

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Ricardo Cardoso de Oliveira

**COMPARAÇÃO ENTRE CENTRIFUGAÇÃO E MICROFILTRAÇÃO NA
CLARIFICAÇÃO DO SUCO TROPICAL DE MARACUJÁ**

Maringá, 2008.

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

**COMPARAÇÃO ENTRE CENTRIFUGAÇÃO E MICROFILTRAÇÃO NA
CLARIFICAÇÃO DO SUCO TROPICAL DE MARACUJÁ**

Ricardo Cardoso de Oliveira

Eng.º Químico, UEM, 2006

Orientadores: Prof. Dr^a. Sueli T. Davantel de Barros

Prof. Marcelino Luiz Gimenes, Ph.D

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

Maringá – PR- Brasil
Fevereiro de 2008

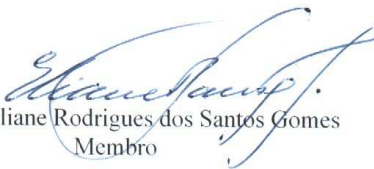
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Ricardo Cardoso de Oliveira perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 22 de fevereiro de 2008.


COMISSÃO JULGADORA


Profª Drª Sueli Teresa Davantel de Barros
Orientadora


Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Orientador


Profª Drª Eliane Rodrigues dos Santos Gomes
Membro


Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Membro


Profª Drª Tatiana Valesca Rodriguez Alicieo
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Oliveira, Ricardo Cardoso
048c Comparação entre centrifugação e microfiltração na
clarificação do suco tropical de maracujá / Ricardo
Cardoso Oliveira. -- Maringá : [s.n.], 2008.
67 f. : il. color.

Orientadora : Prof. Dr. Sueli T. Davantel de Barros,
Marcelino Luiz Gimenes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, 2008.

1. Maracujá - Centrifugação. 2. Maracujá -
Microfiltração. 3. Maracujá - Reologia. I. Universidade
Estadual de Maringá, Programa de Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química. II. Título.

CDD 21.ed.664.8

O Menestrel

Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se. E que companhia nem sempre significa segurança. Começa a aprender que beijos não são contratos e que presentes não são promessas.

Começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança.

Aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão.

Depois de um tempo você aprende que o sol queima se ficar exposto por muito tempo. E aprende que, não importa o quanto você se importe, algumas pessoas simplesmente não se importam... E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso. Aprende que falar pode aliviar dores emocionais.

Descobre que se levam anos para construir confiança e apenas segundos para destruí-la...

E que você pode fazer coisas em um instante das quais se arrependerá pelo resto da vida. Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias.

E o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você tem na vida.

E que bons amigos são a família que nos permitiram escolher.

Aprende que não temos de mudar de amigos se compreendemos que os amigos mudam...

Percebe que seu melhor amigo e você podem fazer qualquer coisa, ou nada, e terem bons momentos juntos. Descobre que as pessoas com quem você mais se importa na vida são tomadas de você muito depressa... por isso sempre devemos deixar as pessoas que amamos com palavras amorosas; pode ser a última vez que as vejamos. Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos. Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que pode ser.

Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser, e que o tempo é curto.

Aprende que não importa aonde já chegou, mas para onde está indo... mas, se você não sabe para onde está indo, qualquer caminho serve.

Aprende que, ou você controla seus atos, ou eles o controlarão... e que ser flexível não significa ser fraco, ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem, pelo menos, dois lados. Aprende que heróis são pessoas que fizeram

o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências. Aprende que paciência requer muita prática.

Descobre que algumas vezes a pessoa que você espera que o chute quando você cai é uma das poucas que o ajudam a levantar-se. Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiência que se teve e o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou. Aprende que há mais dos seus pais em você do que você supunha.

Aprende que nunca se deve dizer a uma criança que sonhos são bobagens...

Poucas coisas são tão humilhantes e seria uma tragédia se ela acreditasse nisso.

Aprende que quando está com raiva tem o direito de estar com raiva, mas isso não te dá o direito de ser cruel. Descobre que só porque alguém não o ama do jeito que você quer que ame não significa que esse alguém não o ama com tudo o que pode, pois existem pessoas que nos amam, mas simplesmente não sabem como demonstrar ou viver isso.

Aprende que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém...

Algumas vezes você tem de aprender a perdoar a si mesmo.

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado.

Aprende que não importa em quantos pedaços seu coração foi partido, o mundo não pára para que você o conserte. Aprende que o tempo não é algo que possa voltar.

Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, em vez de esperar que alguém lhe traga flores.

E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida! Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar se não fosse o medo de tentar.

William Shakespeare

"Espere o melhor, prepare-se para o pior e aproveite o que vier."

Zig Ziglar

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde que me deu e assim poder conquistar mais uma etapa em minha vida e por estar sempre me protegendo e abençoando.

A minha mãe, Maria, pelo apoio, compreensão e carinho que me incentivou a vencer mais esta etapa.

Aos meus tios, Neusa e Leonardo, Alcindo e Cilcer, pelo apoio, incentivo e ajuda nos momentos difíceis. Aos primos Marco Aurélio, Marcelo e Eliane pelo apoio e ajuda.

À professora Sueli, que desde os tempos da Iniciação Científica, pude contar com sua orientação, amizade e confiança, essenciais para execução deste e de outros trabalhos. Ia me esquecendo o quanto sou grato pelos vários momentos em que também atuou como psicóloga.

Ao professor Marcelino pela orientação e amizade, também de suma importância na execução desta dissertação.

Aos meus “funcionários” Francisco e Camila pelo empenho, apoio na execução dos testes e principalmente pela amizade. Obrigado pelas inúmeras sextas-feiras, sábados, domingos e feriados que vocês abriram mão para ficar comigo no “cheiroso” LPS II. Vocês sabem o quanto este trabalho tem a colaboração de vocês.

Aos amigos do curso de mestrado: Gracille, Márcio, Flávia e Marlon meu muito obrigado pelo apoio, ajuda, momentos de piadas e principalmente pela amizade.

Ao amigo Eduardo Bajo pela amizade e apoio.

Aos meus amigos de trabalho (Paulo, Vildi, Micheli e Cláudia) obrigado pelo incentivo e amizade. E a todos que de alguma maneira me incentivou e/ou contribuiu para realização deste trabalho, meu muito obrigado.

COMPARAÇÃO ENTRE A CENTRIFUGAÇÃO E MICROFILTRAÇÃO NA CLARIFICAÇÃO DO SUCO TROPICAL DE MARACUJÁ

AUTOR: RICARDO CARDOSO DE OLIVEIRA

**ORIENTADORES: SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS
MARCELINO LUIZ GIMENES**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP 87020-900;
Maringá – PR, defendida em 22 de Fevereiro de 2008.

RESUMO

As frutas de maracujá são de valor não tanto pelas características nutricionais como pelo seu sabor particular intenso e sua alta acidez, constituindo uma base forte interessante para fabricação de bebidas de sucos de frutas. Além disso, as espécies principais são boas fontes de vitamina A e niacina. Seu sabor, embora excelente, tende a ser superconcentrado. A microfiltração é um processo viável, pois permite que a clarificação e o refinamento ocorram numa só etapa, reduzindo assim o tempo de processamento, permitindo economia no processo, além de produzir um suco de qualidade superior. Porém, este processo apresenta problemas com relação ao declínio de fluxo de permeado em função do tempo de processamento, estando este declínio associado os fenômenos de *fouling*.

No sentido de desenvolver uma alternativa do processo de clarificação do suco tropical de maracujá, estudou-se neste trabalho a comparação da microfiltração e a centrifugação na clarificação do mesmo. A influência das condições operacionais, queda de pressão transmembrana e concentração enzimática foram estudadas no processo de clarificação por microfiltração.

Neste trabalho foi microfiltrado suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 100 e 200 ppm. Foram usadas duas membranas cerâmicas, 0,3 μm e 0,8 μm em duas quedas de pressão transmembrana (1,0 e 3,0 bar). O suco microfiltrado foi comprado com o suco centrifugado a 3500 rpm durante meia hora. A melhor condição de microfiltração

foi escolhida tendo por base o melhor fluxo de permeado o qual aliasse a melhor qualidade físico-química.

A condição de microfiltração que resultou num suco de boa qualidade foi com a membrana de 0,3 μm operada a 1,0 bar com 100 ppm de enzima. Nesta condição, obteve-se fluxo de permeado igual $56 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e 100% na redução de sólidos em suspensão e 97 % na redução da turbidez. Pode-se constatar ainda que a diminuição no fluxo de permeado é devido ao *fouling*.

A variação da queda de pressão transmembrana e da concentração enzimática não causou variação significativa no pH e densidade. Já para os sólidos solúveis, sólidos totais, açúcar redutor e açúcar total observam-se reduções, sendo que algumas superiores a 10 %.

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. Os demais parâmetros analisados tiveram comportamentos similares aos obtidos pelo processo microfiltrado.

**COMPARATION BETWEEN MICROFILTRATION AND CENTRIFUGATION
ON CLARIFICATION OF TROPICAL PASSION FRUIT JUICE**

AUTHOR: RICARDO CARDOSO DE OLIVEIRA

**SUPERVISORS: SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS
MARCELINO LUIZ GIMENES**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790 Bl E46 – 09; ZIP CODE 87020-900 – Maringá PR, Brazil, presented on February 22, 2008.

ABSTRACT

The value of passion fruits is not only because the nutritional characteristics, but also for its intense particular flavor and its high acidity, which make it an interesting strong base for fruit juice drink manufacture. Moreover, the main species are good sources of vitamin A and the niacine. Its flavor in spite of being so excellent tends to be superintend. The microfiltration is a feasible process that allows the clarification and the refinement occur in single step, thus reducing the time and cost the process and producing a juice of superior quality. However, this process presents problems with regard to the decline of flow of permeated in function of the processing time, being this decline associated to phenomena of fouling.

Seeking for an alternative to the process of clarification of the tropical juice of passion fruit, it was studied and compared in this work the microfiltration and the centrifugation of the tropical juice of passion fruit. The influence of the operational conditions, transmembrana pressure and enzymatic concentration, had been studied in the process of clarification using the microfiltration.

The tropical passion fruit juice were treated with 100 and 200 ppm of enzyme and then microfiltered. Two ceramic membranes having 0.3 and 0.8 μm pore size were tested

in these microfiltration using 1.0 and 3.0 bar transmembrane pressures. The quality of microfiltered juice was compared to that of a juice centrifuged during half hour at 3500 rpm. The best condition of microfiltration was chosen based on higher permeated flow and best physical-chemical quality.

The microfiltration condition that resulted in a juice of good quality was with the membrane of 0.3 μm pore size operated the 1.0 bar. This condition was obtained with a juice previously treated with 100 ppm of enzyme. Under these conditions it was achieved the permeate flow of $56 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and 100% removal of solid in suspension and 97% reduction of turbidity in the permeate. In addition it was observed a decline of permeate flux due to the fouling.

The variation of the transmembrana pressure and the enzymatic concentration did not cause significant variation in pH and density, but reductions were observed in the content of soluble solids, total solids and both total and reduced sugars, being some of theses reductions above 10%.

The centrifugation process reduced more than 97% of the turbidity and of the content of suspended solids, for both the enzymatic treatments. The others parameters evaluated in the centrifuged juice showed a similar behavior as those observed for the microfiltered juice.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 - Maracujá.....	2
2.1.1 – O mercado brasileiro e a produção do maracujá	2
2.1.2 - Características Químicas do Maracujá.....	3
2.1.3- Os Compostos Responsáveis pelo Aroma do Maracujá	5
2.1.4 – Suco Tropical de Maracujá.....	6
2.2 - Clarificação do suco de frutas	7
2.3 - Os Processos de Separação por Membranas	7
2.3.1 – A Microfiltração com escoamento tangencial.....	12
2.3.2 - O <i>Fouling</i> e a Polarização de Concentração nos Processos de Separação por Membranas	13
2.4- Os processos de clarificação de sucos de frutas por processos com membranas.....	18
2.5- A centrifugação	20
2.6- Comportamento Reológico	21
3- MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1- Matéria Prima.....	24
3.2- Pré Tratamento	25
3.3- Unidade de Microfiltração e Membranas.....	25
3.4- Unidade de centrifugação.....	26
3.5- Delineamento dos Ensaio Experimentais de Clarificação do Suco Tropical de Maracujá.....	26
3.5.1- Procedimento Experimental	27
3.6- Análises Realizadas nas Amostras	28
3.6.1- pH.....	28
3.6.2- Brix (Sólidos Solúveis)	28
3.6.3- Açúcares Redutores.....	29
3.6.4- Teor de polpa.....	29
3.6.8- Densidade	29
3.6.9- Viscosidade	29
3.7- Modelo matemático para o cálculo das resistências.....	30
3.8- Limpeza das membranas	32
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1- Tratamento enzimático.....	33
4.2- Estudo Reológico	36
4.3- Influência da queda de pressão transmembrana e do diâmetro de poro sobre o fluxo de permeado.....	46
4.4- Características Físico-Químicas do Suco Tropical de Maracujá Clarificado por Microfiltração	50
4.5- Características Físico-Químicas do Suco Tropical de Maracujá Clarificado por Centrifugação.....	55
4.6- Estudos das Resistências	57
5- CONCLUSÕES.....	62
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 2.1: Composição química do suco de maracujá-amarelo (*P. edulis f. flavicarpa*).
- Tabela 2.2: Características das principais substâncias responsáveis pelo aroma do maracujá.
- Tabela 2.3: Comparação entre configurações de membranas.
- Tabela 2.4: Resumo da influência de tamanhos das partículas/poros na microfiltração encontrada por TARLETON e WAKEMAN (1993), citado em PRATO (2003).
- Tabela 3.1: Delineamento experimental para os testes de clarificação usando fatorial simples.
- Tabela 3.2: Condições operacionais utilizadas no processo de clarificação por microfiltração do suco tropical de maracujá.
- Tabela 4.1: Comparação das características físico-químicas antes e após o tratamento enzimático.
- Tabela 4.2: Características reológicas do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 100 ppm em diversas temperaturas.
- Tabela 4.3: Características reológicas do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 200 ppm em diversas temperaturas.
- Tabela 4.4: Valores numéricos das constantes **A** e **B** da equação 4.
- Tabela 4.5: Fluxo de permeado com água desionizada em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
- Tabela 4.6: Fluxos estabilizados do suco tropical de maracujá na membrana de 0,3 μm .
- Tabela 4.7: Fluxos estabilizados do suco tropical de maracujá na membrana de 0,8 μm .
- Tabela 4.8: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,3 μm , a 35°C, 1,0 bar e 100 ppm de concentração enzimática.
- Tabela 4.9: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,3 μm , a 35°C, 3,0 bar e 100 ppm de concentração enzimática.
- Tabela 4.10: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,3 μm , a 35°C, 1,0 bar e 200 ppm de concentração enzimática.
- Tabela 4.11: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,3 μm , a 35°C, 3,0 bar e 200 ppm de concentração enzimática.

Tabela 4.12: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,8 μm , a 35°C, 1,0 bar e 100 ppm de concentração enzimática.

Tabela 4.13: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,8 μm , a 35°C, 3,0 bar e 100 ppm de concentração enzimática.

Tabela 4.14: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,8 μm , a 35°C, 1,0 bar e 200 ppm de concentração enzimática.

Tabela 4.15: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,8 μm , a 35°C, 3,0 bar e 200 ppm de concentração enzimática.

Tabela 4.16: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 100 ppm e centrifugado.

Tabela 4.17: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 200 ppm e centrifugado.

Tabela 4.18: Resistência total, da membrana, do fouling e de concentração de polarização para o suco tropical de maracujá tratado com 100 ppm de enzima.

Tabela 4.19: Resistência total, da membrana, do fouling e de concentração de polarização para o suco tropical de maracujá tratado com 200 ppm de enzima.

Tabela 4.20: Contribuição (%) da resistência da membrana, de fouling e de concentração de polarização.

