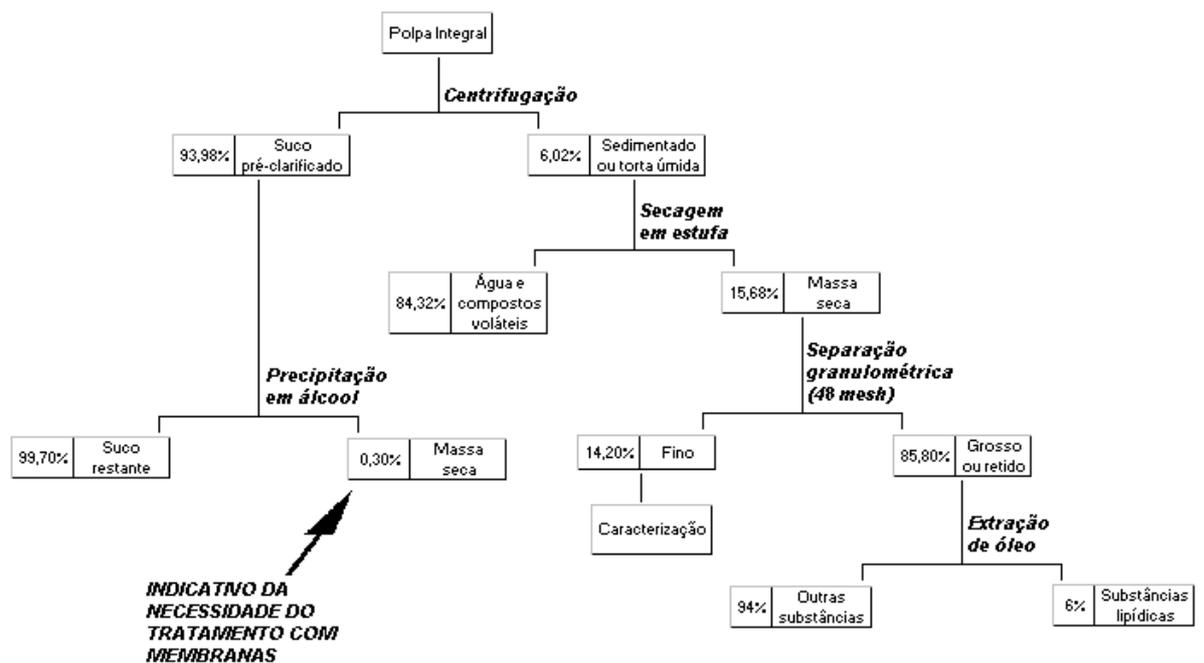


Figura 15: Fluxograma da pré-clarificação da polpa de maracujá.

Do pó grosso, fez-se uma extração com hexano, o qual apresentou 6% de substâncias lipídicas que podem conferir sabor indesejável à polpa com o tempo.

O fino, obtido no peneiramento, foi caracterizado por meio de análise reológica, feita a temperatura de 25°C com uma solução de 5 mg/ml³, no reômetro Brookfield. Observou-se um aumento da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de deformação (γ), apresentando, de acordo com o gráfico mostrado na figura 16, um comportamento de fluido pseudoplástico (portanto, não-newtoniano). O modelo de *Power Law* foi ajustado aos dados sendo obtido a equação na forma:

$$\tau = 0,1455 \cdot \gamma^{0,7134} \quad (4.1)$$

onde, $R^2 = 0,9939$ e $n = 0,7134$ que é menor do que a unidade.

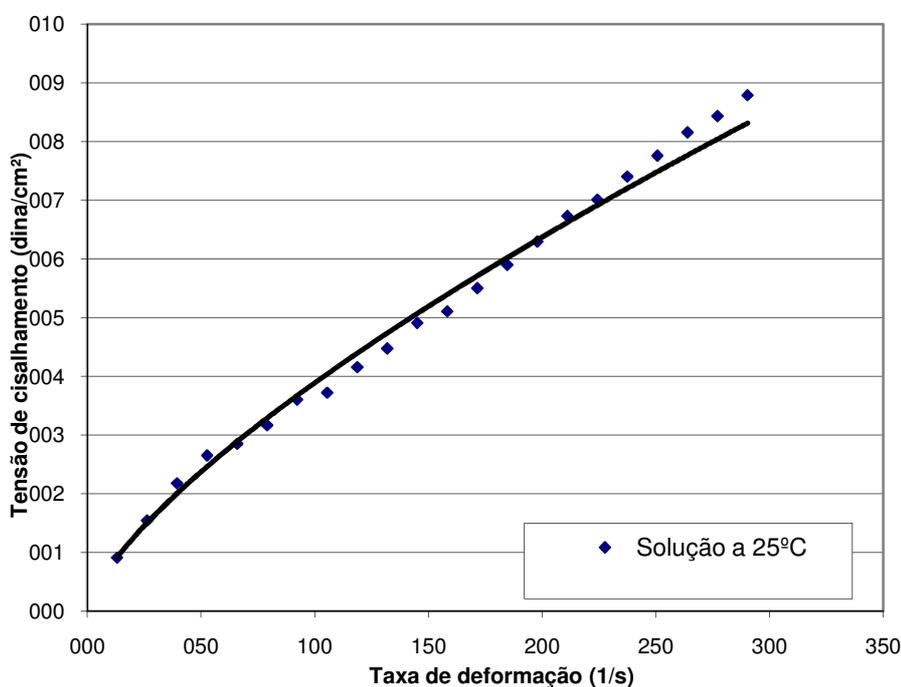


Figura 16: Comportamento reológico da amostra de pó fino (substâncias pécicas).

³ Concentração de reconstituição da polpa integral de maracujá, verificada por meio de análises físico-químicas.

Assim, pode-se verificar a importância da centrifugação neste processo, por reter parte do material péctico que aumentaria significativamente a viscosidade aparente do suco, dificultando o fluxo e a permeação na membrana, aumentando seu entupimento.

4.2 TRATAMENTO ENZIMÁTICO

O sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada foi submetido ao tratamento enzimático, para se avaliar a melhor condição de viscosidade para o processo de microfiltração. Este estudo gerou gráficos de taxa de deformação por viscosidade apresentados nos três tempos de tratamento utilizados, mostrados no anexo II, e que foram resumidos nos resultados dispostos na tabela 02 abaixo.

Tabela 02: Viscosidade aparente média após estabilização com a taxa de deformação, medida à 20°C, do sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada, nas diversas condições de tratamento enzimático.

	Tempo	30 min			60 min			75 min		
		<i>0 ppm</i>	<i>150 ppm</i>	<i>300 ppm</i>	<i>0 ppm</i>	<i>150 ppm</i>	<i>300 ppm</i>	<i>0 ppm</i>	<i>150 ppm</i>	<i>300 ppm</i>
Temperatura	30°C	4,16	3,75	2,9	4,51	3	3,15	5,22	2,83	3,03
	35°C	4,77	3,58	3,74	5,01	2,83	2,89	4,33	2,69	3,11
	50°C	5,62	3,61	3,26	5,46	3,16	2,57	4,85	3,17	3,25

Inicialmente, pode-se observar nestes dados, que na ausência do tratamento enzimático ocorre o aumento da viscosidade aparente com o aumento da temperatura de hidrólise, provavelmente ocasionado pela geleificação das pectinas restantes.

Nestes resultados pode-se perceber, também, que apenas no tratamento de 30 min e nas temperaturas de 30°C e 50°C, e no tratamento de 60 min e com a temperatura de

50°C, as viscosidades reduziram em função do aumento da concentração enzimática, ao passo que nas outras condições isso não ocorreu. E observa-se, que dentre estas três condições, a de 60 min e 50°C foi a que apresentou maior redução de viscosidade a 300 ppm, por isso esta foi a condição utilizada neste trabalho.

4.3 SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O suco de maracujá, sobrenadante da centrifugação da polpa, foi tratado enzimaticamente e clarificado em uma unidade de filtração tangencial, utilizando membranas de microfiltração dos tipos tubular cerâmica e fibra oca de poli(imida). A eficiência do processo de clarificação foi avaliada em termos de fluxo de permeado, percentual de entupimento e *fouling* nas membranas. A eficiência foi avaliada ainda em termos do coeficiente de rejeição de substâncias responsáveis pela turvação do suco como, por exemplo, ácido galacturônico. A qualidade do produto final obtido foi avaliada em termos do coeficiente de rejeição dos compostos que contribuem para o valor nutricional do suco como, por exemplo, vitamina C.

4.3.1 Desempenho da microfiltração

Para garantir a limpeza da membrana após cada corrida, tolerando-se, no entanto até 20% de perda de fluxo original devido a problemas de entupimento da membrana, determinou-se o fluxo permeado com água deionizada para as duas membranas utilizadas nas pressões trabalhadas de 0,5 e 1,0 bar, as quais são apresentadas na tabela 03 e 04. Esses fluxos com água foram comparados com o fluxo médio estabilizado obtido na clarificação do suco de maracujá nessas mesmas condições, sendo verificado uma redução acentuada no fluxo de suco, o que segundo CHERYAN & ALVAREZ (1995),

pode ser atribuído à consolidação da camada gel polarizada formada, provavelmente, pela pectina presente no maracujá.

Tabela 03: Fluxo médio de permeado com água deionizada na microfiltração, com membrana tubular com diâmetro médio de poro de 0,3 μm , vazão de recirculação do módulo de 500 l/h e temperatura ambiente.

	<i>0,5 bar</i>	<i>1,0 bar</i>
<i>Fluxo médio de permeado (kg/h.m²)</i>	378,45	690,28
<i>Vazão média de permeação (g/min)</i>	31,54	57,52

Tabela 04: Fluxo médio de permeado com água deionizada na microfiltração, com membrana de fibra oca com diâmetro médio de poro de 0,3 μm , vazão de recirculação do módulo de 325 l/h e temperatura ambiente.

	<i>0,5 bar</i>	<i>1,0 bar</i>
<i>Fluxo médio de permeado (kg/h.m²)</i>	170,57	337,69
<i>Vazão média de permeação (g/min)</i>	44,92	88,93

O fluxo permeado com suco diminuiu com o tempo de processamento até atingir um patamar, também chamado fluxo estabilizado. Efeito ocorrido em todas as corridas como pode ser observado nos gráficos das figuras 17 e 18 e melhor detalhado nas tabelas 05 e 06.

Os gráficos mostram ainda uma instabilidade de fluxo inicial que pode ser indicativo dos efeitos de polarização de concentração com conseqüente bloqueio externo dos poros da membrana.