Tabela 4.21: Comparação em (%R) das análises físico-químicas do suco tropical de maracujá, pré-tratado com 100 ppm de enzima, em diferentes condições de clarificação

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Zoneamento da cultura do maracujá no Estado do Paraná (IAPAR – 2007)

Figura 2.2: Esquema da separação com membranas (HABERT *et al.*, 1996).

Figura 2.3: Comparação entre a filtração convencional e a filtração tangencial ou em fluxo cruzado (HABERT *et al.* 1996).

Figura 2.4: Diminuição do fluxo de permeado com o tempo devido à formação de polarização de concentração e *fouling* durante processo de separação por membranas. (HABERT *et al.*, 1996).

Figura 2.5: Mecanismos de *fouling* na membrana: (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio parcial de poros; (c) torta de filtração; (d) bloqueio interno de poros. (FIELD *et al.*, 1995, citado em PRATO, 2003).

Figura 3.1: Diagrama de blocos da metodologia utilizado na execução dos ensaios de microfiltração e centrifugação para clarificação do suco tropical de maracujá.

Figura 3.2: Unidade de micro/ultrafiltração usada nos testes de clarificação

Figura 3.3: Os vários tipos de bloqueio de poros que diminuem o fluxo de permeado numa membrana (MULDER, 1991).

Figura 4.1: Reograma do suco tropical a 100 ppm a: (a) 20°C, (b)25°C, (c)30°C, (d)35°C (e)40°C.

Figura 4.2: Reograma do suco tropical a 200 ppm a: (a) 20°C, (b)25°C, (c)30°C, (d)35°C (e)40°C.

Figura 4.3: Comportamento reológico do suco tropical de maracujá tratado a 100 ppm nas temperaturas de: (a) 20°C, (b)25°C, (c)30°C, (d)35°C (e)40°C.

Figura 4.4: Comportamento reológico do suco tropical de maracujá tratado a 200 ppm nas temperaturas de: (a) 20°C, (b)25°C, (c)30°C, (d)35°C (e)40°C.

Figura 4.5 - Ajuste dos parâmetros **A** e **B** da equação 4 para o suco tropical de maracujá alimentado e tratado enzimaticamente a 100 ppm

Figura 4.6 - Ajuste dos parâmetros **A** e **B** da equação 4 para o suco tropical de maracujá alimentado e tratado enzimaticamente a 200 ppm.

1- INTRODUÇÃO

Um amplo uso do maracujá é feito por processamento comercial. Sucos são preparados como suco integral concentrado, ao natural ou congelado. Frequentemente, o suco é utilizado para saborear misturas de outros sucos de frutas. Bebidas carbonatadas têm sido preparadas de suco de maracujá (MEDINA *et al.* 1980). A produção e comercialização mundial de frutas encontram-se em uma fase de grande expansão, em função dos progressos tecnológicos atingidos em nível de produção e pós-colheita. Somam-se a estes fatores as mudanças no comportamento e hábitos alimentares da população (CLEPAC, 2007).

Atualmente devido às exigências do mercado, a microfiltração está sendo empregado na produção de sucos clarificados de acerola, abacaxi, laranja, tangerina, limão, kiwi, dentre outros.

Na microfiltração a solução pressurizada flui sobre uma membrana microporosa seletiva, permeável ao solvente e a solutos de massas molares relativamente baixas, mas impermeáveis a moléculas grandes. A clarificação de sucos de frutas permite a retirada de materiais coloidais que provocam a turbidez e levam a formação de gel quando concentrados.

Um dos fatores limitantes ao uso da microfiltração em muitas aplicações com membranas é o *fouling*, que é uma alteração irreversível na membrana causada por interações físicas e químicas específicas entre a membrana e os vários componentes presentes na corrente de processamento. O *fouling* da membrana manifesta-se como um decaimento no fluxo de permeado e uma alteração na seletividade da membrana. Essas mudanças continuam frequentemente ao longo do processo e finalmente necessitam de limpeza ou substituição da membrana

O objetivo do presente trabalho foi o de comparar o processo de microfiltração com a centrifugação, na clarificação do suco tropical de maracujá, para posterior utilização do permeado para extração dos aromas por pervaporação.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Maracujá

O clima quente e úmido dos trópicos fez crescer uma planta tão exótica quanto a terra descoberta pelos portugueses. O maracujá era bem conhecido dos índios das Américas e apreciado também. Para os brasileiros é maracujá, mas os europeus deram outro nome a essa planta. Na Europa, ela foi batizada de Fruta da Paixão. Mas se engana quem pensa que isso tem a ver com aqueles sonhos de amor tropical. Trata-se da Paixão de Cristo.

O maracujazeiro é originário da América Tropical, com mais de 150 espécies de *Passifloraceas* utilizadas para consumo humano. Apesar do elevado número de espécies que formam o gênero *Passiflora*, apenas algumas são realmente de importância econômica por causa da qualidade de seus frutos ou da sua adaptabilidade como trepadeiras ornamentais, ou ainda, pelas suas propriedades medicinais. (MEDINA *et al.* 1980).

2.1.1 – O mercado brasileiro e a produção do maracujá

As espécies mais cultivadas no Brasil e no mundo são o maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*), maracujá-roxo (*Passiflora edulis*) e o maracujá-doce (*Passiflora alata*). O maracujá-amarelo é o mais cultivado no mundo, responsável por mais de 95% da produção do Brasil e sendo utilizado principalmente no preparo de sucos. O maracujá-doce é destinado para o mercado de fruta fresca, devido a sua baixa acidez. O Brasil é o maior produtor mundial com produção de 330 mil toneladas e área de aproximadamente 33 mil hectares. 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 (CEPLAC, 2007).

Na Figura 2.1 é apresentado o zoneamento da cultura do maracujá no Estado do Paraná, segundo o IAPAR (2007). De acordo a CEAGESP (1997), 87% da produção nacional de maracujá amarelo é do Estado de São Paulo, 4,6% da Bahia, 3,5% do Pará, 1,5% do Espírito Santo, 1,3% do Paraná e os restantes 2,1% de outros Estados. Dentre a produção paranaense o município de Corumbataí é responsável por 51%.

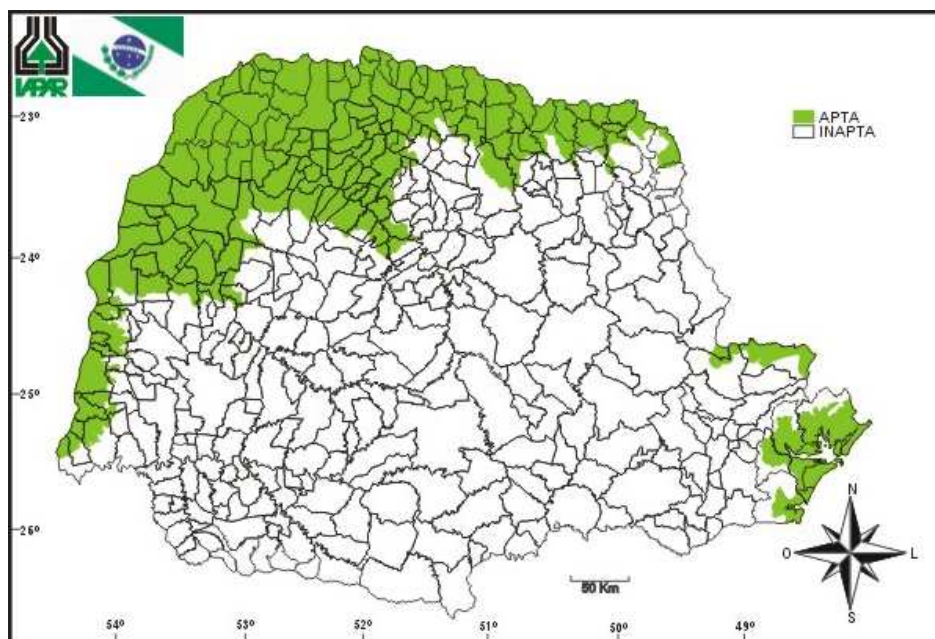


Figura 2.1: Zoneamento da cultura do maracujá no Estado do Paraná (IAPAR – 2007)

As frutas de maracujá são de valor não tanto pelas características nutricionais como pelo seu sabor particular intenso e sua alta acidez, constituindo uma base forte interessante para fabricação de bebidas de sucos de frutas. Além disso, as espécies principais são boas fontes de vitamina A e niacina. Seu sabor, embora excelente, tende a ser superconcentrado. (MEDINA *et al.* 1980).

Um amplo uso do maracujá é feito por processamento comercial. Sucos são preparados como suco integral concentrado, ao natural ou congelado. Frequentemente, o suco é utilizado para saborear misturas de outros sucos de frutas. Bebidas carbonatadas têm sido preparadas de suco de maracujá (MEDINA *et al.*, 1980)

Da extração do suco restam como subprodutos, as cascas (50% do peso total) e sementes (cerca de 13%). As cascas desidratadas dão boa ração animal e as sementes contêm cerca de 10% de proteína e 20% de um óleo comestível, comparável ao óleo de algodão quanto ao valor alimentar e a digestibilidade (MEDINA *et al.*, 1980).

2.1.2 - Características químicas do maracujá

A composição do maracujá pode variar em função de vários fatores, tais como: espécie, época de colheita, tamanho do fruto, estágio de maturação, estágio de desenvolvimento, fertilidade do solo, manuseio de pós-colheita, etc.

Na Tabela 2.1 pode-se observar a composição química dos sucos de maracujá-amarelo em análises realizadas no Havaí e na Índia.

Tabela 2.1: Composição química do suco de maracujá-amarelo (*P. edulis f. flavicarpa*)

<i>Composição do suco</i>	<i>Havaí</i>	<i>Índia</i>
Umidade (%)	84,94	81,5
Sólidos totais (%)	15,06	18,5
Sólidos solúveis (%)	-----	14,5
Proteínas (%)	0,67	-----
Matérias graxas (%)	0,18	-----
Açúcares totais (%)	-----	6,7
Açúcares redutores (%)	-----	1,6
Fibra (%)	0,17	-----
Cinzas (%)	0,49	-----
pH	-----	2,82
Acidez (%)	-----	6,0
Calorias (kcal)	53	-----
Carboidratos totais (%)	13,72	-----
Cálcio mg/100g	3,8	-----
Fósforo mg/100g	24,6	-----
Ferro mg/100g	0,36	-----
Vitamina A (microgramas/100g)	2410	-----
Tiamina mg/100g	Traços	-----
Riboflavina mg/100g	0,101	-----
Niacina mg/100g	2,24	-----
Ácido ascórbico mg/100g	20	12,6

Fonte: MEDINA *et al.* 1980.

O maracujá é considerado uma boa fonte de beta-caroteno, sendo este responsável pela coloração amarelada. Os açúcares redutores são em grande parte constituídos por glicose e frutose. O principal ácido do maracujá é o ácido cítrico que constitui 93 a 96% de acidez total, sendo o ácido málico responsável por 4 a 7% (MEDINA *et al.* 1980). O maracujá é uma fruta de alto valor nutritivo. Rico em vitamina C e vitaminas do Complexo B (B2 e B5), contém também quantidades razoáveis de sais minerais com ferro, cálcio e fósforo (VITAMINASECIA, 2007).

A vitamina C é importantíssima ao organismo, porque dá resistência aos vasos sanguíneos, evita a fragilidade dos ossos e má formação dos dentes, age contra infecções e ajuda a cicatrizar os ferimentos. As vitaminas do Complexo B têm por função evitar problemas de pele, do aparelho digestivo e do sistema nervoso, além de serem essenciais ao crescimento e evitarem a queda dos cabelos. Cálcio e fósforo são os minerais que participam da formação de ossos e dentes, constituição muscular e transmissão normal dos

impulsos nervosos. Já o ferro contribui para a boa formação do sangue. (VITAMINASECIA, 2007)

2.1.3- Os Compostos Responsáveis pelo Aroma do Maracujá

Os aromas são formados por substâncias químicas como ésteres, ácidos, cetonas, aldeídos, álcoois e terpenos utilizados em quantidades mínimas, que não se relacionam com o valor nutricional do alimento. Por ser neutro em relação à base, tecnicamente, um aroma pode ser aplicado tanto no amaciante de roupas como no iogurte (FOLHA DE SÃO PAULO ON LINE, 2004)

A maioria dos aromas consumidos hoje é "idêntica ao natural". A diferença entre um idêntico e um autêntico está no método de obtenção dessas moléculas. Enquanto nos aromas naturais elas são obtidas a partir de produtos de origem animal ou vegetal, por processos físicos, os demais são criados por reações químicas de síntese em laboratórios. Quando essa síntese dá origem a moléculas que não existem na natureza, os aromas são considerados artificiais. Obtidos pela fermentação de fungos, são considerados naturais. Hoje, há mais de 6.000 moléculas aromáticas conhecidas. O diferencial de cada empresa está na tecnologia utilizada nos processos e naquelas poucas moléculas que a concorrência desconhece. Cada empresa tem o seu próprio banco de dados de aromas (FOLHA DE SÃO PAULO ON LINE, 2004).

Segundo VENTURI FILHO (2005) cerca de 300 compostos voláteis já foram identificados em diferentes extratos de maracujá, mas os principais componentes que contribuem para o aroma global desta fruta são o 3-hidroxi-2-butanona, o butirato de etila, o 2-heptanol hexanoato de etila, o linalol, o acetato isoamílico, o (Z)-3-hexenil hexanoato, destacando-se o linalol (caracterizado pela sua contribuição aos aromas floral, citrus e limão) e o alfa-terpineol (aroma floral e lilás). Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas características de algumas substâncias responsáveis pelo aroma do maracujá.

Tabela 2.2: Características das principais substâncias responsáveis pelo aroma do maracujá.

Substância	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Composição	Densidade
butirato de etila	$C_6H_{12}O_2$	116,158	C(62,04%), H(10,41%), O(27,55%)	0,886 g/cm ³
3-hidroxi-2-butanona	$C_4H_8O_2$	88,105	C(54,53%), H(9,15%), O(36,32%)	0,983 g/cm ³
alfa-terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154,249	C(77,87%), H(11,76%), O(10,37%)	0,937 g/cm ³
hexanol	$C_6H_{14}O$	102,175	C(70,53%), H(13,81%), O(15,66%)	0,816 g/cm ³
linanol	$C_{10}H_{18}O$	154,249	C(77,87%), H(11,76%), O(10,37%)	0,858 g/cm ³
(Z)-3-hexenil hexanoato	$C_{12}H_{22}O_2$	198,302	C(72,68%), H(11,18%), O(16,14%)	0,886 g/cm ³

2.1.4 – Suco tropical de maracujá

VENTURINI FILHO (2005) afirma que suco de fruta é o líquido límpido ou turvo extraído da fruta, através de um processo tecnológico adequado, não fermentado, de cor, odor e sabor característicos, submetido a tratamento, que assegure a sua apresentação e conservação até o momento do consumo. Segundo este mesmo autor os sucos de frutas são obtidos de frutas frescas, maduras e lavadas. Não devem conter fragmentos das partes não comestíveis, nem substâncias estranhas à sua composição normal. Os sucos devem conservar as características de sabor, aroma e valor nutritivo das frutas originais.

O suco de maracujá, de acordo com VENTURINI FILHO (2005), é a bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível do maracujá, por meio de um

processo tecnológico adequado. O suco deve apresentar coloração variando entre o amarelo e o laranja, sabor próprio e ácido, aroma próprio. Deve apresentar um mínimo de 11° Brix (a 20°C), acidez total mínima (expressa em ácido cítrico) de 2,50 g/100g e no máximo 18,0 g/100g de açúcares totais naturais do maracujá.