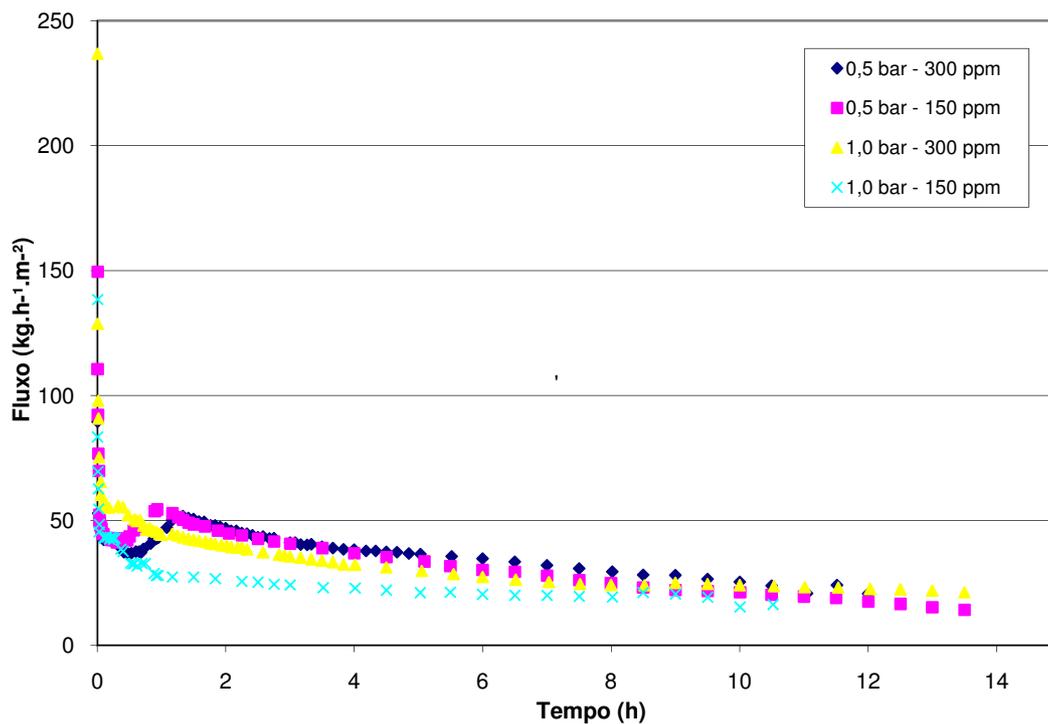


Figura 17: Variação do fluxo de permeado do suco de maracujá durante a microfiltração em membrana tubular de 0,3 µm, nas pressões de 0,5 e 1 bar e nas condições de tratamento enzimático com concentrações de 150 e 300 ppm.

Tabela 05: Fluxo médio estabilizado de permeado com suco de maracujá na microfiltração, em membrana tubular com diâmetro médio de poro de 0,3 µm, vazão do módulo de 500 l/h e temperatura ambiente.

	<i>150 ppm</i>		<i>300 ppm</i>	
	<i>0,5 bar</i>	<i>1,0 bar</i>	<i>0,5 bar</i>	<i>1,0 bar</i>
<i>Fluxo médio de permeado (kg/h.m²)</i>	42,44	26,89	39,99	38,95
<i>Vazão média de permeação (g/min)</i>	3,54	2,24	3,33	3,25

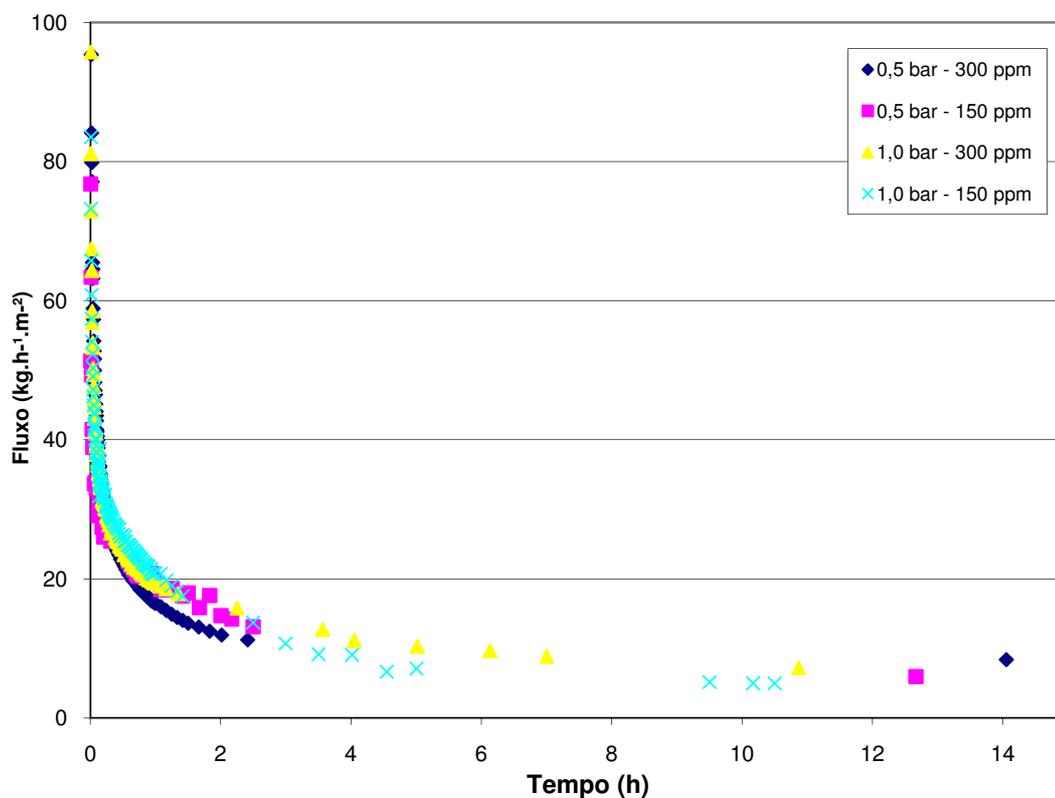


Figura 18: Variação do fluxo de permeado do suco de maracujá durante a microfiltração em membrana de fibra oca de 0,3 μm , nas pressões de 0,5 e 1 bar e nas condições de tratamento enzimático com concentrações de 150 e 300 ppm.

Tabela 06: Fluxo médio estabilizado de permeado com suco de maracujá na microfiltração, em membrana de fibra oca com diâmetro médio de poro de 0,3 μm , vazão do módulo de 325 l/h e temperatura ambiente.

	<i>150 ppm</i>		<i>300 ppm</i>	
	<i>0,5 bar</i>	<i>1,0 bar</i>	<i>0,5 bar</i>	<i>1,0 bar</i>
<i>Fluxo médio de permeado (kg/h.m²)</i>	19,29	18,66	17,44	19,39
<i>Vazão média de permeação (g/min)</i>	5,08	4,91	4,59	5,11

De acordo com ALICIEO (2006) citado por PRATO (2007), o *fouling* nas membranas pode ser expresso como percentual de redução da permeabilidade com água, assim para determinar o percentual de entupimento ou taxa de *fouling* em cada condição estabelecida, por meio do fluxo permeado, utilizou-se a equação:

$$(\% \text{Entupimento}) = \left[\frac{J_{\text{membrana lim pa}} - J_{\text{membrana suja}}}{J_{\text{membrana lim pa}}} \right] * 100 \quad (4.2)$$

Os percentuais de entupimento determinados pela equação 4.2 levando em consideração os fluxos permeados com água deionizada da membrana limpa e suja estão apresentados na tabela 07.

Tabela 07: Percentual de entupimento das membranas com o suco de maracujá em relação à pressão e ao tratamento enzimático empregado.

	150 ppm		300ppm	
	0,5bar	1bar	0,5bar	1bar
<i>Tubular</i>	54,32%	85,09%	51,28%	84,28%
<i>Fibra Oca</i>	52,74%	77,95%	78,85%	68,70%

Com isso, constatou-se que o percentual de entupimento manteve-se aproximadamente entre 51 e 85%, dependendo do tratamento enzimático utilizado no suco de maracujá e da pressão estabelecida no módulo de operação. E entendeu-se também que para cada membrana e cada condição de tratamento enzimático, à medida que se aumenta a pressão aumenta-se conseqüentemente o percentual de entupimento,

exceção feita à membrana de fibra oca com tratamento enzimático a 300 ppm de Pectinex Ultra SP-L.

4.3.2 Influência do tratamento enzimático e da pressão sobre o fluxo permeado

Em geral, o fluxo permeado com água deionizada aumenta com o aumento da pressão transmembrana, o que nem sempre ocorreu com o suco de maracujá. Observando os dados de fluxos permeados do suco, contidos nas tabelas 05 e 06 e os gráficos das figuras 17 e 18, e ainda o resumo apresentado pelo gráfico de pressão transmembrana por fluxo de permeado na figura 19 pode-se notar, com exceção à condição de 300 ppm na membrana de fibra oca, em que o aumento da pressão influenciou no crescimento do fluxo permeado; para todos os outros casos apresentados, o fluxo permeado de suco de maracujá diminuiu com o aumento da pressão, isto pode ser devido, a pressões maiores, as partículas em suspensão serem forçadas a entrar nos poros das membranas provocando a diminuição do fluxo e o entupimento da membrana, assim como comprovado no percentual de entupimento, previamente constatado.

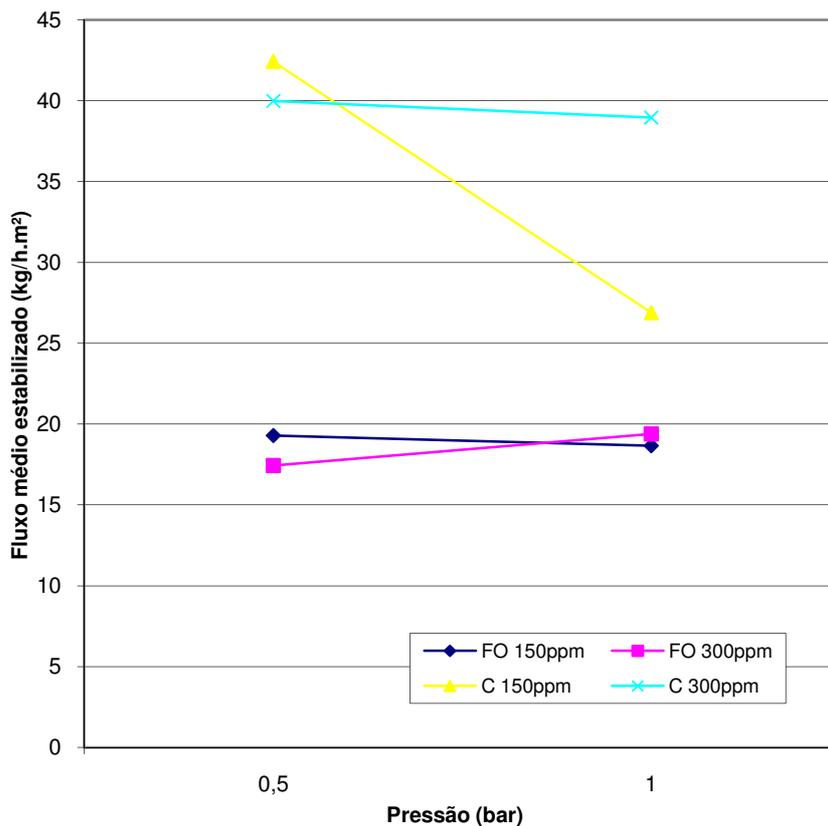


Figura 19: Efeito da pressão transmembrana sobre fluxo permeado do suco de maracujá levado em consideração o tipo de membrana e o tratamento enzimático empregado.

De acordo com CHERYAN & ALVAREZ (1995) a relação fluxo permeado/pressão é devida aos efeitos da polarização de concentração. O desvio da constância entre fluxo/permeado a altas pressões se deve à consolidação da camada gel polarizada, que no caso do suco de maracujá se forma devido à pectina presente, uma vez que a pectina tem um grande potencial para formar géis. Esta camada acaba por constituir o meio filtrante e é compactada com o aumento da pressão, resultando na diminuição dos fluxos permeados.

BARROS (2002) citando RAO *et al.* (1987), relatou que estes ultrafiltraram suco de maçã despectinizado em membrana de polissulfona tipo fibra oca com massa molar de corte de 50kDa, atribuindo o decréscimo do fluxo permeado, após se atingir um valor

máximo, com o aumento da pressão transmembrana, ao colapso das pontes de ligação de hidrogênio às unidades agregadas de ácido galacturônico, que compõe as substâncias pécnicas na forma gel. Estas pontes, quando comprimidas, rompem-se ocupando os espaços que existiam antes entre as moléculas, tornando a camada mais compacta e impermeável, que por sua vez comprime e obstrui a membrana diminuindo o fluxo permeado.

Em relação ao tratamento enzimático aplicado ao suco de maracujá, pode-se observar que, com o aumento da concentração da Pectinex Ultra SPL, houve uma diminuição do efeito visto anteriormente (formação da camada gel), uma vez que a enzima tem a função de degradação da pectina, esta que acentua o decréscimo do fluxo permeado. Na membrana tubular, a ação de degradação foi observada com a maior redução do fluxo permeado na concentração de 150 ppm e menor redução de fluxo com a concentração de 300 ppm; observando agora a membrana de fibra oca, notou-se que na concentração de 150 ppm houve uma pequena redução no fluxo e se comparado com a concentração de 300 ppm, houve até um acréscimo no fluxo permeado, comprovando assim a ação da enzima na destruição da molécula de pectina.

Com a figura 19 pode-se entender também que os fluxos das corridas com a membrana tubular tiveram valor significativamente maior em comparação com a membrana de fibra oca, isso se deve, provavelmente, ao fato de terem vazões de recirculação do módulo diferenciadas, 500 l/h para a de tubular e 325 l/h para a de fibra oca, sendo esta última o máximo de vazão possível no módulo experimental usado.

4.3.3 Influência das análises físico-químicas sobre a qualidade do permeado

Tendo em vista que as membranas, embora sejam identificadas pelo diâmetro médio de poros, apresentam uma distribuição irregular de tamanho de poros e densidade de poros variada, podendo reter de maneira diferenciada solutos de massa molar diferentes. O coeficiente de rejeição (CR) de uma membrana, como já observado na revisão bibliográfica, para um dado soluto, é definido pela relação da equação 4.3.

$$CR = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (4.3)$$

onde C_p e C_o representam, respectivamente, a concentração do soluto no permeado e na alimentação, sendo então possível quantificar a relação de corte da membrana estudada.

Em cada corrida realizada, foram avaliados alguns parâmetros importantes para determinar a qualidade do permeado, tais como, pH, sólidos solúveis (°Brix), cor, absorvância, turbidez, açúcar total (carboidrato total), açúcar redutor, ácido galacturônico (pectina) e vitamina C, bem como o fluxo permeado e o percentual de entupimento das membranas, itens primordiais para uma adequada performance do processo de separação.

Estas avaliações foram verificadas em termos do coeficiente de rejeição (CR), que expressa a concentração destes parâmetros no retido a fim de determinar a condição de operação que resultou em um elevado fluxo permeado aliado a um permeado de excelente qualidade.

Nas tabelas 08 e 09 estão relatados os resultados obtidos no processo de clarificação do suco de maracujá para as membranas de tubular e fibra oca, respectivamente, nas pressões de 0,5 e 1,0 bar e com tratamento enzimático nas concentrações de 150 e 300 ppm. Vale lembrar que estas análises foram feitas em triplicatas e o valor apresentado é a sua média aritmética.

Pelas tabelas 08 e 09, notou-se que a variação das condições operacionais não influenciou no pH do suco, que se manteve praticamente inalterado, isso porque além da membrana de microfiltração não reter íons, os processos de separação com membranas são processos essencialmente físicos e não químicos, isto é, não modificam a estrutura dos componentes permeados pela membrana. Outros autores também obtiveram esse resultado trabalhando com membranas, porém com sucos de outras qualidades de frutas, como, por exemplo, a acerola, é o que encontramos em PRATO (2003 e 2007), BARROS (2002) e DA MATTA (1999).

A eficiência do processo de clarificação e a qualidade do permeado foram avaliadas ainda em termos do coeficiente de rejeição dos atributos que contribuem para a turvação do produto final ou variam desfavorecendo o valor nutricional do suco de maracujá, como o açúcar total, açúcar redutor, ácido galacturônico, sólidos solúveis, vitamina C, turbidez, cor e absorvância, calculados a partir das concentrações destes parâmetros apresentados nas tabelas 08 e 09 e estão expostos no gráfico da figura 20 e 21.

Tabela 08: Características físico-químicas do suco de maracujá processado na membrana tubular de diâmetro médio de poro 0,3µm.

<u>Tubular</u>		<i>pH</i>	<i>°Brix</i>	<i>Cor</i>	<i>Abs.</i>	<i>Turb.*</i>	<i>Açúcar Total**</i>	<i>Açúcar Redutor**</i>	<i>Ácido Galact.**</i>	<i>Vit C***</i>	
150 ppm	0,5 bar	A	3,11	7,1	7067	3,37	1227	86,55	35,13	45,81	13,6
		R	3,09	7,5	13000	5	2480	103,8	23,34	48,17	15,5
	P	3,24	6,1	234	0,23	2,33	44,15	41,03	33,98	2,8	
	1,0 bar	A	3,13	7,4	8917	5	2054	114,2	32,61	40,75	17,3
		R	3,13	9,2	12400	5	2667	119,05	33,45	51,83	13,6
		P	3,1	6,9	418	0,4	2,67	100,2	32,61	19,68	9,2
300 ppm	0,5 bar	A	3,18	8,6	9417	5	1524	89,05	19,13	40,43	23,1
		R	3,15	9,5	17500	5	2363	102,05	20,81	45,05	13,3
	P	3,13	7,1	489	0,56	2	115,05	30,92	39,03	4,1	
	1,0 bar	A	3,28	7,3	8383	3,29	1415	43,25	35,98	34,3	7,4
		R	3,28	8,1	26917	5	3538	44,35	41,03	34,95	7
		P	3,14	6,8	354	0,33	0	39	39,34	28,49	5,1

onde A = Alimentado; R = Retido; P = Permeado; *FAU; **(mg/ml) e ***(µg/ml).

Tabela 09: Características físico-químicas do suco de maracujá processado na membrana de fibra oca de diâmetro médio de poro 0,3µm.

<u>Fibra Oca</u>		<i>pH</i>	<i>°Brix</i>	<i>Cor</i>	<i>Abs.</i>	<i>Turb.*</i>	<i>Açúcar Total**</i>	<i>Açúcar Redutor**</i>	<i>Ácido Galact.**</i>	<i>Vit C***</i>	
150 ppm	0,5 bar	A	2,71	7,3	8650	5	1598	65,25	10,87	46,67	25,7
		R	2,72	7,8	22650	5	2405	74	10,87	51,51	44,7
	P	2,73	6,2	431	0,39	1	89,15	25,61	39,35	11,4	
	1,0 bar	A	3,27	7,2	8367	5	1778	36,15	17,78	63,76	23,7
		R	3,27	7,9	13867	5	2452	36,7	19,72	47,53	21,7
		P	3,27	6,6	445	0,4	0	31,9	20,22	59,68	10,9
300 ppm	0,5 bar	A	3,23	7,6	4850	3,13	842	38,25	10,03	31,72	19
		R	3,22	8,1	14050	5	2838	51,15	9,36	34,62	21,1
	P	3,24	6,8	352	0,32	4	38,9	10,54	32,26	11,3	
	1,0 bar	A	3,12	7,3	12700	4,11	1765	54,05	51,98	36,67	16,6
		R	3,13	7,7	15850	5	2623	14,05	35,13	38,6	18,1
		P	3,14	6,2	308	0,3	0	20,55	43,56	42,15	10,2

onde A = Alimentado; R = Retido; P = Permeado; * FAU; **(mg/ml) e ***(µg/ml).

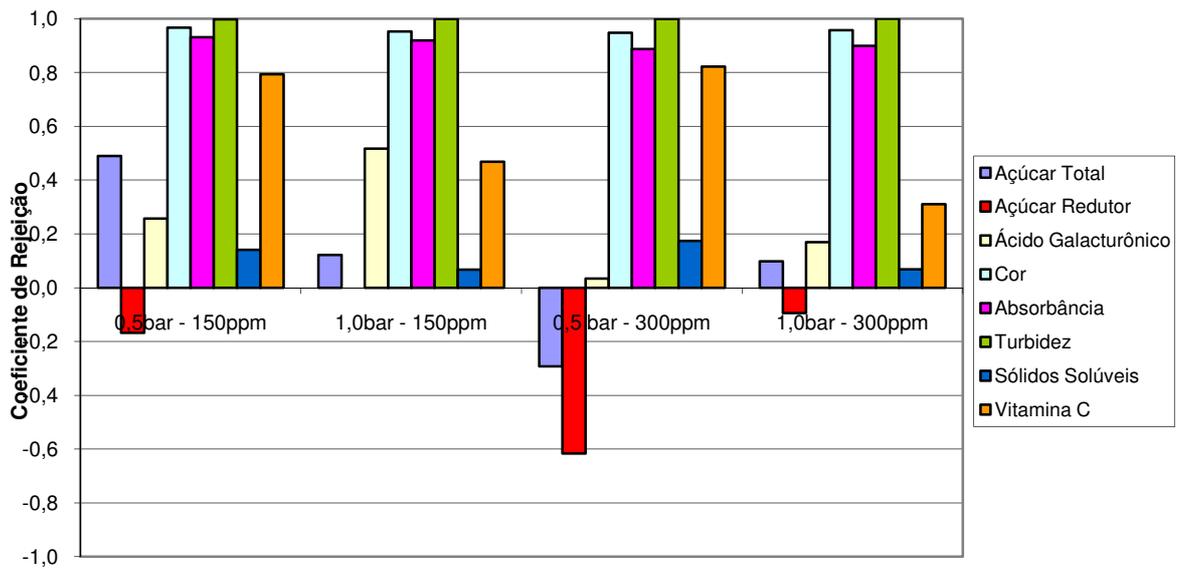


Figura 20: Coeficiente de rejeição das propriedades físico-químicas para a membrana tubular.

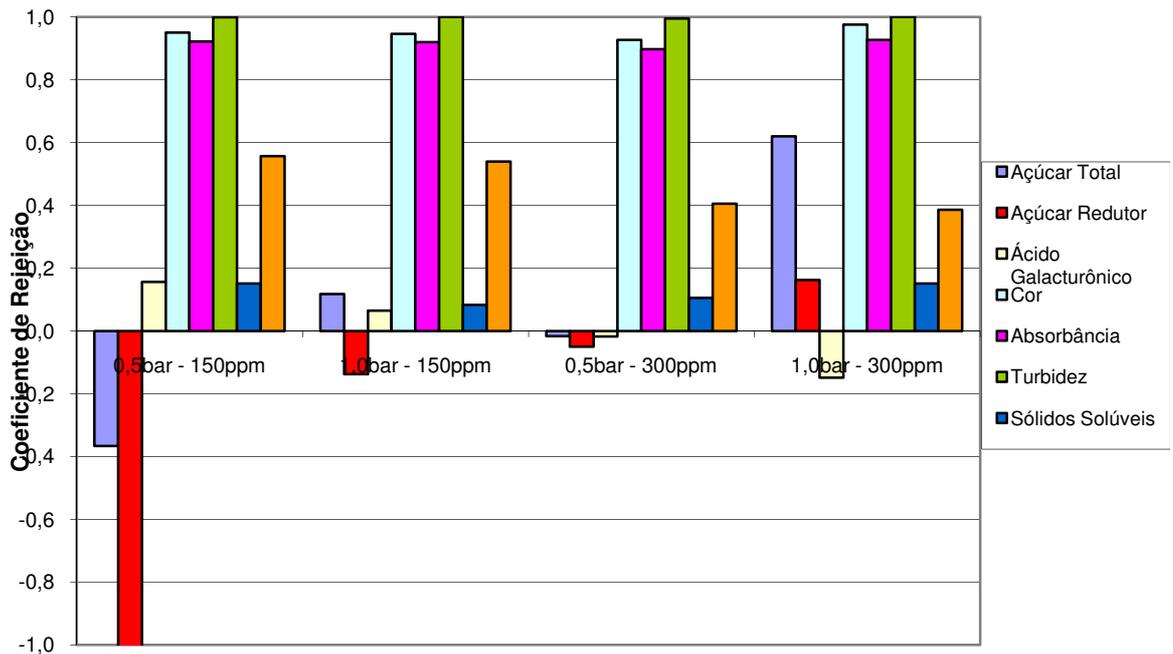


Figura 21: Coeficiente de rejeição das propriedades físico-químicas para a membrana fibra oca.