O suco tropical é o produto obtido pela dissolução, em água potável, da polpa de fruta de origem tropical. Trata-se de uma bebida não fermentada, com a cor, com o aroma, e com o sabor característico da fruta que foi submetido a tratamento que assegure sua conservação e apresentação até o momento do consumo. O suco tropical de maracujá já deve apresentar cor variando entre amarelo e laranja, sabor e aromas próprios. O suco tropical de maracujá adoçado deve conter, no mínimo, 12 g de polpa de maracujá por 100 gramas de produto e apresentar, no mínimo 11,0° Brix (a 20°), acidez total mínima (expressa em ácido cítrico) 0,27 g/100g e concentração mínima de açúcares totais de 8,0 g/100g. O suco de maracujá não adoçado deve conter, no mínimo 50 g de polpa de maracujá por 100g de produto e apresentar valores mínimos de 6,0° Brix (a 20°C) e acidez total (expressa em ácido cítrico) de 1,25 g/100g, além de uma concentração de açúcares totais de, no máximo, 9,0 g/100g (VENTURINI FILHO, 2005).

2.2 - Clarificação do suco de frutas

PETRUS (1997) afirmou que a clarificação de sucos pode se dar por meio dos seguintes processos ou uma associação entre eles, para se obter melhores resultados:

- Processos Físicos: decantação, centrifugação e filtração;
- Processos Bioquímicos: utilização de enzimas como pectinases, amilases, celulasas e arabanases;
- Processos Químicos: agentes de refinamento como PVPP (polivinilpolipirrolidona), terra diatomácea e gelatina.

VENTURINI FILHO (2005) diz que a técnica convencional de clarificação do suco de maracujá é a centrifugação. Esta etapa tem por objetivo reduzir os teores de fibras, pectina e amido.

2.3 - Os Processos de separação por membranas

Os diversos processos industriais produzem uma variedade de produtos químicos e outros componentes que precisam ser separados, concentrados e purificados. Nos últimos

anos tem se observado a introdução de técnicas de separação baseadas num único e simples conceito, uma membrana como complemento ou substituto de técnicas como destilação, adsorção, extração, cristalização, etc (SCOTT E HUGHES, 1996).

Uma membrana é uma fase permeável ou semipermeável, frequentemente fina, a qual restringe a passagem de certas espécies. Esta fase é essencialmente uma barreira entre a corrente de alimentação e a corrente de produtos. Esta barreira ou membrana controla a razão relativa de transporte de várias espécies através dela mesma. Assim, ao final dos processos de separação ter-se-á um produto reduzido em determinado componente (potencial baixo) e outro produto concentrado nesse componente (potencial elevado), como ilustrado na Figura 2.2 (SCOTT e HUGHES, 1996). Portanto, com a utilização de membranas é possível isolar, purificar e fracionar substâncias de misturas complexas com base no tamanho molecular e outros componentes da mistura (HABERT *et al.*, 1996).

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De modo geral podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema é que vão definir tratar-se de uma membrana densa ou porosa. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua estrutura

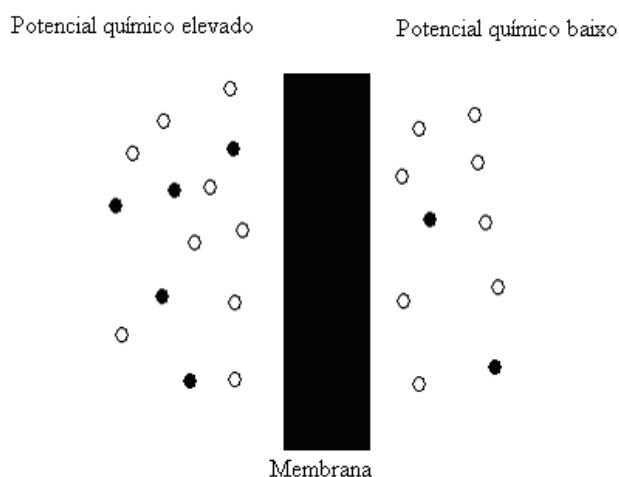


Figura 2.2: Esquema da separação com membranas (HABERT *et al.*, 1996).

Os processos de separação por membranas estão emergindo com um mercado promissor, pois, segundo HUMPHREY e KELLER II 1997, os processos com membranas apresentam os seguintes pontos positivos:

- As membranas podem separar desde a escala molecular até partículas grandes (colóides);
- Os processos com membranas geralmente não requerem mudança de fase para realizar a separação;
- Os processos com membranas apresentam simplicidade de operação;
- As membranas, em muitos casos, podem ter uma seletividade alta a alguns componentes que serão separados;
- Devido a grande variedade de polímeros e substâncias orgânicas, estes podem ser usados para a confecção das membranas.

Com essas vantagens, contudo, os processos com membranas trazem consigo alguns pontos negativos os quais limitam seu uso como uma escolha viável para muitas separações. De acordo com HUMPHREY e KELLER II 1997, os pontos negativos são:

- Os processos com membranas raramente produzem dois produtos puros; uma das duas correntes é quase sempre contaminada com componentes da segunda;
- Os processos com membranas não podem ser facilmente comparados com destilação e extração com solvente, e a maior parte dos processos com membranas tem apenas um ou algumas vezes dois ou três estágios. Isso significa que as membranas usadas para separação têm a maioria das vezes alta seletividade;
- As membranas podem ter incompatibilidade química com a solução do processo;
- Os módulos das membranas freqüentemente não podem operar muito abaixo da temperatura ambiente do laboratório;
- Os processos com membranas podem ser sobrecarregados com muitos problemas de “*fouling*” da membrana.

O desempenho de uma membrana é definido em termos de dois fatores simples, o fluxo e a seletividade, definidos como:

- Fluxo ou taxa de permeação: taxa volumétrica (mássica ou molar) de um fluído passando através da membrana por unidade de área da membrana por unidade de tempo.
- Seletividade (para solutos e particulados em líquidos e gases): a retenção é a fração de solutos na alimentação retidos pela membrana.
- Seletividade (para misturas miscíveis de líquidos e gases): o fator de separação é a razão de concentração no permeado dividido por aquela na alimentação para dois componentes. (SCOTT E HUGHES, 1996).

Os processos de separação por membranas podem ser divididos de acordo com as características da membrana e com o tipo de força motriz utilizada. Os principais processos utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou gradiente de potencial elétrico entre os dois lados da membrana. Como tais processos são, na sua quase totalidade, atérmicos, o gradiente de potencial químico é expresso em termos de gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial.

Os módulos para separação por membranas utilizadas comercialmente podem apresentar, basicamente, quatro configurações: placas, tubular, espiral e fibras ocas (capilares). As diversas configurações contêm dispositivos que dão suporte às membranas. Cada tipo tem vantagens e desvantagens com relação ao desempenho, custo de investimentos e operação, volume morto e consumo de energia. A seleção apropriada de membrana pode ser feita analisando a concentração e o tipo de extrato, pressão e faixas de temperatura de separação, estabilidade química das membranas e requerimento de saneamento (PINTO, 2004).

Na Tabela 2.3 encontra-se uma comparação das características para processos com configurações de membranas de fluxo tangencial.

Tabela 2.3: Comparação entre configurações de membranas

Característica	Espiral ^(a)	Espiral ^(b)	Fibra Oca	Tubular	Quadro e Placas
Custo	Baixo	Baixo Médio	Baixo	Alto	Alto
Densidade do empacotamento	Alta	Moderada	UF – alta OR-muito alta	Baixa	Moderada
Capacidade de Pressão	Alta	Alta	UF-baixa OR-alta	UF-baixa OR-média	Alta
Membranas (escolha)	Várias	Várias	Poucas	Poucas	Várias
Resistência ao entupimento	Regular	Boa	UF - boa OR - fraca	Muito boa	Regular
Limpeza	Regular	Boa	UF - boa	Boa	Regular

Fonte: HODEMBERG, 1991. UF = ultrafiltração; OR = osmose reversa;
(a) Membranas tradicionais, (b) Modificada segundo HODEMBERG, 1991.

Os materiais utilizados na construção das membranas podem ser divididos em dois grandes grupos: os poliméricos e os não-poliméricos.

Os polímeros são, na sua maioria, orgânicos, e as membranas poliméricas são as mais utilizadas em processos comerciais. Tal fato se justifica pelo custo reduzido em relação às membranas de outros materiais inorgânicos, além do grande número de polímeros existentes, o que proporciona a utilização deste tipo de membrana em uma grande quantidade de processos. (HABERT *et al.*, 1996). Os perfluoropolímeros, borrachas de silicone, policarbonatos e polissulfonas são proeminentes (PRATO, 2003).

Entre os materiais não-poliméricos, alguns tipos se destacam como a cerâmica, o carbono, óxidos metálicos e metais. As membranas inorgânicas são, geralmente, mais caras que as poliméricas, no entanto, apresentam maior vida útil e permitem limpeza mais eficiente (HABERT *et al.*, 1997).

As membranas cerâmicas permitem operar a temperaturas mais elevadas e em meios quimicamente mais agressivos. Apresentam alta resistência térmica e química e baixa plasticidade (são duras e quebradiças) (HABERT *et al.*, 1996). Uma de suas maiores vantagens é serem quimicamente inerte, apresentando resistência a solventes orgânicos e características únicas de superfície. Além disso, são resistentes ao ataque biológico e a esterilização a vapor, por isso é menos sujeita a contaminação por bactérias. Tal aspecto é altamente atrativo para as indústrias alimentícias, farmacêuticas e biotecnológicas.

A filtração, nos processos de separação por membranas pode acontecer de duas maneiras: a filtração tangencial e a filtração frontal (convencional).

Na filtração tangencial a mistura é alimentada paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. A grande vantagem deste tipo de operação é o arraste do material que poderia se acumular na superfície da membrana, evitando seu entupimento e aumentando seu tempo de uso. Seu uso é indicado quando a mistura a ser separada contém grande quantidade de material sólido ou material suspenso.

Na filtração frontal o fluido é alimentado perpendicularmente à membrana; o permeado passa através dela e o soluto ou materiais em suspensão ficam retidos na superfície da membrana, provocando a formação de uma torta de filtração, diminuindo o fluxo de permeado. Na Figura 2.3 é mostrada uma comparação entre a filtração frontal e a tangencial.

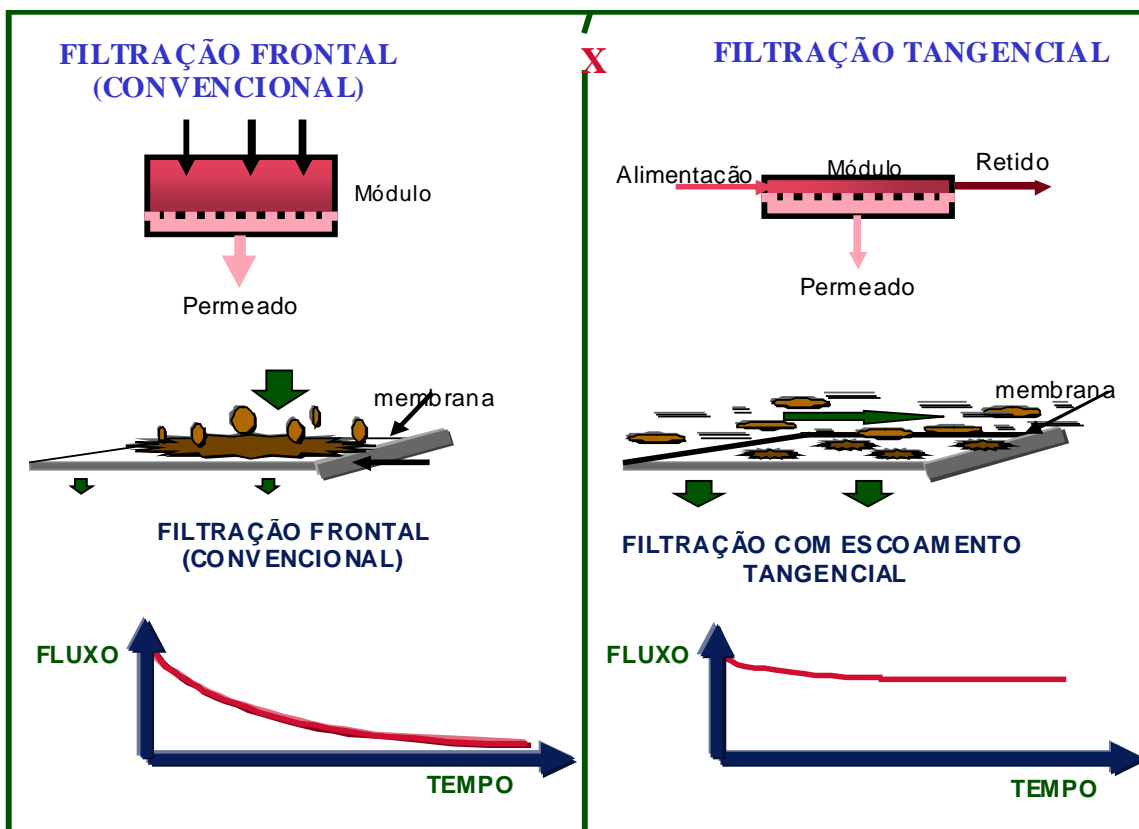


Figura 2.3: Comparação entre a filtração convencional e a filtração tangencial ou em fluxo cruzado (HABERT *et al.* 1996).

2.3.1 – A microfiltração com escoamento tangencial

A microfiltração é um processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica, pois não se efetua a separação em nível molecular, mas sim de materiais (partículas) de tamanho bastante reduzido. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm , sendo, portanto processos indicados para a retenção de materiais em suspensão e emulsão (Adaptado de: HABERT *et al.*, 1996). Na microfiltração um gradiente de pressão é mantido através do filtro (membrana) para manter o fluxo de fluido através do meio de filtração. O filtrado resultante ou permeado escoam através do meio filtrante e pode ser idealmente desprovido de sólidos em suspensão. O princípio de retenção das partículas é caracterizado por um “peneiramento”, embora a separação seja influenciada por interações entre a superfície da membrana e a solução (SCOTT e HUGHES, 1996). Como as membranas de microfiltração são relativamente abertas, as quedas de pressão transmembrana empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, não ultrapassando 3 bar (HABERT *et al.*, 1996).

2.3.2 - O *fouling* e a polarização de concentração nos processos de separação por membranas

Um dos fatores limitantes ao uso da microfiltração em muitas aplicações com membranas é o *fouling*, que é uma alteração irreversível na membrana causada por interações físicas e químicas específicas entre a membrana e os vários componentes presentes na corrente de processamento. O *fouling* da membrana manifesta-se como um decaimento no fluxo de permeado e uma alteração na seletividade da membrana. Essas mudanças continuam frequentemente ao longo do processo e finalmente necessitam de limpeza ou substituição da membrana (ZEMAN e ZYDNEY, 1996). Assim, mecanismo de *fouling* pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capazes de provocar uma queda no fluxo de permeado, quando se trabalha com uma solução ou suspensão (PINTO, 2004).

ZEMAN e ZYDNEY (1996) afirmam que o *fouling* da membrana é um fenômeno pouco entendido. Segundo esses autores, todos os componentes presentes na corrente de alimentação podem “entupir” a membrana. A natureza e o grau de *fouling* são determinados por características físicas e químicas específicas individuais dos componentes e da membrana. Em muitos casos, as espécies causadoras do efeito dominante do *fouling* estão presentes em pequena quantidade e a concentração das mesmas pode ser praticamente independente dos principais componentes envolvidos na separação.

A viabilidade econômica de um processo de separação por membranas está intimamente ligada ao fluxo de permeado, além deste ser uma variável crítica na determinação da eficiência deste tipo de processo, sendo desejável a máxima taxa de permeação, com o mínimo consumo de energia. Em vista disso, os fatores que afetam o fluxo de permeado vêm sendo cada vez mais estudados e entre eles destacam-se os mecanismos de polarização de concentração e de *fouling* (PINTO, 2004).

O fenômeno de polarização de concentração é rapidamente estabelecido nos processos de separação por membranas, provocando uma diminuição inicial significativa no fluxo de permeado. Tal comportamento pode ser observado na Figura 2.4.