Como se pode observar, as propriedades de sólidos solúveis, cor, absorbância e turbidez tiveram uma redução significativa relacionando o suco alimentado e o permeado

obtido, como era de se esperar para um processo de microfiltração, indicando que houve uma concentração do retido e a clarificação do permeado; e isso pode ser melhor visualizado pelos coeficientes de redução que apresentaram-se todos positivos.

Quanto ao teor de açúcar total no permeado, observa-se que com o aumento da pressão o açúcar é impedido significativamente de transpassar a membrana, resultando num coeficiente de rejeição positivo, de acordo com CHERYAN & ALVAREZ (1995) este fenômeno deve-se à consolidação da camada gel polarizada, que constitui o meio filtrante propriamente dito, e é comprimida a altas pressões resultando no aumento do percentual de entupimento e conseqüentemente na diminuição do fluxo de permeado e aumento do coeficiente de rejeição nestas membranas. Notou-se também que o aumento da concentração enzimática acentuou esse efeito de não permeação do açúcar total. Entretanto, esse diagnóstico não foi observado nas corridas com a membrana tubular na concentração enzimática de 150 ppm, onde se verificou uma alta redução de açúcar no permeado na pressão de 0,5 bar e uma conseqüente diminuição na redução do açúcar com o aumento da pressão.

Em relação ao açúcar redutor, o aumento da pressão restringiu a passagem destes compostos pela membrana, outro indicativo da polarização de concentração e o aumento da concentração enzimática no suco, teve o efeito inverso, facilitando a passagem do açúcar redutor pela barreira, possivelmente por diminuir a camada formada pelo acúmulo de substâncias pécticas.

O coeficiente de rejeição para o ácido galacturônico⁴ aumentou com o aumento da pressão para a membrana tubular, novamente evidenciando o efeito da polarização de concentração; e o tratamento enzimático atenuou essa rejeição, uma vez que a enzima age

⁴Ácido galacturônico, segundo PRATO (2007), é o principal monômero das pectinas e formam agregados supramoleculares de elevada massa molar.

quebrando essas moléculas de elevada massa molar. Porém, para a membrana fibra oca, talvez em decorrência da afinidade das moléculas com o material da membrana, o coeficiente de rejeição diminuiu com o aumento da pressão e essa diminuição foi acentuada com o aumento da concentração enzimática.

A vitamina C não deveria ser atribuída a rejeição da membrana, pois sua molécula apresenta massa molar de 176 Da e, portanto não poderia ficar retida⁵, além disso, podem ser facilmente oxidadas com a exposição à luz, ao oxigênio e ao tempo de congelamento, ou seja, a manipulação e ao processo em geral. No entanto, entende-se que quanto menor for seu coeficiente de rejeição mais este atributo estará presente no permeado, apresentando assim, portanto, melhor qualidade. Então, pode-se observar que na membrana tubular, a pressão auxiliou a passagem da vitamina C pela membrana, enquanto que na de fibra oca a pressão não interfere na permeação; além disso, nota-se que o coeficiente de redução foi menor na membrana de fibra oca que o apresentado pela tubular, conferindo assim um melhor permeado a primeira.

4.3.4 Análise de desempenho do processo de separação por membranas

Tendo em vista que para a determinação das melhores condições de processamento, os valores do fluxo permeado e das análises físico-químicas dos produtos obtidos na separação por membranas devem ser examinados paralelamente, compara-se os fluxos permeados obtidos, juntamente com os coeficientes de redução (CR), que indica o quanto o parâmetro é reduzido no permeado em relação ao alimentado no módulo de microfiltração. Podemos verificar que nos parâmetros sólidos solúveis, cor, absorvância,

⁵ Entretanto, existe uma retenção significativa de moléculas de vitamina C no concentrado e isso devido a interações com outros solutos do produto a ser microfiltrado. Por este motivo, sugere-se a utilização de outros processos, como a diafiltração, em adicional a microfiltração, no intuito de aumentar a concentração de vitamina C no permeado, afinal este é um atributo que confere qualidade nutricional ao clarificado.

açúcar total, açúcar redutor e ácido galacturônico quanto maior for o CR, mais límpido e claro será o permeado, ou seja, a clarificação será mais eficiente; quanto à vitamina C, ocorre o oposto, pois sendo maior sua concentração no permeado, melhor qualidade terá, então para a análise do desempenho utilizou-se o inverso dos valores obtidos para esse parâmetro.

Assim, esses valores foram normalizados, sendo atribuídos ao maior valor da cada parâmetro o índice 100 (cem) e ao menor valor o índice 0 (zero), conforme mostra as tabelas 10 e 11. Os pontos intermediários receberam valores correspondentes à diferença entre o máximo e o mínimo. A soma dos índices para cada caso foi denominada de índice de desempenho da membrana.

Tabela 10: Parâmetros para o cálculo do índice de desempenho da membrana tubular.

<i>Tratamento Enzimático</i>	<i>Pressão</i>	<i>Fluxo</i>	<i>Cor</i>	<i>Abs.</i>	<i>°Brix</i>	<i>Açúcar Total</i>	<i>Açúcar Redutor</i>	<i>Ácido Galact.</i>	<i>1/Vit C</i>	<u>SOMA</u>
150 ppm	0,5 bar	100	100	100	68,58	100	72,78	46,2	2,17	589,72
	1,0 bar	0	26,84	73,14	0	53,02	100	100	45,96	398,97
300 ppm	0,5 bar	84,24	0	0	100	0	0	0	0	184,24
	1,0 bar	77,56	51,55	26,73	0,87	49,91	84,81	28,04	100	419,46

Tabela 11: Parâmetros para o cálculo do índice de desempenho da membrana fibra oca.

<i>Tratamento Enzimático</i>	<i>Pressão</i>	<i>Fluxo</i>	<i>Cor</i>	<i>Abs.</i>	<i>°Brix</i>	<i>Açúcar Total</i>	<i>Açúcar Redutor</i>	<i>Ácido Galact.</i>	<i>1/Vit C</i>	<u>SOMA</u>
150 ppm	0,5 bar	94,87	47,05	82,88	100	0	0	100	0	424,8
	1,0 bar	62,56	40,18	76,04	0	49,07	80,27	69,86	6,82	384,81

300 ppm	0,5 bar	0	0	0	32,56	35,42	86	43	84,15	281,14
	1,0 bar	100	100	100	100	100	100	0	100	700

Verificando os resultados de soma obtidos, pode-se observar que na membrana tubular a melhor condição de operação é a de 0,5 bar de pressão e 150 ppm de concentração enzimática, e para a membrana de fibra oca, observa-se um melhor desempenho nas condições de operação de 1,0 bar de pressão e 300 ppm de concentração enzimática; reforçando todos os parâmetros discutidos acima. Entretanto, se fizermos uma análise de desempenho relacionando as duas membranas, observa-se, como detalhado na tabela 12, que por muito pouco a membrana tubular é melhor que a membrana de fibra oca, e isso, como relatado anteriormente, se deve provavelmente ao fato da vazão de recirculação do módulo de microfiltração para a membrana fibra oca ser muito baixa, porém a máxima suportada para o não rompimento das fibras.

Tabela 12: Parâmetros para o cálculo do índice de desempenho das duas membranas.

	Pressão	Tratamento Enzimático	<i>Fluxo</i>	<i>Cor</i>	<i>Abs.</i>	<i>°Brix</i>	<i>Açúcar Total</i>	<i>Açúcar Redutor</i>	<i>Ácido Galact.</i>	<i>1/Vit C</i>	<u>SOMA</u>
Tubular	0,5 bar	150 ppm	100	81,62	100	68,58	86,83	78,26	60,98	2,17	578,44
	1,0 bar		37,8	53,15	73,14	0	49,58	89,32	100	45,96	448,96

	0,5 bar		90,2	42,71	0	100	7,54	48,7	27,48	0	316,62
	1,0 bar	300 ppm	86,04	62,77	26,73	0,87	47,11	83,15	47,81	100	454,48
Fibra Oca	0,5 bar		7,4	47,05	77,71	77,79	0	0	45,83	29,05	284,83
	1,0 bar	150 ppm	4,88	40,18	73,14	14,75	49,07	80,27	32,01	31,76	326,08
	0,5 bar		0	0	22,32	35,28	35,42	86	19,7	62,54	261,26
	1,0 bar	300 ppm	7,8	100	89,16	77,79	100	100	0	68,84	543,59

Tendo, então, como parâmetro as duas melhores condições obtidas:

- Membrana tubular, 0,5bar de pressão, 150ppm de concentração enzimática;
- Membrana fibra oca, 1,0bar de pressão, 300ppm de concentração enzimática.

Fez-se as análises microbiológica e sensorial para a obtenção do melhor resultado deste estudo, de fato.

4.4 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

Com o intuito da realização da análise sensorial, fez-se a priori a avaliação microbiológica dos produtos a serem testados sensorialmente. Das análises realizadas estão: contagem de bactérias do grupo coliforme; *salmonella sp*; bolores e leveduras; e contagem padrão em placa de mesófilos. Sendo apenas as duas primeiras exigidas pela legislação brasileira, disposta na resolução RDC nº 12 da Anvisa de 2001, para polpa de frutas concentradas ou não, com ou sem tratamento térmico, refrigeradas ou congeladas.

Na tabela 13, pode-se verificar que os produtos atenderam as especificações desta legislação e estão apropriados para o consumo. Observou-se, também na tabela 13, que a membrana tubular cerâmica reteve as bactérias mesófilas, o que permite concluir que a mesma foi eficiente para a pasteurização do produto a frio. Já a membrana de fibra oca também reteve estas bactérias, porém durante o processamento houve uma possível contaminação, provavelmente pelo fato deste módulo ser de PVC e ter um formato difícil

de limpeza e esterilização, sujeito a formação de uma camada interna de microorganismos.

Quanto às análises de bolores, leveduras, coliformes totais e coliformes a 45°C, verifica-se de acordo com a tabela 13, que o método empregado de contagem não conseguiu quantificar apuradamente os microorganismos de cada amostra, porém certificou de que todos os produtos estão aptos a serem consumidos, sem riscos para a saúde do consumidor, por apresentarem os índices mínimos proporcionados pelo método de contagem.

Tabela 13: Resultado da análise microbiológica em comparação com a exigência da legislação brasileira.

<i>Produto/Polpa</i>	<i>Bactérias Mesófilas (UFC/mL)</i>	<i>Bolores (UFC/mL)</i>	<i>Leveduras (UFC/mL)</i>	<i>Coliformes Totais (NMP/mL)</i>	<i>Coliformes a 45°C (NMP/mL)</i>	<i>Salmonella spp em 25mL</i>
Legislação	-	-	-	-	10²	Ausente
Integral	5,4x10 ²	< 1x10 ²	< 1x10 ²	< 0,3	< 0,3	Ausente
Alimentada na tubular	8,6x10 ²	< 1x10 ²	< 1x10 ²	< 0,3	< 0,3	Ausente
Permeada da tubular	10	< 1x10 ²	< 1x10 ²	< 0,3	< 0,3	Ausente
Alimentada na fibra oca	6,5x10 ²	<1x10 ²	< 1x10 ²	< 0,3	< 0,3	Ausente
Permeada da fibra oca	4x10 ²	1,4x10 ³	< 1x10 ²	< 0,3	< 0,3	Ausente

4.5 ANÁLISE SENSORIAL

O teste sensorial de escala hedônica tem grande aplicabilidade para identificar preferência afetiva por um determinado produto, quando comparado com outros

similares, além de apresentar resultados precisos, porém a avaliação estatística depende de uma análise de variância (MONTEIRO, 2005).

Aplicou-se o teste a 32 provadores não treinados, onde estes receberam 3 amostras com cerca de 50ml a uma temperatura de aproximadamente 10°C, codificadas: a primeira amostra era o suco da polpa integral de maracujá, a segunda era o suco do permeado da membrana de fibra oca, e a terceira era o suco do permeado da membrana tubular, sendo os dois últimos as melhores condições encontradas no presente estudo após as avaliações físico-químicas. As notas atribuídas às bebidas podem ser conferidas na tabela 14.

Tabela 14: Número de provadores por nota dada para o atributo avaliado (Sabor).

Notas dadas às amostras	Número de provadores		
	<i>Polpa</i>	<i>Fibra Oca</i>	<i>Tubular</i>
9 – Gostei muitíssimo	7	0	0
8 – Gostei muito	7	3	7
7 – Gostei moderadamente	5	6	9
6 – Gostei ligeiramente	9	5	7
5 – Nem gostei / Nem desgostei	0	3	5
4 – Desgostei ligeiramente	1	11	4
3 – Desgostei moderadamente	1	0	0
2 – Desgostei muito	2	3	0
1 – Desgostei muitíssimo	0	1	0

Uma vez finalizado o teste, essas notas foram avaliadas por uma análise de variância. Para a realização desta análise utilizou-se as planilhas do MS Excel, e as ferramentas de análise nele contidas, com um nível de significância (α) de 0,05, valor bastante comum em testes sensoriais segundo MONTEIRO (2005).

Então os resultados obtidos na análise de variância foram apresentados conforme o quadro 02, representando os valores de interesse para o diagnóstico sensorial.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Polpa	32	219	6,84375	3,813508065		
Fibra Oca	32	162	5,0625	3,544354839		
Tubular	32	202	6,3125	1,77016129		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	53,52083333	2	26,76041667	8,79503037	0,000317438	3,09434256
Dentro dos grupos	282,96875	93	3,042674731			
Total	336,4895833	95				

Quadro 02: Resultado da análise de variância.

Para a interpretação do resultado, comparou-se o valor de F e F crítico, onde, de acordo com MONTEIRO (2005):

- Se $F < F \text{ crítico}$ – indica que não existe diferença significativa de aceitação entre as amostras, portanto, podemos dizer que todos os produtos apresentam a mesma aceitação.
- Se $F > F \text{ crítico}$ – indica que existe diferença significativa entre a aceitação das amostras, ou seja, uma ou mais amostras se diferem das demais. Dessa forma para identificar quais são as amostras diferentes deve-se aplicar o teste de Tukey.

Como neste estudo F foi maior que F crítico, teve-se que realizar o teste de Tukey para encontrar a diferença mínima significativa entre as médias das amostras.

Com os valores fornecidos no quadro 02, pode-se encontrar o GLR (graus de liberdade dos resíduos) que é dado pelo cruzamento da linha **Dentro dos grupos** com a coluna **gl**. Neste caso, GLR é 93. Identificou-se também o $K = 3$, que é o número de produtos utilizados. E com estes dois valores na tabela do teste de Tukey (Anexo III), foi possível encontrar aproximadamente o valor crítico $q = 3,38$; já que segundo MONTEIRO (2005) caso não encontre na tabela o número exato para GLR ou K, pode pegar o número mais próximo.

Achou-se também o valor de QMR (quadrado médio dos resíduos), que é dado pelo cruzamento da linha **Dentro dos grupos** com a coluna **MQ**. E este número vale: 3,042674731.

O último valor necessário foi o R, que representa o número de provadores que avaliaram o produto, e R foi igual a 32.

Agora, com os valores de q, QMR e R, foi possível identificar a diferença mínima significativa (DMS) através da seguinte fórmula:

$$DMS = q \times \sqrt{\frac{QMR}{R}} \quad (4.3)$$

No presente estudo, o DMS foi igual a 1,042244171. E segundo MONTEIRO (2005) o valor de DMS indica que média com diferenças menores que este valor não apresentam diferença significativa, ou seja, não podemos evidenciar aceitação maior ou menor de um produto em relação ao outro. Já, quando a diferença entre duas médias é maior ou igual ao DMS pode-se afirmar que os produtos tem diferentes aceitações. Como a escala de notas é crescente, pode-se concluir também que o produto que apresenta maior média tem maior aceitação que o de menor média.

Com as médias de cada produto apresentadas na figura 22, pode-se obter então as diferenças entre estas médias, de acordo com o exposto na tabela 15, e avaliar se estas são maiores ou menores que o DMS.

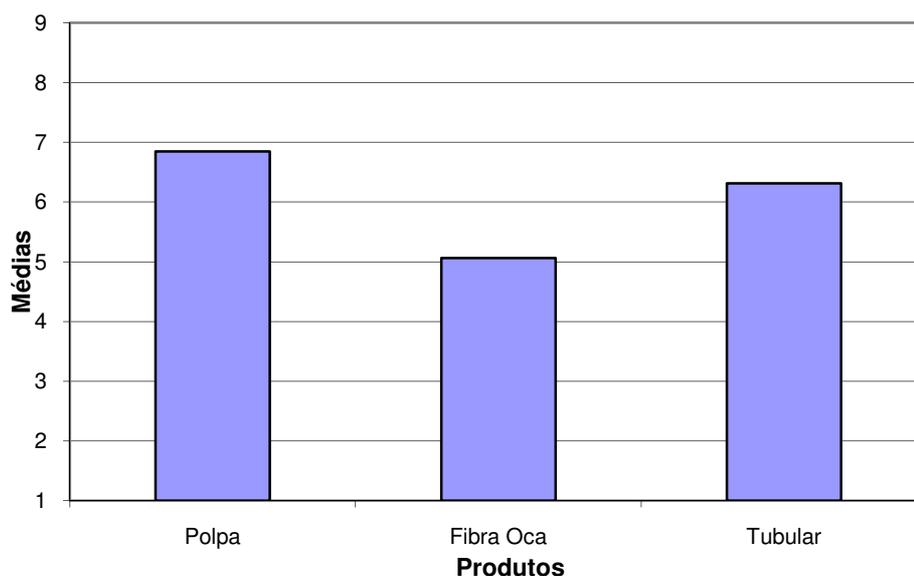


Figura 22: Médias obtidas das notas dos produtos avaliados sensorialmente.

Tabela 15: Diferenças entre as médias de cada produto.

Diferenças	Polpa	Fibra oca	Tubular
Polpa	-	1,78125	0,53125
Fibra oca	1,78125	-	1,25
Tubular	0,53125	1,25	-

Comparando então o resultado da tabela 15 ao DMS, pode-se concluir que:

- As médias do suco da polpa e o do permeado da membrana de fibra oca tem diferença maior que a do DMS, portanto há diferença significativa entre elas;
- As médias do suco da polpa e o do permeado da membrana tubular tem diferença menor que a do DMS, portanto não há diferença significativa entre elas;
- E por fim, as médias do suco do permeado da membrana tubular e o do permeado da membrana de fibra oca tem diferença maior que a do DMS, portanto há diferença significativa entre elas.

Dessa forma pode-se concluir que o suco da polpa e o do permeado da membrana tubular não se diferem em aceitação entre si e são melhor aceitos que o suco do permeado da membrana de fibra oca.

CAPITULO V

CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados e dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- Quanto ao pré-tratamento por centrifugação

O tratamento físico de centrifugação contribuiu para a clarificação prévia da polpa de maracujá, entretanto, pôde-se observar por meio de precipitação em álcool, que aquela ação não foi tão efetiva, pois houve ainda sedimentação de material, indicando assim a necessidade de utilização de outros meio para a completa clarificação da polpa. Porém pode-se afirmar que este método de centrifugação foi importante para a diminuição do entupimento das membranas e conseqüentemente para o melhor desempenho das mesmas.

- Quanto ao material péctico

Feito a análise reológica do pó fino, obtido por meio de secagem e peneiramento do sedimentado da centrifugação, pôde-se concluir que trata-se de material péctico, que são substâncias capazes de formar géis, por apresentar um comportamento de fluido pseudoplástico (portanto, não-Newtoniano), seguindo o modelo de *Power Law*.

- Quanto à influência da pressão sobre o fluxo permeado

O fluxo permeado da polpa de maracujá, de modo genérico, diminuiu com o aumento da pressão, provavelmente provocado pelo entupimento da membrana (Exceção: membrana de fibra oca com tratamento enzimático na concentração de 300ppm).

- Quanto à influência do tratamento enzimático sobre o fluxo permeado

Em relação ao tratamento enzimático aplicado ao suco de maracujá, na maior pressão, observou-se que a enzima Pectinex Ultra SP-L contribuiu para a diminuição da formação da camada gel, uma vez que a enzima tem a função de degradação da pectina, e favoreceu o acréscimo do fluxo permeado.

- Quanto às análises físico-químicas sobre a qualidade do permeado

A eficiência do processo foi avaliada em termos do coeficiente de rejeição, e notou-se que parâmetros como pH, sólidos solúveis, cor, absorvância e turbidez se comportaram como o esperado para processos de separação com membranas, onde o primeiro parâmetro praticamente não se alterou e os demais tiveram grande rejeição indicando o permeado ser límpido e clarificado.

Tanto para o açúcar total como para o redutor, observa-se que a pressão dificulta a passagem desses açúcares pela membrana; porém, quanto ao tratamento enzimático, a conclusão foi diferente para os dois açúcares, sendo que o aumento da concentração enzimática não é favorável a permeação do açúcar total, sendo favorável a permeação do açúcar redutor.

Quanto ao ácido galacturônico, para a membrana tubular, o aumento da pressão contribuiu para a redução deste composto no permeado, mas a enzima atenuou essa redução. E para a membrana de fibra oca, a pressão e a concentração enzimática favoreceram a não redução do ácido no permeado.

A passagem da vitamina C pela membrana tubular foi influenciada pela pressão, enquanto que na membrana de fibra oca esse fenômeno não foi observado.

- Quanto ao desempenho do processo de separação por membranas

Para a determinação do melhor desempenho das membranas, normalizou-se os dados obtidos, conseguindo-se os índices de desempenho da membrana e concluiu-se que para a membrana tubular cerâmica, o melhor desempenho foi com a pressão de 0,5bar e concentração enzimática de 150ppm; e para a membrana de fibra oca, foi com a pressão de 1,0bar e concentração enzimática de 300ppm.

Entretanto, de modo geral, a condição que melhor performance neste estudo, avaliando fluxo e análises físico-químicas, foi a apresentada pela membrana tubular devido que com diferença pouco significativa para a membrana de fibra oca. Por este motivo é que se realizou o teste microbiológico e sensorial com os produtos de ambas as condições.

- Quanto à análise microbiológica e sensorial

As amostras se apresentaram de acordo com a legislação vigente, mostrando a eficiência do processo em garantir além da clarificação, a pasteurização da polpa clarificada.

E por meio da análise sensorial verificou-se que o permeado da membrana fibra oca teve menor aceitação em comparação com a polpa e o permeado da membrana tubular que não apresentaram diferença significativa em aceitação entre si.

- Conclusão Geral do Trabalho

Tendo como fundamento todos os métodos realizados e os resultados obtidos, pode-se concluir que a melhor condição deste estudo para a clarificação da polpa integral de maracujá, foi a utilização, como pré – tratamento, da centrifugação e do tratamento

enzimático na concentração de 150 ppm e posteriormente a microfiltração na membrana tubular cerâmica de 0,3 μ m com pressão transmembrana de 0,5 bar.