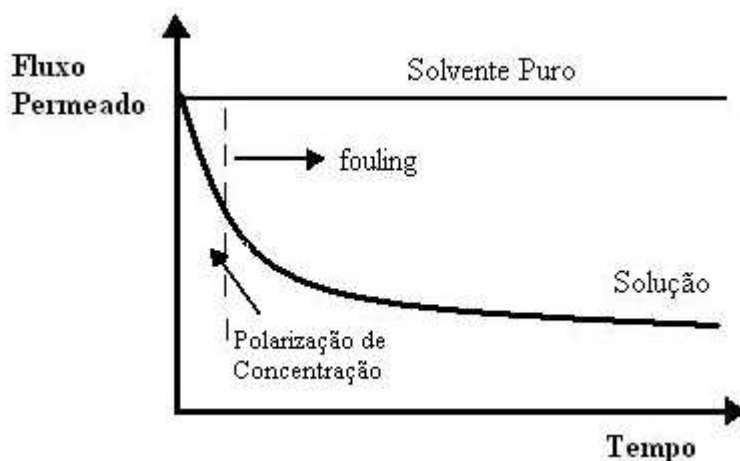


Figura 2.4: Diminuição do fluxo de permeado com o tempo devido à formação de polarização de concentração e *fouling* durante processo de separação por membranas. (HABERT *et al.*, 1996).

Quando se processa uma solução utilizando-se um processo de separação com membrana, independente da operação ser do tipo frontal ou tangencial, sempre haverá um aumento da concentração do soluto na interface membrana/solução, uma vez que a membrana é suposta ser seletiva ao soluto. Imediatamente inicia-se uma retrodifusão deste soluto em direção ao seio da solução estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração deste soluto nesta região próxima à interface membrana/solução. Este fenômeno é conhecido como polarização de concentração. Alguns autores incluem a polarização de concentração dentro do *fouling*.

De acordo com PINTO (2004) a extensão do fenômeno do *fouling* depende da natureza da solução problema, sua concentração, tipo de membrana e distribuição de tamanho de poros, características hidrodinâmicas e superficiais da membrana. A ocorrência do *fouling* afeta o desempenho da membrana pela deposição de uma nova camada sobre a superfície da membrana ou pelo bloqueio parcial ou completo dos poros o que provoca uma mudança efetiva na sua distribuição do tamanho de poros ou da sua massa molar média de corte.

Segundo PRATO (2003), os fenômenos relacionados ao “*fouling*” que merecem destaque são:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros. Interações físico-químicas entre o material acumulado na membrana e entre as próprias espécies que constituem este material são de tal monta que os

efeitos de transferência de massa pela retrodifusão ou arraste de partículas, em face da hidrodinâmica de escoamento, são desprezíveis.

- Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão. Trata-se da ação mecânica de bloqueamento de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo de sua morfologia. No caso de membranas assimétricas, este fenômeno é superficial, uma vez que as menores dimensões de poro estão na superfície. Nas membranas simétricas é possível que o bloqueamento ocorra no interior da membrana.
- Depósito de material sobre a superfície da membrana com formação da chamada torta de filtração. No caso de soluções de macromoléculas (proteínas, polissacarídeos, entre outros), pode-se atingir uma concentração, na interface membrana/solução, suficientemente elevada, de modo a ocorrer a gelificação do soluto nessa região (formação da camada gel). Solutos de baixo peso molecular como sais, por exemplo, podem atingir o limite de solubilidade e precipitarem na superfície da membrana.

Esse conjunto de fenômenos, em sua maioria é de natureza irreversível.

BARROS (2002) afirma que, para uma mesma pressão transmembrana de operação, quanto maior a velocidade de escoamento tangencial da alimentação, menor será a polarização de concentração. Supõe-se que aumentando a pressão transmembrana, solutos são conduzidos à superfície da membrana por transporte convectivo e uma porção de solvente é removida do fluido, ocasionando a acomodação ou repulsão de solutos devido a cargas elétricas das moléculas na superfície filtrante, ocorre um fluxo temporário maior, resultando no acúmulo de uma espessa camada de soluto e partículas na superfície da membrana. O aumento da espessura provoca um fluxo de permeado invariável com a variação da pressão transmembrana, devido à formação da camada gel sobre a superfície da membrana, também conhecida como camada de polarização.

Segundo GIORNO *et al.* (1998), citado em PRATO (2003), os vários modos de bloqueios de poros são uma função do tamanho e forma sólido/soluto em relação à distribuição de tamanho de poros da membrana.

O bloqueio completo de poros ocorre quando as partículas são maiores que os tamanhos de poros da membrana; as partículas que chegam a superfície da membrana a bloqueiam obstruindo o poro completamente. O efeito na transferência de massa devido à redução da área da membrana depende da velocidade tangencial, que pode provocar um

aumento de fluxo permeado, aumentando-se a pressão transmembrana aplicada (PRATO, 2003).

O bloqueio parcial de poros ocorre quando partículas sólidas ou macromoléculas que chegam ao poro, o selam. As partículas podem também se agrupar na forma de ponte na entrada do poro, obstruindo-o, mas não completamente.

Já a formação de torta ocorre quando as partículas ou macromoléculas que não entram nos poros se depositam sobre a superfície da membrana formando uma camada adicional. A resistência total, neste caso, é composta da resistência de difusão na torta adicionada à resistência da membrana, suposta constante.

O bloqueio interno de poros ocorre quando as espécies entram nos poros e também são depositadas ou adsorvidas, reduzindo o volume destes. As irregularidades das passagens dos poros provocam uma forte fixação das partículas, fechando-os. Neste caso, a resistência da membrana aumenta como consequência da redução do tamanho de poros. Além disso, se o bloqueio interno de poros ocorre, o *fouling* se torna independente da velocidade e não se alcança um valor limite para o fluxo.

Os esquemas de entupimento descritos acima são esquematizados na Figura 2.5.

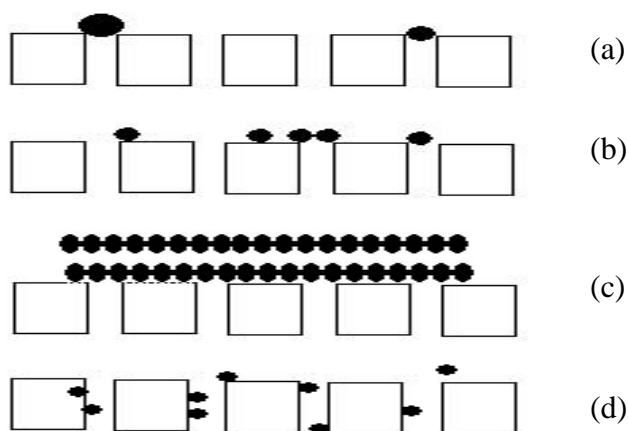


Figura 2.5: Mecanismos de fouling na membrana: (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio parcial de poros; (c) torta de filtração; (d) bloqueio interno de poros. (FIELD *et al.*, 1995, citado em PRATO, 2003).

TARLETON e WAKEMAN (1993) estudaram o efeito da partícula e do tamanho dos poros sobre o declínio do fluxo de permeado e obtiveram dados experimentais de um sistema de microfiltração controlado por computador. Para tanto, utilizaram diversos tipos de membranas poliméricas na filtração de suspensões aquosas carregadas de partículas finas e coloidais, de forma, tamanho, carga superficial e composição química conhecidas.

Alterando-se o tamanho das partículas da alimentação e o tamanho dos poros da membrana de maneira sistemática, a importância da razão de tamanho de poros/tamanho de partículas sobre o *fouling* ou sobre a formação da camada de torta é também influenciada como comentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Resumo da influência de tamanhos das partículas/poros na microfiltração encontrada por TARLETON e WAKEMAN (1993), citado em PRATO (2003).

Propriedades	Comentários
Tamanho das Partículas	Com tamanhos de partículas menores, fluxos de filtrados foram geralmente menores e o equilíbrio foi estabelecido mais rapidamente. A presença de uma porcentagem, mesmo que pequena de finos reduz significativamente as taxas de fluxo. Em altas velocidades tangenciais e longos tempos de filtração, fluxos similares foram observados.
Distribuição de Tamanhos	A influência foi mais pronunciada com baixos fluxos tangenciais e concentrações em que a alimentação contendo grande proporção de finos resultou em menores taxas de filtração. Em altas velocidades tangenciais e concentrações, onde o número efetivo de partículas penetrando em cada poro aumentou, os efeitos sobre o desempenho do fluxo foram desprezíveis.
Tamanho do Poro da Membrana	Pouca influência sobre o fluxo ou rejeição foi observada, quando a maior parte das partículas na alimentação eram significativamente maiores do que os poros da membrana. A qualidade do filtrado e o nível de fluxo pioraram, quando uma proporção significativa das partículas na alimentação era de tamanhos próximos ou menores do que os tamanhos dos poros da membrana. Se o tamanho dos poros da membrana era muito maior do que o das partículas na alimentação, as taxas de fluxo aumentavam até altos níveis, embora a rejeição dos sólidos observada tenha sido muito baixa.

Fonte: TARLETON e WAKEMAN (1993).

2.4- Clarificação de sucos de frutas por membranas

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 acordo com HABERT *et al.* (1997) 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.

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%, 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.

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 redução 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.

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 sucos por microfiltração tangencial, relatam uma redução de 70%

no fluxo (em relação ao fluxo inicial) para a polpa do suco de maracujá tratada enzimaticamente.

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.

2.5- Centrifugação

A centrifugação é um processo de separação em que a força centrífuga relativa gerada pela rotação da amostra é usada para sedimentar sólidos em líquidos, ou líquidos imiscíveis de diferentes densidades, separando-os. É usada em diferentes aplicações laboratoriais, industriais e domésticas.

A força centrífuga é gerada quando uma partícula ou conjunto de partículas é sujeito a um movimento circular. De acordo com a segunda lei de Newton, uma partícula em movimento uniforme linear não perturbada por forças exteriores continuará com este tipo de movimento. Isto significa que terá uma velocidade constante e uma trajetória retilínea.

Quando a partícula é forçada a descrever uma trajetória circular (tomando portanto uma determinada velocidade angular), uma força é exercida na partícula de modo a tentar continuar na trajetória retilínea. Essa é a força centrífuga relativa, cuja intensidade aumenta com o quadrado da velocidade angular, sendo diretamente proporcional ao raio da circunferência descrita e à massa da partícula. Esta relação é matematicamente descrita da seguinte forma:

$$F = \frac{mv^2}{R} = 4\pi^2 mn^2 R \quad (2.1)$$

em que F é o módulo da intensidade da força centrífuga, m é a massa da partícula, R o seu raio e n o número de rotações por segundo. Isto significa que quanto maior for o número de rotações por segundo, maior será a força centrífuga aplicada na partícula. Do mesmo modo, quanto maior for o raio da circunferência descrita pela partícula, maior será a força centrífuga.

Uma das aplicações mais frequentes da centrifugação é na separação de diferentes fases de uma amostra, em especial uma fase sólida de uma aquosa. Partículas insolúveis numa amostra sedimentam no fundo do tubo de centrífuga, restando o chamado sobrenadante (fase líquida) por cima do sedimento.

GOMES *et al.* (2005) compararam a centrifugação e a hidrólise enzimática como tipos de pré-tratamentos na clarificação do suco de acerola. Os autores afirmam que a centrifugação permite uma redução do teor de polpa de quase 100% em volume, redução de 2,2 % de açúcar redutor e 1,9% de vitamina C. Constataram ainda para a centrifugação, um aumento de 1,1% no °Brix e 4,7% na disponibilização de ácidos glucorônicos. Por outro lado a hidrólise enzimática reduziu 23% do teor de polpa inicial, 2,6% do °Brix, 7,7% da acidez total e 2,5% da vitamina C.

RAI *et al.* (2007) estudaram os efeitos de diversos tipos de pré-tratamento na ultrafiltração do suco de mosambi (*Citrus sinensis*). Constataram que o fluxo do suco ultrafiltrado com o tratamento enzimático foi 50% maior do que o obtido com a centrifugação. No que diz respeito a pH, acidez (ácido cítrico) e densidade as reduções foram inferiores a 5% em todos os tipos de pré-tratamento.

2.6- Comportamento reológico

A viscosidade do fluido é uma propriedade importante no estudo do escoamento de fluidos (STREETER *et al.*, 1998). Ela é a propriedade que determina o grau da resistência à força cisalhante, ou seja, é uma propriedade devida preliminarmente à interação entre as moléculas do fluido (GILES, 1976).

Segundo MACHADO (2002), os fluídos são Newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Assim, uma única determinação experimental é suficiente para definir o parâmetro reológico do fluido newtoniano. A sua viscosidade é

única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante. Este mesmo autor afirma que os principais fatores que afetam a medida da viscosidade (ou dos parâmetros viscosos) são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. A equação da viscosidade (μ) pode ser representada, em função dos seguintes parâmetros independentes:

$$\mu=f(C, T, P, \gamma, t, v) \quad (2.2)$$

onde **C** é a composição do sistema, **T** é a temperatura, **P** é a pressão, γ é a taxa de cisalhamento, **t** é o tempo e **v** é a voltagem.

A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura. A experiência tem mostrado que a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças da temperatura. A viscosidade dos líquidos incompressíveis varia inversamente com a temperatura absoluta apresentando um comportamento exponencial conforme a equação (2.3), semelhante à equação de Arrhenius:

$$\mu = A.e^{\frac{B}{T}} \quad (2.3)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica do líquido, em poise, **A** e **B** são constantes que dependem da natureza de cada líquido e **T** é a temperatura absoluta, em kelvin (K) (MACHADO, 2002).

Linearizando a equação (2.3), tem-se a equação (2.4) a partir da qual se pode obter os valores das constantes **A** e **B**.

$$\ln \mu = \ln A + \frac{B}{T} \quad (2.4)$$

VITALI e RAO (1984) avaliando os efeitos da temperatura e da concentração do suco de laranja concentrado verificaram o comportamento de fluido pseudoplástico e que o modelo de Arrhenius descreveu muito bem o efeito da temperatura sobre a viscosidade.

VIDAL *et al.* (2000) estudaram o efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga e constataram que o comportamento reológico apresentado foi pseudoplástico.

BEZERRA *et al.* (2001) estudaram o comportamento reológico da polpa de manga em função da temperatura e constataram um comportamento pseudoplástico e ainda que a

equação do tipo Arrhenius resultou num bom modelo para descrever o comportamento da viscosidade com a temperatura.

BALISCHI *et al.* (2002) estudaram a influência do tratamento enzimático sobre as características reológicas e microscópicas da polpa de acerola. Nesse estudo foram testados dois tipos de enzimas (Citrozym Ultra L e Pectinex Ultra SP-L) e foi constatado que a maior redução de viscosidade ocorreu com a polpa de acerola tratada com a enzima Citrozym Ultra L a 100 ppm e 45°C. Verificou-se ainda que o tratamento enzimático aumentou o tamanho das partículas, ou seja, alterou as características microscópicas da polpa.

SILVA *et al.* (2005) avaliaram os efeitos da concentração e da temperatura no comportamento reológico do suco de acerola e verificaram que o mesmo apresentou um forte comportamento não newtoniano, com características pseudoplásticas para todas as faixas de temperatura e composição estudadas.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

Esta dissertação é o início de um trabalho de um grupo de pesquisadores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá que visa obter as condições operacionais para o processamento, por microfiltração, do suco tropical de maracujá para posterior separação dos aromas, por pervaporação. Ressaltando que o trabalho por pervaporação constituirá de outro trabalho.

Esta primeira etapa visa obter as condições operacionais para a microfiltração do suco tropical de maracujá, avaliando as propriedades físico-químicas do suco tropical clarificado e as melhores condições operacionais do sistema. Na Figura 3.1 é mostrado o diagrama de blocos da metodologia utilizado na execução dos ensaios de microfiltração e centrifugação para clarificação do suco tropical de maracujá.