CAPITULO VI**REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2001. Disponível em <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=144>> acesso em 13 de junho de 2008.

ARGÜELLO, M.A.; ÁLVAREZ, S.; RIERA, F.A.; ÁLVAREZ, R., 2002, “Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membranes fouled by whey proteins”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, American Chemical Society, v. 50, p. 1951 – 1958.

ALVAREZ, S.; ALVAREZ, R.; RIERA, F.A.; COCA, J., 1998, “ Influence of despectination on apple juice ultrafiltration”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 138, p. 377-382.

BALISCHI, L., 2002, *Tratamento enzimático da polpa integral de acerola empregando as enzimas pectinex ultra SP-L e citrozym ultra L*. PEQ – UEM, Maringá/PR, 88 p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá - PR).

BARROS, S.T.D., 2002, *Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: Modelagem e simulação do fluxo de permeado e determinação dos mecanismos de Fouling*. FEQ – UNICAMP, Campinas/SP, 239 p. (Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Universidade Estadual de Campinas - SP).

BAUDRY, M.R.; MAUX, M.L.; CHAUFER, B.; BEGOIN, L., 2002, “Characterisation of cleaned and fouled membrane by ATR-FTIR and EDX analysis coupled with application to UF of skimmed milk with a PES membrane”. *Desalination*, Elsevier Science Publisher B.V, v. 146. Amsterdam, p. 123 – 128.

BOBBIO, P.A., *et al.*, 1992, *Química do Processamento de Alimentos*. 2ª ed., Livraria Varela, São Paulo.

CABRAL, L.M.C., 1998, “Aplicação na tecnologia de membranas na indústria de alimentos”, *Revista de Engenharia de Alimentos*, nº 17, p. 56-58.

CABRAL, L.M.C.; NAVES, L.C.; LEITE, S.G.F.; DA MATA, V.M., 1998, “Esterilização de suco de acerola por microfiltração”. *Revista da SBCTA*, Rio de Janeiro.

CAPANNELLI, G.; BOTTINO, A.; MUNARI, S., 1994, “The use of membrane processes in the clarification of orange and lemon juices”. *Journal of Food Engineering*, v. 21, p. 473-483.

CAPANNELLI, G.; BOTINO, A.; MUNARI, S.; BALLARINO, G.; RISPOLI, G.; LISTER, D.G.; MASCHIO, G., 1992, “Ultrafiltration of fresh orange and lemon juices”. *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.* v. 25, p. 518-522.

CARTWRIGHT, P.S., 1995, “Useful application of membrane technologies in precision cleaning process”. *Cleaning Operation, Carolina do Norte: Carolina Department of Environmental and Natural Resources*, September. Disponível em <<http://www.p2pays.org/ref/02/01016.pdf>>.

CEPLAC - Comissão Executiva de Planejamento da Lavoura Cacaueira. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/maracuja.htm>> acesso em 22 de março de 2007.

CHERYAN, M.; ALVAREZ, J.R., 1995, “Food and beverage industry applications. In: Membrane Separations Technology”. *Principles and Applications*, Edited by R. D. Noble and S.A. Stern, Elsevier Science B. V.

COOLERKIWI. Disponível em <<http://coolerkiwi.vilabol.uol.com.br/revisao.htm>> acesso em 22 de março de 2007.

COSTA, S.C., 1997, *Cacto Cereus peruvianus: Características estruturais, reológicas e aplicações dos polissacarídeos*. UFPR, Curitiba/PR, 202 p. (Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioquímica da Universidade Federal do Paraná).

CUPERUS, F.P., 1998, “Membrane process in agro-food: the state-of-the-art and new opportunities”. *Separation and Purification Technology*, Elsevier Science Publisher B.V, Amsterdam, v. 14, p. 233 – 239.

DA MATTA, V.M., 1999, *Estudo da Utilização dos processos de separação por membranas para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado*. FEA – UNICAMP, 181 p. (Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Universidade Estadual de Campinas).

DAMASCENO, J.W., 2001, *Concentração de suco de acerola por osmose inversa em módulo espiral*. PEQ – UEM. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá- PR).

DE PAULA, B.; MORAES, I.V.; GOMES, F.S.; SILVA, L.F.M.; MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C., 2002, “Microfiltração de suco de maracujá”. *XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*.

DE PAULA, B.; MORAES, I.V.M.; CASTILHO, C.C.; GOMES, F.S.; MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C, 2004, “Melhoria na eficiência da clarificação de suco de maracujá pela combinação dos processos de microfiltração e enzimático”. *B. CEPPA*, v. 22, n°2, p. 311-324, jul./dez.

DE SÁ, C.D.; CAIXETA FILHO, J.V.A., 2002, “Importância do suco de frutas para o consumidor: Um estudo de caso”. *Qualidade de Vida*. USP – Centro de Estudos

Avançados em Economia Aplicada. Departamento de Economia, Administração e Sociologia, Ano 4, nº 33, fevereiro.

DUTCOSKY, S. D., 1996, *Análise sensorial de alimentos*. Editora Champagnat. Curitiba – PR, 123 p.

FERNANDES, L.M., 1999, *Clarificação do suco de acerola por processo com membrana*. PEQ – UEM, 104 p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá- PR).

FONTES, S.R.; CAMINOTO, K.B.S., 2007, “Microfiltração tangencial aplicada na clarificação do suco de açaí”, In: anais do VI Congresso Íbero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membrana, Campina Grande, Junho.

FUKOMOTO, L.R. DELAQUIS, P.; GIDARD, B., 1998, “Microfiltration and Ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification”. *Journal of Food Science*, v. 63, nº5.

GASSAYE, S.I; DAVIN, A. PEUCHOT, M.M.; AIM, B., 1991, “Intérêt des techniques à membrane dans la production de jus de fruits tropicaux (cas des jus clarifiés d’ananas): A: Evolution des flux de filtration au cours de procede” *Fruits*, 46, nº 3, p.251-258.

GEKAS, V.; HALLSTÖM, B.; TRÄGARD, G., 1985, “Food and Dairy Applications: the state of art”. *Desalination*, Elsevier Science Publisher B.V, Amsterdam, v. 53, p. 95 – 127.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L.R., 2000, “Membrane process of fruit juices and beverages: a review”. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, CRC Press LLC, v. 40, nº2, p. 91 – 157.

GOMES, E.R.S., 2006, *Concentração de suco de acerola (Malpighia spp.) por Ultrafiltração e Osmose Inversa*. PEQ - UEM. (Tese de Doutorado apresentada ao

programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá).

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R., 1996, *Processos de Separação com Membranas*, Escola Piloto em Engenharia Química, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ.

HORST, H.C.V.; HANEMAAIJER, J.H., 1990, “Cross flow microfiltration in the food industry – the state of art”. *Desalination*, Elsevier Science Publisher B.V, Amsterdam, v.77, p. 235-258.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Produção Agrícola Municipal Anual (PAM) 2003 – culturas temporárias e permanentes*. Vol 30, p. 1-93. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. Acessado em 16 de junho de 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ., 1985, *Normas analíticas. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*, v.1, 3ªed., São Paulo.

LEHNINGER, A.L., 1976, *Bioquímica*, 2ªed., v.1, Edgard Blucher, São Paulo, p.265.

MANICA, I. & OLIVEIRA JR., M.E., 2005, “Maracujá no Brasil”. In: MANICA, I.; BRANCHER, A.; SANZONOWICZ, C.; ICUMA, I.M.; AGUIAR, J.L.P.; AZEVEDO, J.A.; VASCONCELLOS, M.A.S.; JUNQUEIRA, N.T.V.(Eds.). “Maracujá-Doce”. *Tecnologia De Produção, Pós-Colheita, Mercado*. Porto Alegre, Cinco Continentes, p. 11 - 26.

MARTINELLI, S., 1998, “Fabricantes de sucos têm sede de negócios”. *Superhiper*, p. 46 – 55, Dezembro.

MONTEIRO, A.R.G., 2005, *Introdução à análise sensorial de alimentos*. Eduem, Coleção Fundamentum, n° 21, 46 p., Maringá – PR.

MULDER, M., 1991, *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 363 p.

OLIVEIRA, R.C., 2008, *Comparação entre a Centrifugação e a Microfiltração na Clarificação do Suco Tropical de Maracujá*. PEQ – UEM, 62 p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá- PR).

PAIVA, F. S., 2000, *Ultrafiltração do soro de queijo*. Uberlândia, EdUFU, 93 p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - MG).

PELEGRINE, D.H., *et al.*, 2000, “Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola)”. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.20, nº1, Campinas.

PEPPIN, S.S.L.; ELLIOT, J.A.W., 2001, “Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization”. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier Science Publisher B.V, Amsterdam, v. 92, p. 1 – 72.

PRATO, A.M., 2003, *Clarificação por Ultrafiltração da polpa integral de acerola tratada enzimaticamente – Membrana cerâmica*. PEQ – UEM, 111 p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá - PR).

PRATO, A.M., 2007, *Clarificação da polpa de acerola utilizando processos de separação com membranas visando a recuperação da fração péctica*. PEQ – UEM, 152 p. (Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá - PR).

SAKAI, C. R., 2002, *Pré-tratamento de soro de queijo para obtenção de concentrado protéico por ultrafiltração*. Uberlândia, EdUFU, 102 p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - MG).

SANTIN, M. M., 2004, *Aplicação de tratamento enzimático combinado a microfiltração na clarificação de suco de pêssego*. URI – Campos Erechim/RS. Departamento de Ciências Agrárias, 89 p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Regional Integrada - RS).

SCOTT, K.; HUGHES, R., 1996, *Industrial membrane separation technology*. London, Blackie Academic & Professional, 305 p.

SEBRAE - Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas do Paraná, 2005, *Oportunidade Sebrae/Pr. A Cultura do maracujá*. Curitiba, Sebrae/Pr, p. 5 – 14.

SILVA, T.T.; MODESTA, R.C.D.; PENHA, E.M.; MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C., 2005, “Suco de maracujá orgânico processado por microfiltração”. *Pesq. Agropec. Bras.*, v.40, p. 419-422.

STRATHMANN, H., 1981, “Membrane Separation Process”. *Journal of Membrane Science*, Elsevier Science Publisher B.V, Amsterdam, v. 9, p. 121 – 189.

SULAIMAN, M.Z.; SULAIMAN, N.M.; YIH, L.S., 1998, “Limiting permeate flux in the clarification of untreated starfruit juice by membrane ultrafiltration”. *Chemical Engineering Journal*, v.69, p. 145-148.

TRÄGARDH, G. “Characterisation methods for ultrafiltration membranes”. *Desalination*, Elsevier Science Publisher B.V, Amsterdam, v. 53, p. 25 - 35.

TRINDADE, V., *et al.*, 1996, “Emprego de diferentes substratos para a produção de pectinases em meio semi-sólido”. *Anais do V Seminário sobre Hidrólise Enzimática de Biomassas*, Maringá/PR., p. 1-6.

VAILLANT, F.; MILLAN, A.; DORNIER, M.; DECLoux, M.; REYNES, M., 1999, “Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction”. *Journal of Food Engineering*, v.42, p.215-224.

VAILLANT, F.; MILLAN, A.; DORNIER, M.; DECLoux, M.; REYNES, M., 2001, “Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit using crossflow microfiltration”. *Journal of Food Engineering*, v.48, p.83-90.

VILANI, C., 2001, *Tratamento do soro de queijo desnatado empregando a ultrafiltração e estudo da biodegradabilidade da fração permeada utilizando o processo anaeróbio*. Uberlândia, EdUFU, 127 p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - MG).

YU, Z.R.; CHIANG, B.H.; HWANG, L.S., 1986, “Retention of passion fruit juice compounds by ultrafiltration”. *Journal of Food Science*, v. 51, n.3, p. 841-844.

ANEXO I

7.1 SÓLIDOS SOLÚVEIS (°BRIX)

O método refratométrico é capaz de correlacionar os índices de refração de soluções de sacarose p.a. à 20°C. Essa correspondência entre índices de refração e porcentagem de sacarose recebe o nome de graus Brix.

O instrumento ainda deve ser ajustado para a leitura de n 1,330 ou 0% de sacarose com água a 20°C. Na prática, homogeneia-se a amostra, e coloca-se algumas gotas da amostra sob os prismas do refratômetro. A leitura refratométrica, ou o correspondente grau Brix é utilizado para expressar os sólidos solúveis.

$$\% \text{ Sólido Solúvel} = \% \text{ Sólido determinado pelo refratômetro} \times (100-b)/100 \quad (3.5)$$

onde,

b é a % Sólido insolúvel em água.

Os valores do grau Brix podem ser corrigidos em relação à quantidade de ácido cítrico contido na amostra, segundo a tabela 16.

Tabela 16: Correção para obter o valor Brix real em relação ao ácido cítrico contido na amostra.

Ácido cítrico anidro (percentagem em massa)	Adicione ao valor da leitura em graus Brix
1,0	0,20
1,2	0,24
1,4	0,28
1,6	0,32
1,8	0,36
2,0	0,39
2,2	0,43
2,4	0,47
2,6	0,51
2,8	0,54
3,0	0,58
3,2	0,62
3,4	0,66
3,6	0,70
3,8	0,74
4,0	0,78
4,2	0,81
4,4	0,85
4,6	0,89
4,8	0,93
5,0	0,97

(Fonte: Instituto Adolfo Lutz, 1985)

7.2 AÇÚCARES REDUTORES (MÉTODO DO DNS - BERKELEY)

O procedimento utilizado é uma variação do método original, modificado no Laboratório Lawrence Berkeley (Universidade da Califórnia), no que se refere à preparação de reagentes e comprimento de onda da leitura da absorvância de 540nm para 600nm. Em relação ao volume de reagente adicionado, optou-se pela metodologia atual

utilizada no laboratório Berkeley, sendo a diluição da amostra com água, após o desenvolvimento da cor, introduzida por ZANIN e MORAES (1987) e descrita por PRATO (2003).

7.2.1 Reagentes

- Tartarato de Sódio e Potássio $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ (Sal de Rochelle);
- Fenol;
- Bissulfito de Sódio;
- Hidróxido de Sódio.

7.2.2 Metodologia para a preparação de Reagente DNS-1000mL

- 1) Solução 1: Dissolver 24g de NaOH em aproximadamente 200mL de água destilada e deixar resfriar à temperatura ambiente. A dissolução pode ser feita com auxílio de um agitador magnético, e o resfriamento pode ser acelerado colocando o béquer em um banho-maria contendo água à temperatura ambiente.
- 2) Solução 2: Dissolver 8g de DNS (ácido monohidrato ou sal monossódico) em aproximadamente 500mL de água destilada. Dissolver o mais completamente possível. Pode-se usar agitador magnético.
- 3) Solução 3: Pesar 5g de fenol e dissolve-lo em aproximadamente 80mL de água. Usar banho-maria (45 a 50°C) para facilitar a dissolução do fenol.
- 4) Solução 4: Adicionar, no agitador magnético, 15mL da solução 1 na solução 3.
- 5) Solução 5: Adicionar lentamente o restante da solução 1 na solução 2 e misturar para dissolver.
- 6) Solução 6: Adicionar 200g de tartarato de sódio e potássio na solução 5 e misturar até dissolução completa e não mais observar liberação de bolhas de gás.

7) Solução 7: Adicionar 5g de sulfitoácido de sódio (NaHSO_3) ou (6,1g de sulfito de sódio Na_2SO_3) na solução de fenol (Solução 4) e misturar até dissolver.

8) Solução 8: Adicionar a solução 7 na solução 6 e misturar. Completar o volume para 1 litro de solução e misturar.

9) Filtrar a solução 8 em funil de vidro sinterizado de 100mL. Adicionar ao filtrado 5g de NaHSO_3 ou 6,1g de sulfito de sódio Na_2SO_3 e misturar bem até dissolver.

10) Guardar a solução de DNS em frasco inerte, escuro, em condições mínimas de luz até o uso. Pode-se envolver o frasco com papel alumínio. Rotular e datar.

Observação: Todas as transferências das soluções e reagentes devem ser quantitativas. Lavar o recipiente que as continha com pequenas porções de água destilada e cuidar para não ultrapassar o volume final de 1.000mL.

7.2.3 Preparação da Curva Padrão de Glicose + Frutose (1g/L)

1) A solução padrão de glicose + frutose pode ser preparada contendo 1 ou 2g de glicose + frutose/litro de solução. Pesar 0,5g de cada açúcar, dissolver em água, e deixar em repouso na geladeira por no mínimo 3 horas antes do uso. Retirar num erlenmeyer uns 100mL e deixar atingir o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente.

2) A curva padrão de glicose + frutose é preparada de acordo com a metodologia indicada na tabela 17, para as soluções de 1g/l. No caso de 2g/l, adota-se a mesma sistemática observando-se que a concentração de glicose + frutose (coluna 4) será o dobro da indicada nesta tabela.

Tabela 17: Concentração da curva padrão de Glicose + Frutose (solução 1g/l).

<i>Tubo n°</i>	<i>Volume da Solução Glicose + Frutose (ml)</i>	<i>Volume de água (ml)</i>	<i>Concentração Glicose + Frutose (mg/ml)</i>
1	0	4	0
2	0,2	3,8	0,05
3	0,4	3,6	0,1
4	0,6	3,4	0,15
5	0,8	3,2	0,2
6	1	3	0,25
7	1,2	2,8	0,3
8	1,4	2,6	0,35
9	1,6	2,4	0,4
10	1,8	2,2	0,45
11	2	2	0,5
12	2,2	1,8	0,55
13	2,4	1,6	0,6
14	2,6	1,4	0,65
15	2,8	1,2	0,7
16	3	1	0,75
17	3,2	0,8	0,8
18	3,4	0,6	0,85
19	3,6	0,4	0,9
20	3,8	0,2	0,95
21	4	0	1

3) De cada tubo (1 a 11) pipetar 0,5mL tomando o cuidado de trocar o ponteiro das pipetas cada vez que trocar de amostra. Fazer cada amostra (1 a 11) em duplicata.

4) Adicionar, com auxílio de dispensete, exatamente 2,5mL de solução de DNS (etapa 10), tampar os tubos.

- 5) Levar a estante contendo os tubos para um banho de água fervente, cuidando para que o volume de água esteja acima do volume da amostra nos tubos. Acionar o cronômetro e deixar ferver durante 10 minutos.
- 6) Retirar a estante do banho fervente e colocarem um banho com água equilibrada à temperatura ambiente. Deixar resfriar durante 3 – 5 minutos.
- 7) Adicionar, com auxílio de dispensete, exatamente 3mL de água destilada. A cor é estável durante 30 minutos.
- 8) Agitar em agitador “vortex” e ler a absorbância a 600nm, zerando o aparelho com o branco da amostra (tubo nº1). Observa-se que deve-se começar a ler as cubetas em ordem crescente de intensidade de cor e não lavar as cubetas com água, entre uma amostra e outra.
- 9) Construir um gráfico de “absorbância em função da concentração de glicose + frutose (mg/mL)”. Encontrar a equação de ajuste por regressão linear.

Observação: Sempre que utilizar um reagente novo, fazer uma nova curva padrão.

7.2.4 Determinação da Glicose + Frutose

- 1) Tomar 0,5mL da amostra que contém glicose + frutose, adicionar 2,5mL do reagente de DNS e proceder como indicado nas etapas (14) à (18).
- 2) Com o auxílio da curva padrão de glicose + frutose, determinar a quantidade de açúcares redutores, expressos como glicose + frutose presentes na amostra, não esquecendo de levar em consideração a diluição da amostra.

Observação: Sempre que se fizer uma análise de açúcares redutores, analisar três pontos da curva padrão com a solução estoque de glicose + frutose. Se os valores divergirem acima de 5% do valor original, preparar nova solução de glicose + frutose e obter uma nova curva padrão. (PRATO, 2003).

7.3 AÇÚCARES TOTAIS

Inicialmente será traçada uma curva padrão onde o padrão usado será o de glicose numa concentração de 100µg/mL. A partir disto serão feitas as seguintes diluições em triplicata:

TUBOS	1	2	3	4	5	BRANCO
<i>H₂O</i> (µL)	400	300	200	100	-	500
<i>PADRÃO</i> (µL)	100	200	300	400	500	-

A técnica utilizada será a seguinte:

- 0,5mL de cada uma das diluições, separadamente;
- 0,5mL de fenol 5%;
- 2,5mL de ácido sulfúrico PA Merck.

Depois de resfriadas as amostras em triplicata serão lidas em espectrofotômetro a 490nm das quais será tirada uma média aritmética. Serão traçadas então uma curva padrão de concentração de glucose em µg/mL versus absorbância.

Para a determinação da concentração do açúcar total nas amostras analisadas, a técnica a ser utilizada será a mesma descrita anteriormente.

7.4 ÁCIDO ASCÓRBICO OU VITAMINA C

7.4.1 Material

- Béquer de 250mL;
- Papel de filtro quantitativo;
- Frasco de erlenmeyer de 300mL;
- Pipetas de 1 e 10mL;
- Bureta de 25mL.

7.4.2 Reagentes

- Solução de ácido Sulfúrico a 20% (v/v);
- Solução de iodeto de potássio a 10% (p/v);
- Solução de amido a 1% (p/v).

7.4.3 Metodologia da preparação de Reagente

- *Solução de iodato de potássio 0,1N*: Coloque 5g de iodato de potássio na estufa a 110°C até peso constante. Pese 3,5668g para um litro de água (num balão volumétrico), sendo que 1mL de iodato 0,1N equivale a 8,806mg de ácido ascórbico.
- *Solução de iodato de potássio 0,01N*: Pipete 10mL de iodato de potássio 0,1N e dilua até 100mL, em balão volumétrico com água. (1mL de iodato 0,01N equivale a 0,8806mg de ácido ascórbico).

7.4.4 Procedimento de análise

Pese em um béquer de 250mL uma quantidade da amostra de tal forma que contenha ao redor de 5mg de vitamina C. Adicione 10mL da solução de ácido sulfúrico, a 20%. Homogeneíze. Filtre. Receba o filtrado em um erlenmeyer de 300mL, lavando o filtro com 10mL da solução de ácido sulfúrico. Adicione 1mL da solução de iodeto de potássio, 1mL da solução de amido e agite. Titule com solução de iodato de potássio até coloração azul. (Dependendo da quantidade de vitamina C contida na amostra, utilize a solução de iodato de potássio 0,1N ou 0,01N).

7.4.5 Cálculo

$$(100 \times V \times F) / P = \text{mg de vitamina C por cento (p/p)} \quad (3.6)$$

onde:

V é o volume de iodato de potássio gasto na titulação;

F é o fator de multiplicação que vale 0,8806;

P é o n° de g da amostra.

7.5 ÁCIDO GALACTURÔNICO

7.5.1 Material

- Tubos de ensaio;
- Pipetas automáticas;
- Béquer de 100mL;
- Centrífuga;
- Misturador Vortex;
- Espectrofotômetro.