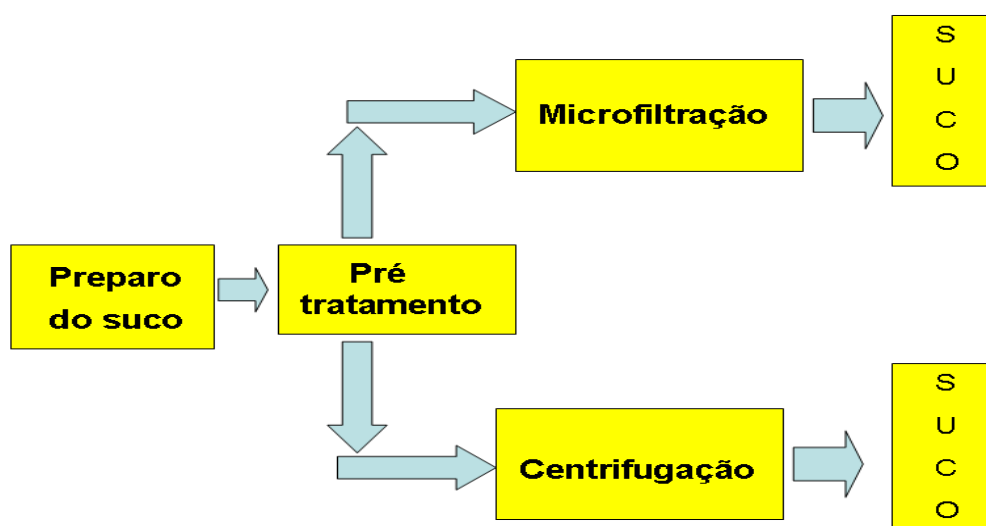


Figura 3.1: Diagrama de blocos da metodologia utilizado na execução dos ensaios de microfiltração e centrifugação para clarificação do suco tropical de maracujá.

3.1- Matéria prima

A polpa *in natura* de maracujá foi adquirida num único lote e foi armazenada num freezer a aproximadamente - 5 °C em embalagens plásticas de 100 gramas.

Para preparação do suco tropical de maracujá foi utilizada polpa integral de maracujá, adquirida junto a uma empresa da região de Maringá. O preparo do suco tropical seguiu as instruções do fornecedor da polpa, sendo utilizado para cada teste um litro e meio de polpa para três litros de água.

3.2- Pré tratamento enzimático

Para diminuir a viscosidade e o teor de polpa o suco tropical de maracujá foi submetido a um pré-tratamento enzimático. A enzima utilizada foi a Cytozym Ultra L fornecida pela empresa Novozymes. A temperatura na qual foi realizada a hidrólise foi a de maior atividade pectolítica da enzima, segundo a empresa fornecedora da enzima, e essa temperatura foi de 50 °C.

O tratamento enzimático foi realizado num bécker com 4 litros de capacidade, dentro de um banho termostático. Após a adição da enzima o suco tropical permaneceu durante uma hora, com agitação constante.

3.3- Unidade de microfiltração e membranas

Os ensaios de clarificação do suco foram realizados numa unidade de micro/ultrafiltração construída em aço inox, disponível no Laboratório de Processos de Separação II, no Departamento de Engenharia Química. Esta unidade experimental é mostrada na Figura 3.2.

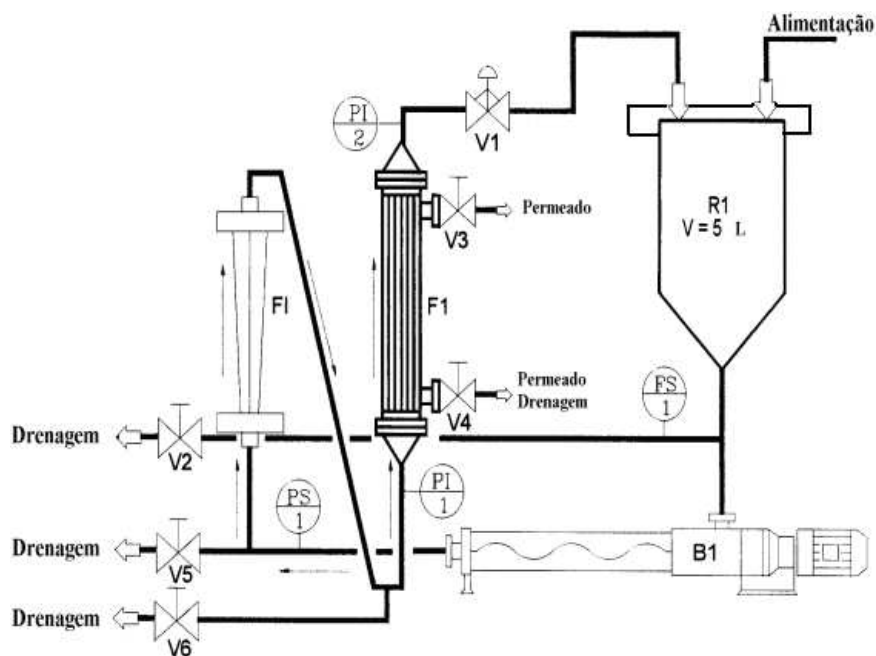


Figura 3.2: Unidade de micro/ultrafiltração usada nos testes de clarificação

Na Figura 3.2, PI = Manômetro; R1 = Reservatório; FS = Chave de Fluxo; FI = Rotâmetro; F1 = Módulo de Filtração; B1 = Bomba; V1 = Válvula reguladora de Pressão; PS = Pressostato e V2, V3, V4, V5, V6 = Válvulas manuais.

A unidade experimental apresentada na Figura 3.2 consiste de uma bomba cuja pressão e velocidade podem ser controladas. A primeira é controlada por meio de uma válvula de controle de pressão enquanto que a segunda é controlada por meio de um ajustador de frequência, localizada no painel de controle, o qual permite o controle da velocidade de escoamento do fluido sobre a membrana, que neste trabalho foi de aproximadamente 6,7 m/s.

As membranas empregadas neste trabalho foram do tipo tubular cerâmica de $\text{TiO}_2/\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, Schumacher GmbH-Ti 01070, com diâmetro interno de 7 mm e área igual a $0,005 \text{ m}^2$. Os diâmetros médios de corte das membranas empregadas foram iguais a $0,3 \mu\text{m}$ e $0,8 \mu\text{m}$.

3.4- Unidade de centrifugação

Foi utilizada a unidade de centrifugação disponível no Laboratório de Processos de Separação II. A centrífuga empregada é do tipo Jouan 305. O suco tropical de maracujá foi centrifugado após o pré-tratamento numa velocidade de 3500 rpm por 30 minutos. Em seguida o sobrenadante foi coletado e submetido às análises físico-químicas como descritas no item 3.6.

3.5- Delineamento dos ensaios experimentais de clarificação do suco tropical de maracujá

Foram avaliadas as influências de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo de clarificação por microfiltração, tais como concentração enzimática, queda de pressão transmembrana e diâmetro de corte das membranas.

O delineamento experimental está apresentado na Tabela 3.1, os quais foram realizados em duplicata.

Tabela 3.1 – Delineamento experimental para os testes de clarificação

Fatores / Número de testes	Níveis	Total de testes
Queda de pressão transmembrana	2	
Concentração enzimática	2	
Diâmetro de corte das membranas	2	
Total parcial de ensaios		8
Testes centrifugados (em duas concentrações de enzimas)		2
Total de testes		10
Total de testes em duplicata		20

3.5.1- Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado nesta etapa consistiu em fixar a velocidade tangencial máxima fornecida pelo equipamento e variar a concentração enzimática (100 e 200 ppm), queda de pressão transmembrana (1,0 e 3,0 bar) e o diâmetro de corte da membrana (0,3 μm e 0,8 μm). A Tabela 3.2 encontram-se as condições operacionais utilizadas no processo de clarificação por microfiltração do suco tropical de maracujá.

Tabela 3.2 – Condições operacionais utilizadas no processo de clarificação por microfiltração do suco tropical de maracujá

Membrana	Temperatura (°C)	Presssão (bar)	Concentração de enzima (ppm)
0,3 μm	35°C	1,0 e 3,0	100 e 200
0,8 μm			

Antes de cada ensaio experimental foi verificado o fluxo com água desionizada a 30°C e 1,0 bar para verificar se a membrana estava limpa, com o critério apresentado na Tabela 4.5. Caso a mesma estivesse limpa determinou-se o fluxo com água desionizada na condição experimental para posterior cálculo da resistência intrínseca da membrana.

A unidade de microfiltração foi alimentada com 3,5 L de suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente. A corrente de circulação foi bombeada para o interior da unidade, com temperatura controlada de 35°C. A massa de permeado foi coletado na válvula V3 da Figura 3.2 e teve sua massa determinado usando-se uma balança digital. O ensaio de

microfiltração cessava quando 1L (aproximadamente 1 kg) de permeado era coletado, o que corresponde a um fator de concentração igual a 1,4. O fator de concentração é definido por:

$$FC = \frac{V_{alim\ entado}}{V_{alim\ entado} - V_{permeado}} \quad (3.1)$$

3.6- Análises Realizadas nas Amostras

Para cada ensaio experimental realizaram-se nas amostras de suco alimentado, retido e permeado análises reológicas e físico-químicas. As análises físico-químicas foram realizadas em triplicada. As análises são apresentadas neste trabalho por meio do coeficiente de rejeição da membrana (R) a qual é definida por:

$$R = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \quad (3.2)$$

onde C_f é a concentração do soluto na corrente de alimentação e C_p é a concentração do soluto no permeado. Esse parâmetro está baseado em estudos de como os solutos são rejeitados pela membrana.

3.6.1- pH

As leituras de pH foram realizadas num pHmetro Digimed DM 20, previamente calibrado com solução tampão de pH igual a 4 e 7 à 25°C, corrigindo o valor do pH lido em relação à temperatura.

3.6.2- Brix (Sólidos Solúveis)

A leitura refratométrica das amostras previamente homogeneizada foi realizada num refratômetro Shimadzu (Blawsch & Lomb), de acordo com as normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2005).

3.6.3- Açúcares Redutores

Para quantificar a quantidade de açúcares redutores utilizou-se o método de DNS – Berkeley modificado por ZANIN E MORAES (1987).

3.6.4- Teor de polpa

A determinação do teor de polpa em suspensão foi feita por meio da centrifugação do suco tropical em tubos graduados por ± 40 minutos à 3000 rpm numa centrífuga Fanen Excelsa Baby II: 260 – R (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005)

3.6.5- Turbidez

A turbidez foi determinada num espectrofotômetro Hach DR/2010-Potable Datalogging Spectrophotometer, utilizando o comprimento de onda de 860 nm.

3.6.7- Sólidos totais

Secagem em estufa com recirculação à 70°C, até massa constante. (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

3.6.8- Densidade

Realizada a 20°C de acordo com a metodologia da AOAC (1984).

3.6.9- Viscosidade

No estudo reológico foi empregado um reômetro do tipo Brookfield – Model DV-III – Programmable Rheometer. Os testes de reologia foram feitos nas temperaturas de: 20°C, 25°C, 30°C, 35°C e 40°C com as amostras do suco tropical pré-tratadas e sem passar pela etapa de microfiltração. As velocidades rotacionais dos cilindros estiveram na faixa de

10 e 210 rpm. Para cada velocidade rotacional selecionada, o equipamento fornecia o valor da tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

Com os dados fornecidos pelo equipamento, Tensão de cisalhamento (dyna/cm^2) e Taxa de deformação (s^{-1}), ajustou-se usando o programa STATISTICA para regressão não-linear pelo método de Newton-Raphson modificado. Foram testados os modelos: a lei da Potência e o modelo de Herschell (para o suco tratado a 100 ppm) e mais a lei de Newton da viscosidade para o suco tratado a 200 ppm, cujas equações são apresentadas abaixo:

$$\tau = K.(\gamma)^n \quad (3.3)$$

$$\tau = K.(\gamma)^n + \tau_o \quad (3.4)$$

$$\tau = \mu.\gamma \quad (3.5)$$

A equação (3.3) corresponde à lei da potência, a equação (3.2) corresponde ao modelo de Herschell (lei da potência modificada) e a equação (3.3) corresponde a lei de Newton da viscosidade.

3.7- Modelo matemático para o cálculo das resistências

Muitos modelos matemáticos têm sido estudados e propostos de modo a se prever e estimar o fluxo de permeado ao longo do tempo. O entendimento do fenômeno físico é de vital importância para prevenção desse fator indesejável, que impede muitas aplicações de micro e ultrafiltração (BRIÃO, 2006).

Quando uma solução é microfiltrada, a retenção de macromoléculas adiciona outras parcelas à resistência da membrana, como pode ser visualizado na Figura 3.3. Em alguns casos, este aumento da resistência ao movimento reduz drasticamente o fluxo, de modo que este chega a ser apenas 5% do valor verificado com água pura (MULDER, 1991).

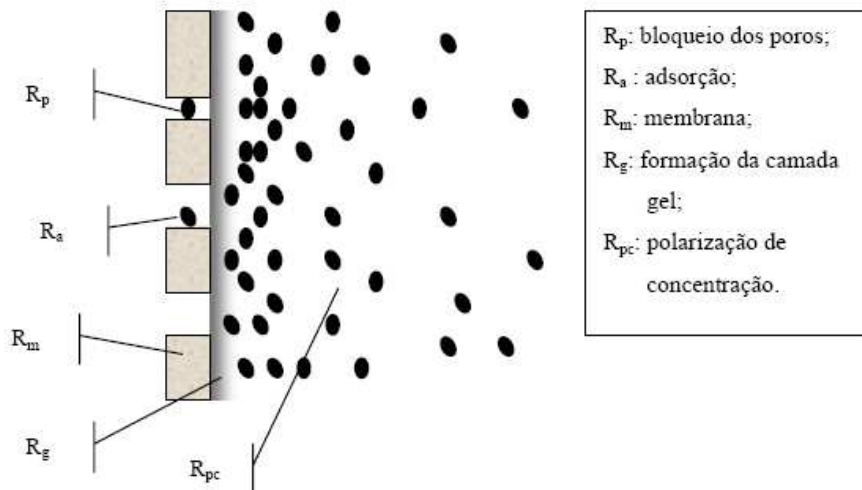


Figura 3.3: Os vários tipos de bloqueio de poros que diminuem o fluxo de permeado numa membrana (MULDER, 1991).

A resistência total R_t é influenciada por vários mecanismos de bloqueio do percurso do permeado. O bloqueio de poros, a adsorção nos poros da membrana, a camada gel e a concentração de polarização, além da resistência inerente à própria membrana, são parcelas que, somadas, resultam na oposição ao movimento do permeado.

O fluxo pode ser descrito por um modelo de resistências dispostas em série, em analogia ao fluxo de calor (SCOTT e HUGHES, 1996).

De acordo com CHERYAN (1998) o fluxo permeado (J) pode ser expresso por:

$$J = \frac{P}{\mu.R} \quad (3.6)$$

onde P é a queda de pressão transmembrana, μ é a viscosidade do permeado e R é a resistência total a qual pode ser definida por:

$$R = R_M + R_F + R_P \quad (3.7)$$

onde R_M é a resistência da membrana, R_F é a resistência causada pelo fouling e R_P é a resistência devido a polarização de concentração. A resistência R_P segundo BRIÃO (2007) é resultante das condições de operação selecionadas e que apenas um enxágüe lento com água ao final do processo remove essa parcela. A resistência R_F é considerada irreversível,

ou seja, não é removida com um simples enxágüe com água, e é necessário realizar uma limpeza química.