7.5.2 Reagentes

- Solução de 0,0125M de Tetraborato de Sódio em Ácido Sulfúrico concentrado;
- Solução de m-hidróxidifenol de 0,15% em solução de Hidróxido de Sódio de 0,5%;
- Solução de Hidróxido de Sódio de 0,5%

7.5.3 Procedimento do Método m-hidróxidifenol de KITNER e VAN BUREN (1982) – Concentração de Ácido Galacturônico.

Devem ser pipetadas em tubo de 16x150mm, 1mL de porções convenientemente diluídas de padrões e amostras contendo de 5 a 75µg/mL de ácido urônico, e colocadas em um banho de gelo. Depois de resfriadas por alguns minutos, adicionar 6mL de H₂SO₄/solução de tetraborato em cada tubo no banho de gelo e misturar cuidadosamente usando um misturador vortex a velocidade moderada. Os tubos de ensaio devem ser então

aquecidos num banho de água a 100°C por precisamente 5 min, e imediatamente colocados num banho de gelo. Uma alíquota de 0,1ml de 0,15% m-hidróxidifenol deve então ser adicionada as amostras para desenvolver a cor. Depois da adição do m-hidróxidifenol, os tubos individuais devem ser novamente agitados no aparelho vórtex (cuidadosamente despejado em cubetas curvas arredondadas de 13x100mm). Devido ao aparecimento de uma névoa de finas bolhas de gás formadas quando o m-hidróxidifenol é adicionado, cada cubeta deve permanecer por 20min a temperatura ambiente para permitir a dissipação das bolhas (sugere-se 15min na temperatura ambiente e 5min no ultra-som). A cor se mantém por 1 hora, a leitura da absorbância deve ser feita a 520nm. Um reagente branco contendo 1mL de água destilada, 6mL da solução de H₂SO₄/solução de tetraborato e 0,1ml de 0,5% de hidróxido de sódio deverá ser usada para zerar o instrumento (PRATO, 2003).

ANEXO II

Figura 23: Variação da viscosidade em função da taxa de deformação do sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada na análise reológica realizada a 20°C, para as condições de tratamento enzimático de 0, 150 e 300 ppm, nas temperaturas de 30, 35 e 50°C num tempo de tratamento de 30 minutos.

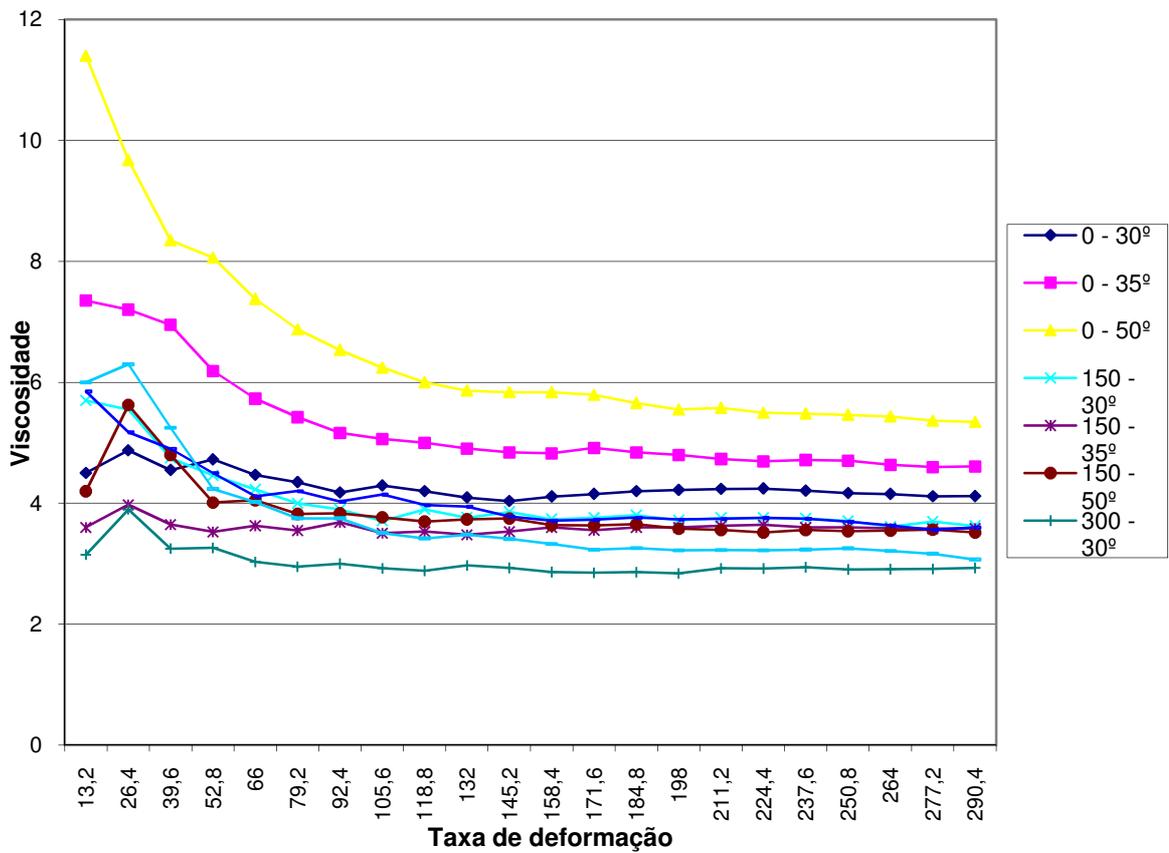


Figura 24: Variação da viscosidade em função da taxa de deformação do sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada na análise reológica realizada a 20°C, para as condições de tratamento enzimático de 0, 150 e 300 ppm, nas temperaturas de 30, 35 e 50°C num tempo de tratamento de 60 minutos.

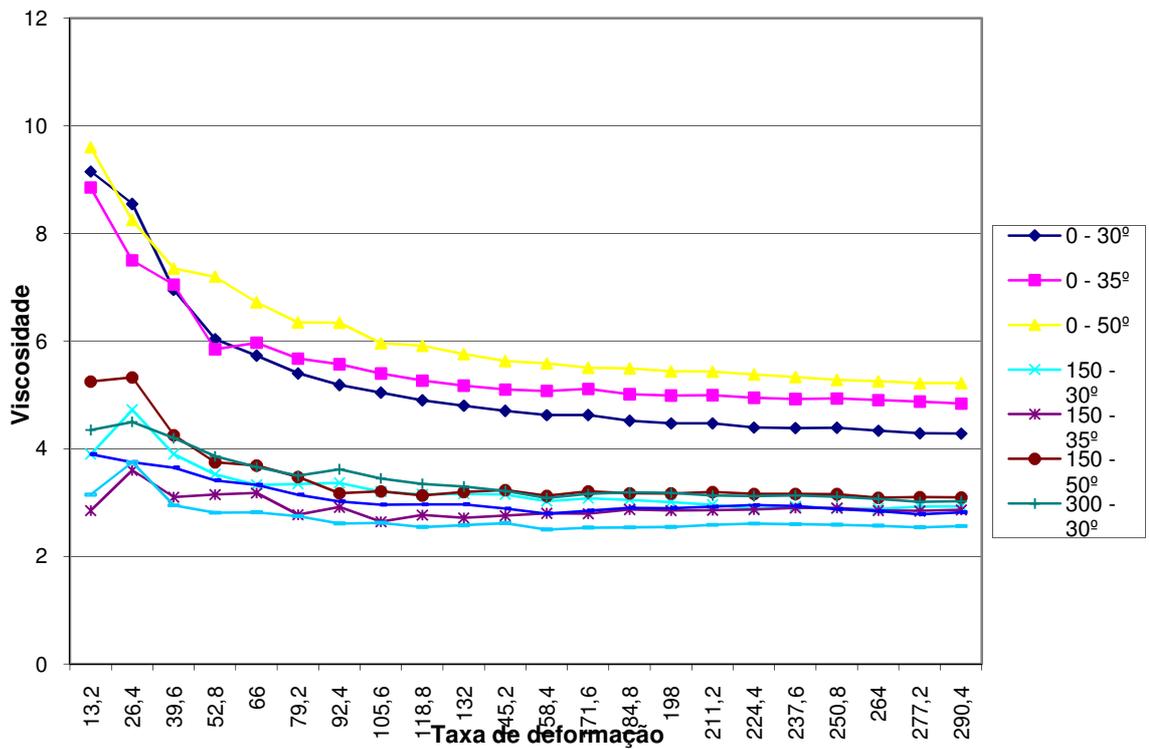
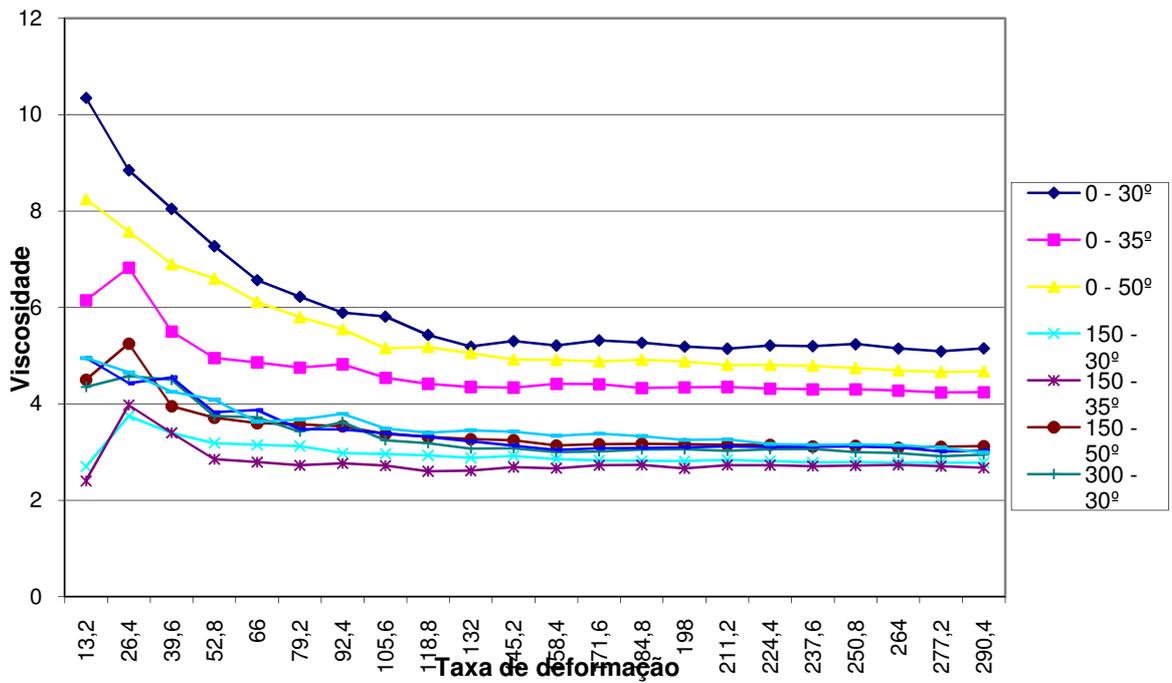


Figura 25: Variação da viscosidade em função da taxa de deformação do sobrenadante da polpa de maracujá centrifugada na análise reológica realizada a 20°C, para as condições de tratamento enzimático de 0, 150 e 300 ppm, nas temperaturas de 30, 35 e 50°C num tempo de tratamento de 75 minutos.



ANEXO III

Tabela 18: Valores críticos (q) para teste de Tukey. ($\alpha = 0,05$)

		Nº de Tratamentos (K)						
		2	3	4	5	6	7	8
Grau de Liberdade do Resíduo (GLR)	5	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58
	10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,30
	15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94
	20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77
	30	2,89	3,49	3,85	4,10	4,30	4,46	4,60
	40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52
	60	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44
	90	2,82	3,38	3,71	3,95	4,13	4,28	4,40
	120	2,80	3,36	3,68	3,92	4,10	4,24	4,36
	∞	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29