Substituindo a Equação (3.7) na Equação (3.6), resulta:

$$J = \frac{P}{\mu.(R_M + R_F + R_P)} \quad (3.8)$$

Após o enxágüe R_P é nulo e o fluxo de água é chamado de J_h :

$$J_h = \frac{P}{\mu.(R_M + R_F)} \quad (3.9)$$

Conhecidos R_M e R_F têm que R_P será:

$$R_P = \frac{P}{\mu.J_h} - (R_M + R_F) \quad (3.10)$$

3.8- Limpeza das membranas

Para a limpeza das membranas cerâmicas seguiu-se a seguinte metodologia:

- drenar todo suco da unidade;
- recircular água desionizada a 35°C por 5 minutos para retirar o suco da unidade;
- retirada da membrana do módulo de microfiltração;
- lavagem da membrana em banho ultra-sônico com solução de NaOH a 8 g/L em 10 ciclos de 15 minutos a 65°C;
- enxágüe da membrana com água desionizada a 50° em 7 ciclos de 15 minutos;
- se o fluxo de água não retornasse ao original um novo ciclo de limpeza com solução de soda era iniciado;

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes preliminares de microfiltração foram realizados no intuito de constatar a possibilidade de filtrar o suco tropical de maracujá sem tratamento enzimático. Assim, foi realizado a microfiltração do popa integral do suco de maracujá sem o tratamento enzimático e foi constatado que não houve fluxo de permeado. Isso porque a polpa integral do suco de maracujá, como pode ser visto na Tabela 4.1, é um sistema muito particulado com alto teor de sólidos em suspensão. Em seguida foi realizada a microfiltração da polpa integral do suco de maracujá centrifugada na temperatura de 35°C e 1,0 bar e foi verificado fluxo de permeado de 8,5 kg/h.m², o qual é considerado um fluxo baixo para operações industriais. VAILLANT *et al.* (1999) compararam a microfiltração tangencial do suco de maracujá com e sem o tratamento enzimático. Usaram a enzima 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. Os autores relatam fluxo de 10 L/h.m² para o suco sem o tratamento enzimático e fluxo igual a 113 L/h.m².

Os resultados obtidos com os testes preliminares mostram a impossibilidade de microfiltrar o suco sem tratamento enzimático, isso é devido à grande quantidade de pectina presente na polpa do suco de maracujá o que conseqüentemente acarretou na utilização de uma enzima pectolítica. Com base nesses fatos optou-se em realizar o tratamento enzimático.

4.1- Tratamento enzimático

Neste trabalho, amostras do suco tropical de maracujá foram pré-tratadas com a enzima Citrozym UltraL (Novo Nordisk), este preparo enzimático, produzido pelo *Aspergillus niger*, contém principalmente pectinases, celulases e arabinases. As concentrações foram de 100 e 200 ppm a uma temperatura de 50°C por uma hora e agitação constante. BARROS (2002) diz que as pectinases rompem as ligações entre os ácidos galacturônicos para diminuir as grandes cadeias de pectina em fragmentos menores. O mecanismo catalítico introduz água e por isso é conhecida como enzima hidrolítica. A pectinase rompe uma molécula de água e adiciona –H a um carbono na ligação e um –OH ao outro carbono.

BARROS (2002) afirma que as enzimas pectolíticas hidrolisam as moléculas de pectina, o que facilita a formação de flocos pectina-proteína. As pectinas formam uma camada protetora sobre as proteínas em suspensão, em um meio ácido. As moléculas de pectina apresentam carga negativa, o que causa certa repulsão entre elas. A pectinase degrada essas pectinas e expõe parte da proteína positivamente carregada. A repulsão eletrostática entre as nuvens de partículas é desta maneira reduzida de modo que elas se agrupem.

A Tabela 4.1 apresenta uma comparação entre as características físico-químicas da polpa e do suco tropical com e sem tratamento enzimático.

Tabela 4.1: Comparação das características físico-químicas antes e após o tratamento enzimático do suco tropical de maracujá.

Análise	Polpa <i>in natura</i>	Sobrenadante da polpa centrifugada	Suco tropical pré-tratado enzimaticamente a 100 ppm	Suco tropical pré-tratado enzimaticamente a 200 ppm
pH	3,15	3,10	3,10	2,98
Turbidez (FAU)	*	470	380	390
Sólidos solúveis (°Brix)	12,2	4,6	4,4	4,2
Sólidos suspensos (%)	33	<1	22	22
Sólidos totais (% m/m)	8,5	3,90	4,08	3,95
Açúcar redutor (mg/mL)	7,5	3,5	7,2	6,5
Densidade (kg/m ³)	1120	1026	1028	1027

* valor fora da faixa de leitura do equipamento.

A centrifugação mostrou-se um processo no qual a turbidez foi 22% maior quando comparado com a hidrólise enzimática (considerando uma média entre os valores obtidos à 100 e 200 ppm, uma vez que as diferenças entre eles foram menores que 10 %). Esse mesmo comportamento foi averiguado para o parâmetro sólido solúveis onde para o suco tratado enzimaticamente foi aproximadamente 7% menor. Na centrifugação obteve-se uma redução do teor de polpa (em volume) superior a 99%. Densidade e pH não sofreram alterações significativas. Os valores de açúcares redutores na amostra de suco hidrolisado foram aumentados se comparados aos valores do suco centrifugado, comprovando a atividade da enzima.

GOMES *et al.* (2005) compararam o tratamento enzimático e a centrifugação como pré-tratamento para o suco de acerola. Os autores verificaram que a centrifugação permite uma redução do teor de polpa de quase 100% em volume, redução de 2,2 % de açúcar redutor e 1,9% de vitamina C. Constataram ainda para a centrifugação, um aumento de 1,1% no °Brix e 4,7% na disponibilização de ácidos glucorônicos. Por outro lado a hidrólise enzimática reduziu 23% do teor de polpa inicial, 2,6% do °Brix, 7,7% da acidez total e 2,5% da vitamina C. Ocorreu ainda um aumento de 4,6% nos açúcares redutores e 21,8% na disponibilização de ácidos glucurônicos. Valores estes similares aos estimados por BALISCHI (2002).

RAI *et al.* (2007) estudaram os efeitos de diversos tipos de pré-tratamento na ultrafiltração do suco de mosambi (*Citrus sinensis*). Dentre os diversos pré-tratamentos estudaram a centrifugação e o hidrólise enzimática e constaram que o fluxo de permeado para o suco ultrafiltrado com hidrólise enzimática foi 50% maior do que o obtido com a centrifugação. No que diz respeito a pH, acidez (ácido cítrico) e densidade as reduções foram inferiores a 5% em todos os tipos de pré-tratamento.

No trabalho realizado por BALISCHI (2002) é verificada, para todas as condições de tratamento realizadas, no suco de acerola, a não variação significativa dos parâmetros: pH, Brix, sólidos totais, acidez total, açúcares redutores, carboidratos totais e vitamina C.

4.2- Estudo Reológico

Nos processos de separação com membranas, o conhecimento sobre as características reológicas e físico-químicas do produto a ser alimentado à membrana são fundamentais para a eficiência e desempenho do processo. Dentre estas características a viscosidade se destaca, pois afeta diretamente o desempenho das membranas. Este desempenho é expresso pelo fluxo de permeado, que de acordo com o modelo das resistências, é inversamente proporcional à mesma.

Os reogramas das amostras do suco tropical de maracujá, tratado enzimaticamente a 100 e 200 ppm, a diferentes temperaturas, são apresentados nas Figuras 07 e 08. Nestes reogramas, os dados de Tensão de Cisalhamento estão em (dyna/cm²) enquanto que os de Taxa de deformação em (s⁻¹).

Pode-se ver claramente pelo comportamento reológico mostrados nas Figuras 07 e 08 que o fluido é não newtoniano, isso é confirmado quando se plota o gráfico de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento como mostrado nas Figuras 09 e 10.

TRIFIRÓ *et al.* (1987) citado por QUEIROZ (1998) e PRATO (2003) afirmam que os sucos são considerados fluidos pseudoplásticos e o afastamento do comportamento Newtoniano é determinado pela quantidade do teor de polpa no produto. Aumentando o teor de polpa aumenta-se o caráter pseudoplástico.

No trabalho de RAI *et al.* (2007) com suco de mossambi (*Citrus sinensis*) foi relatado uma redução muito significativa na viscosidade, sendo essas reduções de 45% para a centrifugação e de 30% para o suco tratado enzimaticamente. Os autores atribuem a maior redução de viscosidade para a centrifugação, pois nela o sistema tem menos partículas em suspensão.

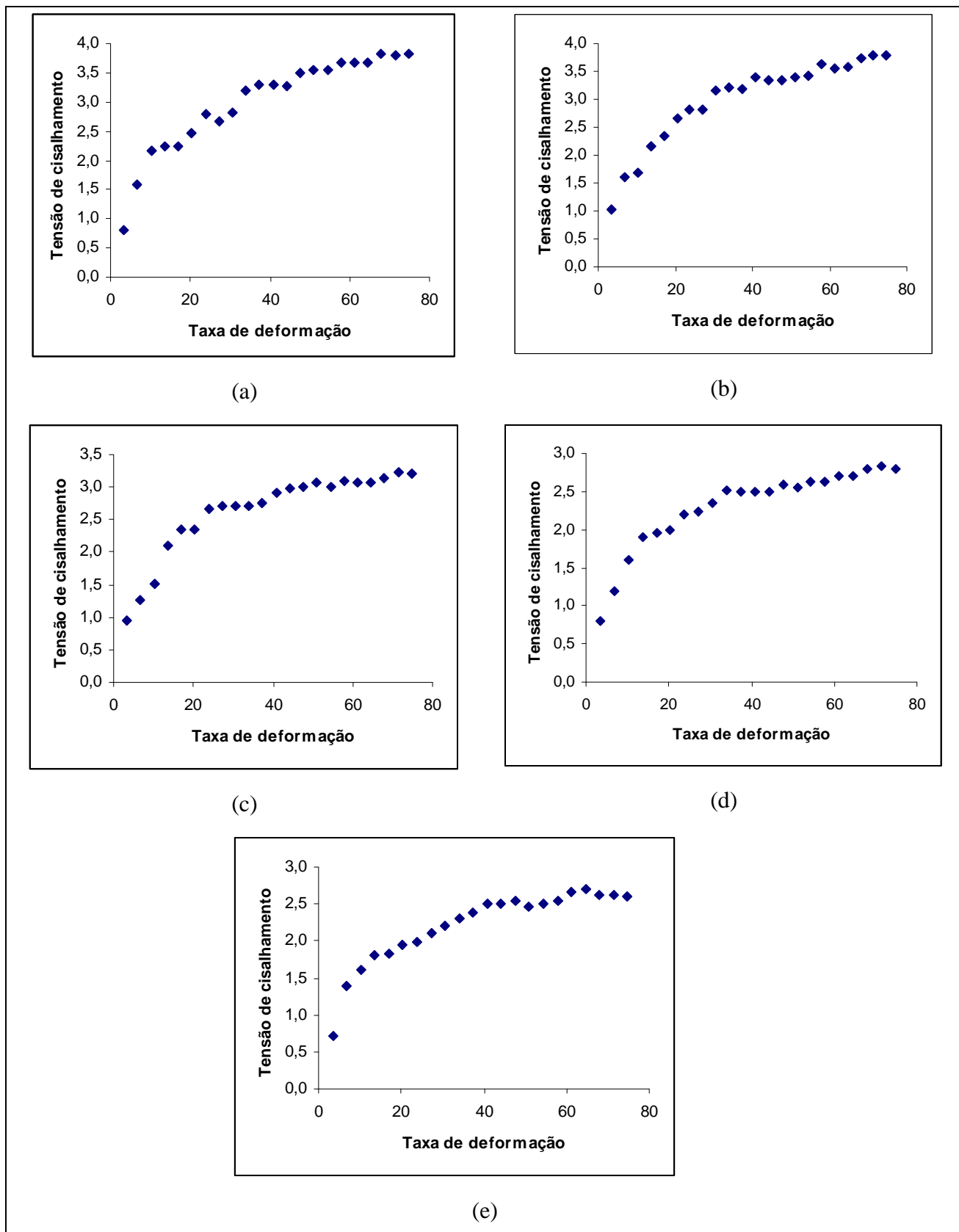


Figura 4.1: Reograma do suco tropical a 100 ppm a: (a) 20°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 35°C (e) 40°C. Nestes reogramas, os dados de Tensão de Cisalhamento estão em (dyna/cm²) enquanto que os de Taxa de deformação em (s⁻¹).

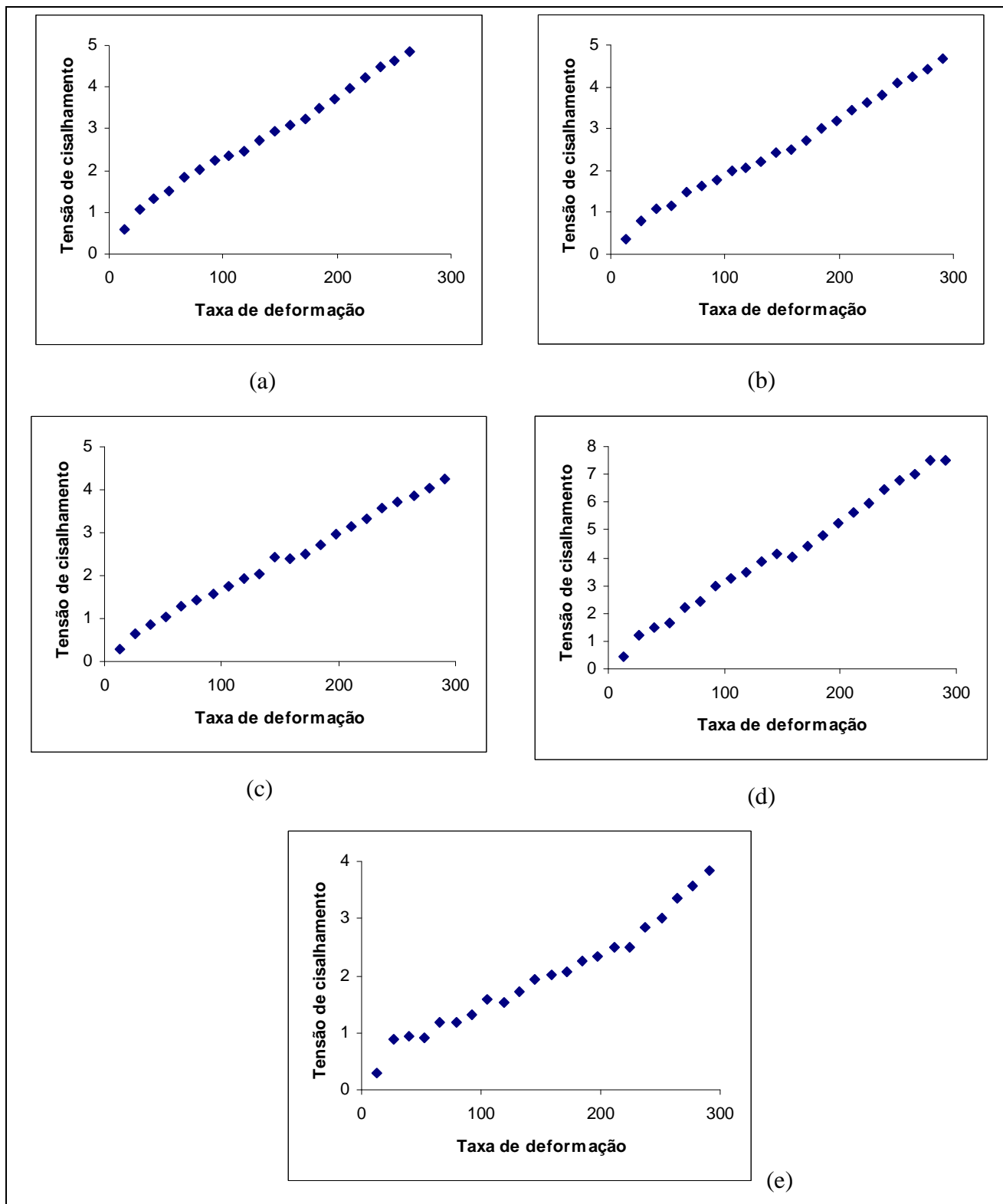


Figura 4.2: Reograma do suco tropical a 200 ppm a: (a) 20°C, (b)25°C, (c)30°C, (d)35°C (e)40°C. Nestes reogramas, os dados de Tensão de Cisalhamento estão em (dyna/cm²) enquanto que os de Taxa de deformação em (s⁻¹).

Esse comportamento não Newtoniano, segundo a teoria molecular coloidal, é devido ao atrito entre as partículas dispersas e as próprias moléculas do líquido dispersante (no caso o suco tropical de maracujá), e ainda devido às forças eletrostáticas interpartícula. Sendo esses fatores a causa responsável pelo aumento na resistência ao escoamento.

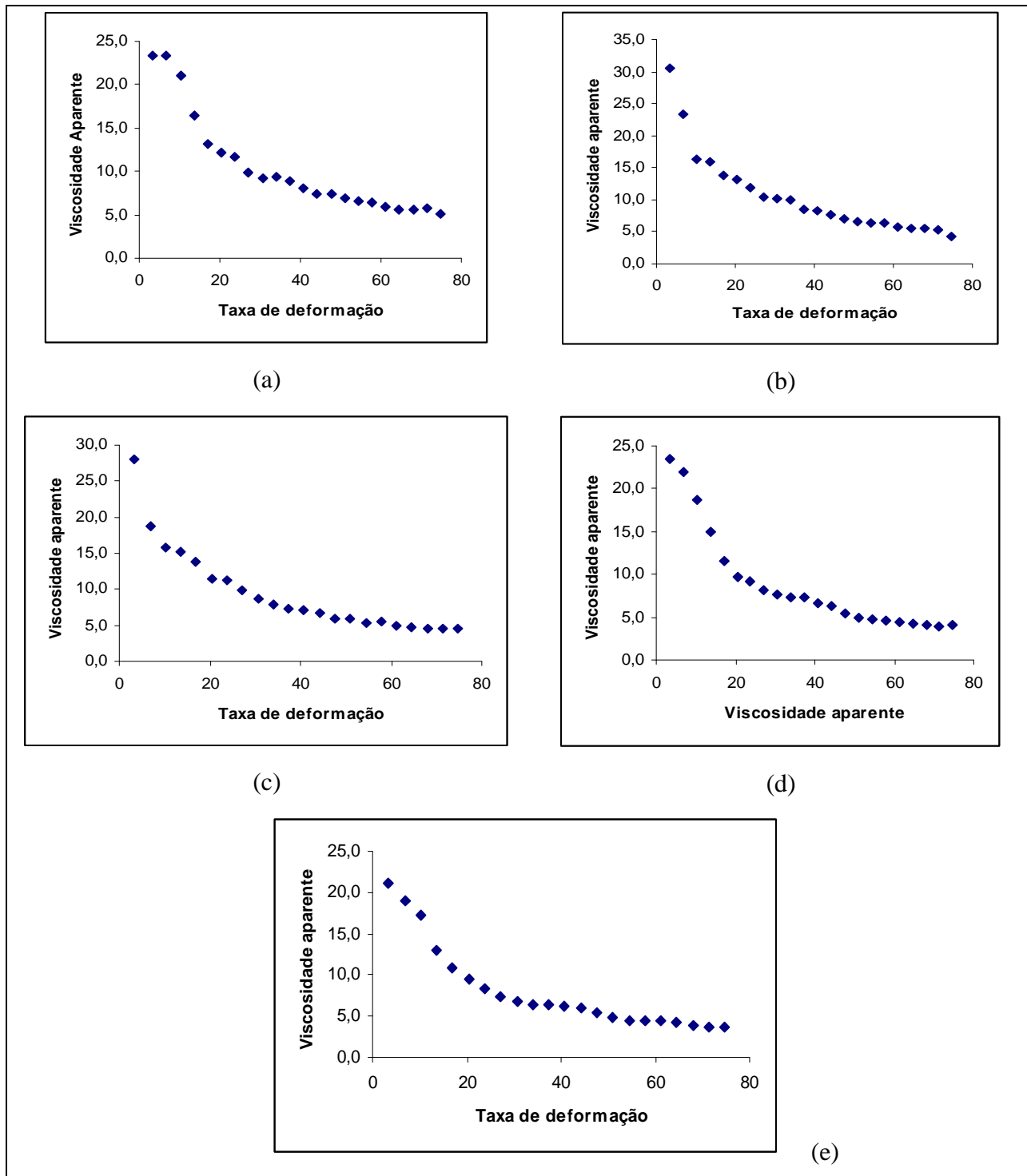


Figura 4.3: Comportamento reológico do suco tropical de maracujá tratado a 100 ppm nas temperaturas de: (a) 20°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 35°C (e) 40°C.

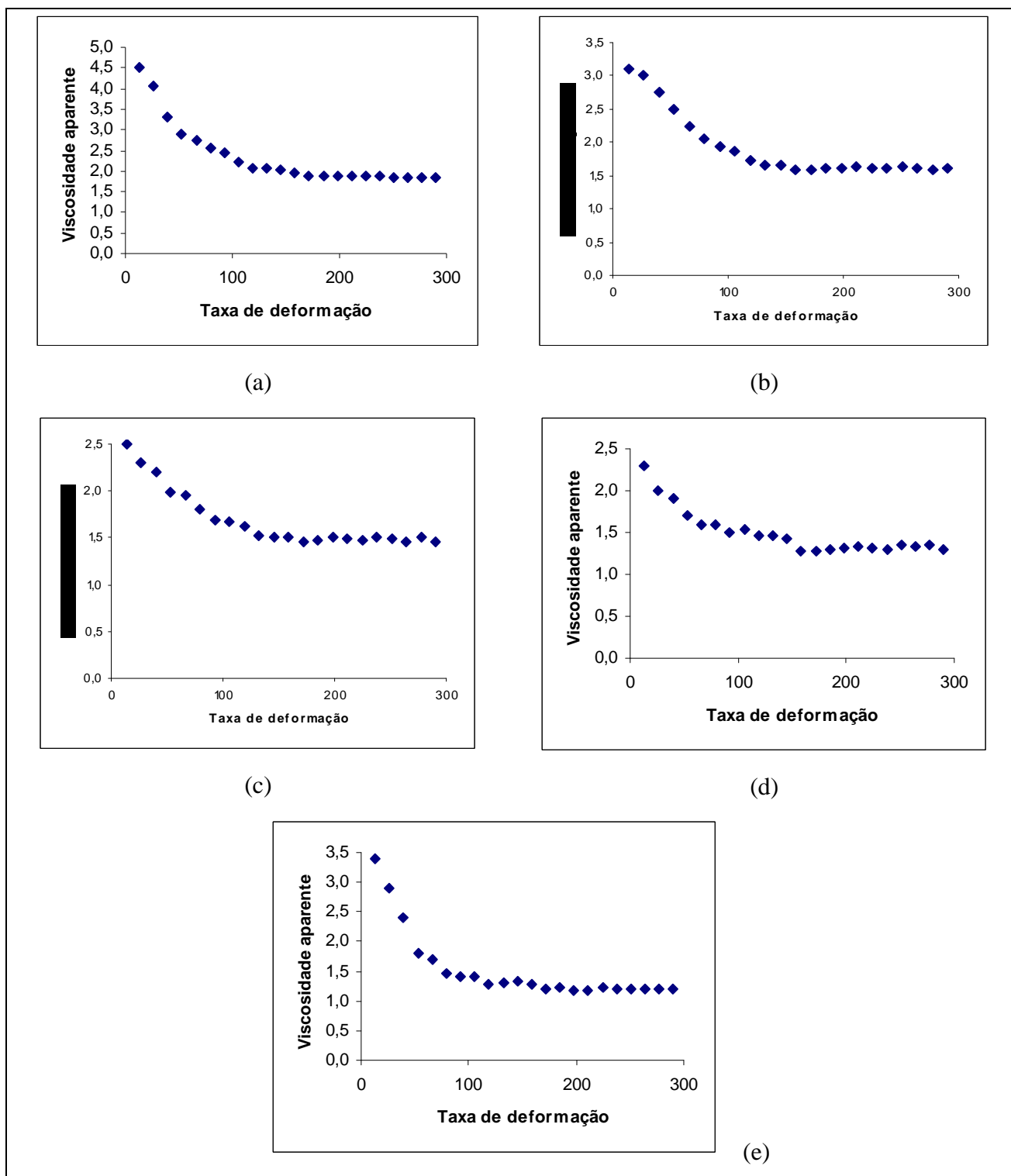


Figura 4.4: Comportamento reológico do suco tropical de maracujá tratado a 200 ppm nas temperaturas de: (a) 20°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 35°C (e) 40°C.

Observa-se, nas Figuras 4.3 e 4.4, que o aumento da taxa de deformação provoca uma diminuição da viscosidade aparente, o que indica que se trata de um fluido pseudoplástico. Para classificar o tipo de fluido foi realizado ajustes de curvas usando o

Modelo de Ostwald de Waale e o Modelo de Herschell-Buckley. E para o suco tropical com tratamento enzimático a 200 ppm foi testado ainda o modelo de Newton para viscosidade. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Dentre os modelos testados foi observado que ambos apresentam R^2 muito próximos ou iguais, porém no modelo de Herchell-Buckley para o parâmetro τ_o , que é a taxa de deformação inicial, foram encontrados valores negativos o que demonstra tratar-se de um modelo inadequado por apresentar valores irreais para o parâmetro τ_o . Sendo assim, o melhor modelo que representa o comportamento reológico do suco tropical é o de Ostwald de Waale

Para os três modelos testados, no suco tropical tratado com 200 ppm de enzima, os resultados de R^2 são iguais, exceto a 40 °C. Para o caso do suco a tropical a 200 ppm foi utilizado o modelo de Newton devido a forma (linear) do reograma apresentado na Figura 4.2.

Com os valores do índice de comportamento (parâmetro n) obtidos com os modelos de Ostwald de Waale e Herchell-Buckley, apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, apura-se que $0 < n < 1$ o que caracteriza fluido pseudoplástico. O caráter pseudoplástico verificado neste trabalho para o suco tropical de maracujá está de acordo com os resultados apresentados por TRIFIRÓ *et al.* (1987) em QUEIROZ (1998), MATSUURA (1994), MATTA (1999), DAMASCENO (2001), BALISCHI (2002) e PRATO (2003) para o suco de acerola.

A partir da análise reológica, foi possível observar que o aumento da concentração enzimática diminuiu significativamente a viscosidade aparente do suco tropical, pois as enzimas pectolíticas hidrolisam a molécula de pectina uma das grandes responsáveis pela viscosidade no suco tropical de maracujá.

Para o suco tratado a 100 ppm, o índice de consistência (parâmetro K) teve seu valor aumento aumentado com o aumento de temperatura em ambos os modelos testados, exceto a 40 °C. Por outro lado, o índice de comportamento (n) teve seu oscilando entre 0,248 e 0,374 com o aumento de temperatura, no Modelo de Ostwald de Waale. Comportamento similar foi obtido para o suco tropical tratado a 200 ppm.

Tabela 4.2: Características reológicas do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 100 ppm em diversas temperaturas.

Temperatura (°C)	Modelos			
	Ostwald de Waale		Herchell-Buckley	
20	K	0,803	K	7,56
	n	0,374	n	0,0975
			τ_o	-7,58
	R ²	0,98	R ²	0,99
25	K	0,939	K	14,9
	n	0,327	n	0,0510
			τ_o	-14,8
	R ²	0,95	R ²	0,98
30	K	0,924	K	18,4
	n	0,294	n	0,0350
			τ_o	-18,2
	R ²	0,93	R ²	0,95
35	K	0,999	K	13,6
	n	0,248	n	0,0362
			τ_o	-13,1
	R ²	0,93	R ²	0,94
40	K	0,880	K	13,3
	n	0,257	n	0,0353
			τ_o	-12,3
	R ²	0,257	R ²	0,874

Tabela 4.3: Características reológicas do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 200 ppm em diversas temperaturas.

Temperatura (°C)	Modelos					
	Ostwald de Waale		Herchell-Buckley		Binghan	
20	K	0,075	K	0,021	μ_p	0,016
	n	0,744	n	0,954	τ_o	0,635
			τ_o	0,566	R^2	0,99
	R^2	0,99	R^2	0,99		
25	K	0,042	K	0,012	μ_p	0,015
	n	0,823	n	0,995	τ_o	0,381
			τ_o	0,429	R^2	0,99
	R^2	0,99	R^2	0,99		
30	K	0,035	K	0,020	μ_p	0,014
	n	0,842	n	0,933	τ_o	0,293
			τ_o	0,192	R^2	0,99
	R^2	0,99	R^2	0,99		
35	K	0,026	K	0,012	μ_p	0,012
	n	0,881	n	0,996	τ_o	0,451
			τ_o	0,225	R^2	0,99
	R^2	0,99	R^2	0,99		
40	K	0,034	K	0,0024	μ_p	0,011
	n	0,813	n	1,06	τ_o	0,333
			τ_o	0,577	R^2	0,99
	R^2	0,98	R^2	0,98		

O aumento na temperatura provocou, em todos os casos, a diminuição na viscosidade aparente como previsto pela literatura. A elevação de temperatura reduz a viscosidade, pois nesta condição a rapidez de movimentação das partículas é mais acentuada enquanto que as forças de interação enfraquecem e as partículas ficam mais livres para escoar.

Com os dados de viscosidade e temperatura na equação (04) é possível encontrar os valores numéricos das constantes **A** e **B** os quais são apresentados na Tabela 4.4. Nas Figuras 11 e 12 é mostrado esse comportamento da viscosidade em (Poise) com o recíproco da temperatura absoluta em (K^{-1}).

Tabela 4.4 – Valores numéricos das constantes **A** e **B** da equação 2.4.

	Suco tropical a 100 ppm	Suco tropical a 200 ppm
A (P)	$6,80 \times 10^{-3}$	$5,23 \times 10^{-4}$
B (K)	1973,3	2420,6

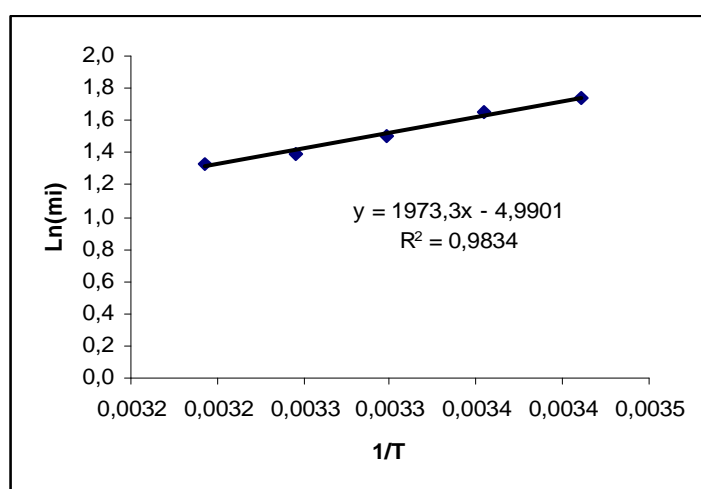


Figura 4.5 - Ajuste dos parâmetros **A** e **B** da equação 2.4 para o suco tropical de maracujá alimentado e tratado enzimaticamente a 100 ppm

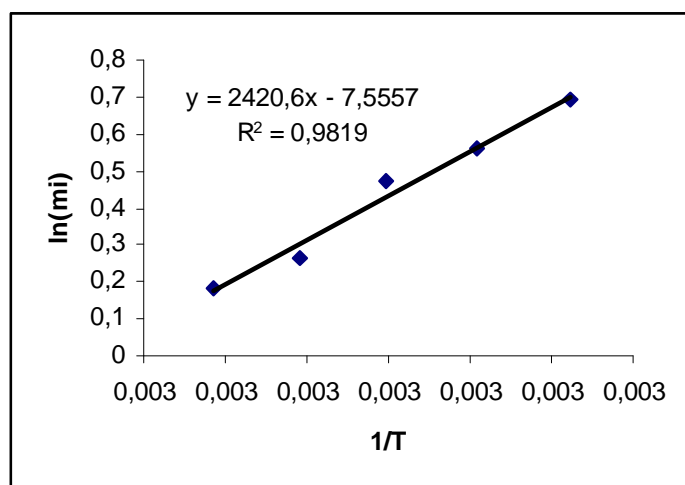


Figura 4.6 - Ajuste dos parâmetros **A** e **B** da equação 2.4 para o suco tropical de maracujá alimentado e tratado enzimaticamente a 200 ppm

VIDAL *et al.* (2000) estudaram o efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga e constataram que o comportamento reológico apresentado foi pseudoplástico. SILVA *et al.* (2005) avaliaram os efeitos da concentração e da temperatura no comportamento reológico do suco de acerola e verificaram que o mesmo apresentou um forte comportamento não newtoniano, com características pseudoplásticas para todas as faixas de temperatura e composição estudadas. VITALI e RAO (1984) avaliando os efeitos da temperatura e da concentração do suco de laranja concentrado verificaram o comportamento de fluido pseudoplástico e que o modelo de Arrhenius descreveu muito bem o efeito da temperatura sobre a viscosidade.

Substituindo os valores numéricos das constantes A e B na equação (2.3), tem-se:

$$\mu_{(100\text{ ppm})} = 6,20 \times 10^{-3} e^{\frac{1321}{T}} \quad (4.1)$$

$$\mu_{(200\text{ ppm})} = 5,23 \times 10^{-4} e^{\frac{2421}{T}} \quad (4.2)$$

As equações de (4.1) e (4.2) podem-se ser usadas para encontrar o valor da viscosidade do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente alimentado na faixa de temperatura de 20°C a 40°C, onde μ é dado em Poise e T em kelvin.

4.3- Influência da queda de pressão transmembrana e do diâmetro de poro sobre o fluxo de permeado

A influência da queda de pressão transmembrana e do diâmetro de corte das membranas sobre o fluxo de permeado foram avaliadas operando-se a unidade de microfiltração com a vazão máxima de recirculação fornecida pela bomba (800 L/h). Todo o permeado foi coletado, enquanto o retido retornava ao tanque de alimentação, tornando o suco tropical de maracujá dentro do tanque de alimentação cada vez mais concentrado, reduzindo o fluxo de permeado.

O fluxo de permeado com água pura de cada membrana limpa, a 30 °C e 1,0 bar foi fixado como parâmetro de referência para garantir que a membrana estivesse completamente limpa após a microfiltração do suco tropical de maracujá. Estes valores são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Fluxo de permeado com água desionizada em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$

Condições Operacionais	Membrana de 0,3 μm	Membrana de 0,8 μm
30°C e 1,0 bar	1155	1800

O suco tropical de maracujá foi preparado como descrito nos itens 3.1 e 3.2 para então ser alimentado no módulo de microfiltração. O fluxo inicial de permeado diminuiu com o tempo de processamento em todos os ensaios experimentais realizados, até atingirem um patamar onde permanecerem constantes, chamados de fluxos estabilizados. Essa diminuição esteve entre 35 e 60 % do seu valor inicial.

VAILLANT *et al.* (2001), no estudo sobre estratégias econômicas para a clarificação da polpa de sucos por microfiltração tangencial, relatam uma redução de 70% no fluxo (em relação ao fluxo inicial) para a polpa do suco de maracujá tratada enzimaticamente, enquanto que para o suco de manga essa redução foi de 97%, neste trabalho os autores usaram membranas cerâmicas de 0,2 μm de diâmetro nominal de poros.

PAULA *et al.* (2004) estudaram a melhoria na eficiência da clarificação do suco de maracujá pela combinação dos processos de microfiltração e enzimático. Os autores usaram uma membrana tubular cerâmica de 0,3 μm e operaram a unidade de filtração a 1,5 bar a 25 °C, obtiveram fluxo médio estabilizado igual a 16 $\text{L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$. Neste trabalho uma redução de 50 % no fluxo de permeado pode ser observado e os autores atribuem esse fato a polarização de concentração e ao *fouling*.

Para cada membrana, queda de pressão transmembrana e ensaios realizados, os fluxos estabilizados são apresentados na Tabela 4.6 e Tabela 4.7 para as membranas de 0,3 μm e 0,8 μm , respectivamente.

Tabela 4.6- Fluxos estabilizados do suco tropical de maracujá na membrana de 0,3 μm na temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$.

Concentração (ppm)	Pressão (bar)	Fluxo no ensaio 1 ($\text{kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Fluxo no ensaio 2 ($\text{kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Média de Fluxo ($\text{kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
100	1,0	57	55	56
100	3,0	62	60	61
200	1,0	60	54	57
200	3,0	48	53	51

Tabela 4.7- Fluxos estabilizados do suco tropical de maracujá na membrana de 0,8 μm na temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$.

Concentração (ppm)	Pressão (bar)	Fluxo no ensaio 1 ($\text{kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Fluxo no ensaio 2 ($\text{kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Média de Fluxo ($\text{kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
100	1,0	57	50	54
100	3,0	32	40	36
200	1,0	48	40	44
200	3,0	57	49	53

Na Tabela 4.6 pode observar para o suco tropical de maracujá pré-tratado com 100 ppm de enzima que o aumento na queda de pressão transmembrana de 1,0 bar para 3,0 bar causou um pequeno aumento no fluxo estabilizado e esse aumento foi de aproximadamente 9 % em relação ao fluxo de 1,0 bar. Por outro lado, para o suco tropical de maracujá pré-tratado com 200 ppm de enzima o comportamento observado foi o contrário, ou seja, foi constatado uma diminuição no fluxo de permeado e esta diminuição foi de aproximadamente 11% em relação ao fluxo de 1,0 bar.

Como já discutido no item 4.2 o aumento da concentração enzimática causou uma redução na viscosidade aparente do suco tropical tratado enzimaticamente e de acordo com a Lei de Darcy essa redução de viscosidade deveria causar um aumento no fluxo de permeado e tal comportamento não foi observado. Segundo BALISCHI *et al.* (2002) tratamento enzimático altera as características microscópicas da polpa, deixando-as

maiores e conseqüentemente aumentando a resistência por polarização, o que implica na diminuição de fluxo de permeado.

O aumento na queda da pressão transmembrana deveria provocar um aumento no fluxo de permeado. Isso porque, em geral, o fluxo de permeado com água pura aumenta linearmente com o aumento da queda de pressão transmembrana, o que não ocorreu com o suco tropical de maracujá, por ser tratar de uma suspensão. CHEN *et al*, 1997 citado em VERNHET *et al*, 2002 afirmam que em microfiltração, o aumento da pressão transmembrana causa aumento do *fouling* na membrana; ao contrário do que é predito pela Lei de Darcy, o ganho no fluxo de permeado não é proporcional à pressão transmembrana aplicada. Este *fouling* está relacionado aos mecanismos de formação da camada polarizada na superfície da membrana e dos vários tipos de entupimentos que podem ocorrer na superfície e no interior dos poros da membrana como descritos anteriormente na Figura 2.5 e na Tabela 2.4.

O comportamento descrito nos três últimos parágrafos também é relatado por KIRK *et al*. (1983) quando ultrafiltraram suco de pêra numa membrana de polissulfona tipo fibra oca e concluíram que o tamanho dos poros da membrana tinha pouca influência sobre a cor do suco permeado e sobre os parâmetros ótimos do processo. PRATO (2003) ultrafiltrando polpa integral do suco de acerola tratada enzimaticamente também relata o mesmo comportamento.

Na Tabela 4.7 encontram-se os resultados dos fluxos estabilizados, obtidos no processamento do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 100 e 200 ppm, usando a membrana de 0,8 μm . Para esta membrana o comportamento foi oposto ao da membrana de 0,3 μm . Em 100 ppm de concentração enzimática, o aumento na queda da pressão transmembrana provocou uma diminuição no fluxo de permeado e esta diminuição foi de aproximadamente 33%. Já a 200 ppm de concentração enzimática houve um aumento no fluxo de permeado e este aumento foi de aproximadamente 20%.

Para a membrana de 0,8 μm o tamanho das partículas também são, possivelmente, as responsáveis por esse comportamento.

Comparando as Tabelas 4.6 e 4.7 observa-se que o aumento do diâmetro médio de poros da membrana causou redução do fluxo de permeado estabilizado o que indica também que o *fouling* na membrana é o responsável por tal comportamento.

JIRARATANANON e CHANACHAI (1996) estudando os mecanismos de *fouling* na ultrafiltração do suco de maracujá com membrana de polissulfona de 30kDa a 1,0 bar e 30°C obtiveram fluxo de permeado estabilizado igual a 57 kg/h.m² e ainda observaram um

aumento nada significativo no fluxo de permeado com o aumento da queda da pressão transmembrana. Estes autores atribuem o fato a formação de uma camada gel na superfície da membrana causado pelo acúmulo de pectina e amido o que conseqüentemente aumenta a resistência ao escoamento.

VAILLANT *et al.* (1999) estudando 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. Na microfiltração do suco de maracujá sem tratamento enzimático constataram fluxo estabilizado de aproximadamente 10 L/h.m² nas mesmas condições operacionais já citadas.

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, em 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, utilizando 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.

Nesse sentido, a melhor condição operacional para o suco tropical pré-tratado enzimaticamente a 100 ppm e microfiltrado na membrana de 0,3µm é 1,0 bar, uma vez que ao aumentar a pressão até 3,0 bar, o fluxo de permeado não é triplicado e ainda o consumo de energia é maior na pressão de 3,0 bar. E ainda, a melhor condição operacional para o suco tropical pré-tratado enzimaticamente a 100 ppm e microfiltrado na membrana de 0,8µm também é 1,0 bar.

4.4- Características Físico-Químicas do Suco Tropical de Maracujá Clarificado por Microfiltração

Para cada teste realizado foram averiguados alguns parâmetros físico-químicos importantes para aferir a qualidade do suco tropical de maracujá obtido.

Nas Tabelas 4.8 a 4.11 são apresentados os resultados obtidos no processamento do suco tropical de maracujá na membrana de 0,3 µm a 35 °C, em quedas de pressão transmembranas de 1 e 3 bar e concentração enzimática de 100 e 200 ppm, respectivamente. Os resultados aqui apresentados correspondem à média obtida entre os dois testes realizados. O percentual de redução (%R) dos parâmetros analisados são apresentados na última coluna destas tabelas.

Tabela 4.8: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,3 µm, a 35 °C, 1,0 bar e 100 ppm de concentração enzimática.

Análise	Alimentado	Permeado	Concentrado	% R
pH	3,19	3,18	3,20	0,3
Turbidez (FAU)	428	12	605	97
Sólidos solúveis (°Brix)	4,2	3,6	4,6	14
Sólidos suspensos (%)	22	0	42	100
Sólidos totais (% m/m)	4,14	3,88	4,37	6
Açúcar redutor (mg/mL)	7,3	6,9	7,4	5
Densidade (kg/m ³)	1027	1020	1029	0,68

Tabela 4.9: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,3 µm, a 35 °C, 3,0 bar e 100 ppm de concentração enzimática.

Análise	Alimentado	Permeado	Concentrado	% R
pH	2,78	2,82	2,90	-1,4
Turbidez (FAU)	390	3	591	99
Sólidos solúveis (°Brix)	4,1	3,2	4,8	22
Sólidos suspensos (%)	20	0	34	100
Sólidos totais (% m/m)	4,04	3,40	4,08	16
Açúcar redutor (mg/mL)	7,4	6,8	6,5	8
Densidade (kg/m ³)	1026	1022	1028	0,39

Tabela 4.10: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,3 μm , a 35 °C, 1,0 bar e 200 ppm de concentração enzimática.

Análise	Alimentado	Permeado	Concentrado	% R
pH	2,99	2,97	2,96	0,7
Turbidez (FAU)	340	15	454	96
Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	4,6	4,1	5,0	11
Sólidos suspensos (%)	22	0	29	100
Sólidos totais (% m/m)	3,92	3,34	3,56	15
Açúcar redutor (mg/mL)	6,8	6,5	6,7	4
Densidade (kg/m^3)	1028	1025	1031	0,29

Tabela 4.11: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,3 μm , a 35 °C, 3,0 bar e 200 ppm de concentração enzimática.

Análise	Alimentado	Permeado	Concentrado	% R
pH	3,22	3,31	3,30	-2,8
Turbidez (FAU)	350	19	610	95
Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	4,4	4,0	4,6	9
Sólidos suspensos (%)	24	0	36	100
Sólidos totais (% m/m)	4,10	3,70	4,18	10
Açúcar redutor (mg/mL)	6,8	6,2	7,4	9
Densidade (kg/m^3)	1029	1025	1035	0,49

A variação da queda de pressão transmembrana e da concentração enzimática não causou uma variação significativa nos parâmetros pH e densidade dos permeados obtidos. A variação no pH só ocorrerá quando existir reação dos ácidos do suco com o material do qual é constituído a membrana. Destaca-se uma remoção total dos sólidos suspensos e redução de sólidos solúveis e totais atingindo até 22%. Esta redução de sólidos está de acordo com a redução da turbidez observado nos permeados obtidos.

Os sólidos removidos do permeado ficam na verdade depositados na membrana, causando o *fouling* que conseqüentemente reduz o fluxo de permeado.

Nas Tabelas 4.12 a 4.15 são apresentados os resultados obtidos para a membrana de 0,8 μm , nas quedas de pressão transmembrana iguais a 1 e 3 bar, na temperatura de 35°C e concentração enzimática de 100 e 200 ppm.

Tabela 4.12: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,8 μm , a 35 °C, 1,0 bar e 100 ppm de concentração enzimática.

Análise	Alimentado	Permeado	Concentrado	% R
pH	2,98	2,96	3,04	0,7
Turbidez (FAU)	289	9	598	97
Sólidos solúveis (°Brix)	3,8	3,5	4,1	8
Sólidos suspensos (%)	24	0	36	100
Sólidos totais (% m/m)	3,79	3,30	3,87	13
Açúcar redutor (mg/mL)	6,3	5,7	5,7	9
Densidade (kg/m^3)	1027	1022	1028	0,49

Tabela 4.13: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,8 μm , a 35 °C, 3,0 bar e 100 ppm de concentração enzimática.

Análise	Alimentado	Permeado	Concentrado	% R
pH	2,93	2,99	2,96	-2
Turbidez (FAU)	410	3	663	99
Sólidos solúveis (°Brix)	4,2	4,0	4,6	5
Sólidos suspensos (%)	20	0	34	100
Sólidos totais (% m/m)	4,15	3,85	4,32	7
Açúcar redutor (mg/mL)	8,5	6,5	10,3	23
Densidade (kg/m^3)	1028	1026	1031	0,19

Tabela 4.14: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,8 μm , a 35 °C, 1,0 bar e 200 ppm de concentração enzimática.

Análise	Alimentado	Permeado	Concentrado	% R
pH	2,93	2,99	2,91	-2
Turbidez (FAU)	439	2	623	99
Sólidos solúveis (°Brix)	3,9	3,1	4,3	21
Sólidos suspensos (%)	22	0	34	100
Sólidos totais (% m/m)	3,90	3,38	4,19	13
Açúcar redutor (mg/mL)	6,4	6,3	6,8	3
Densidade (kg/m^3)	1027	1025	1029	0,19

Tabela 4.15: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá processado na membrana de 0,8 μm , a 35 $^{\circ}\text{C}$, 3,0 bar e 200 ppm de concentração enzimática.

Análise	Alimentado	Permeado	Concentrado	% R
pH	2,88	2,89	2,89	-0,3
Turbidez (FAU)	280	6	390	98
Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	4,4	3,8	4,8	14
Sólidos suspensos (%)	18	0	20	100
Sólidos totais (% m/m)	3,85	3,35	4,01	13
Açúcar redutor (mg/mL)	6,3	5,1	7,4	18
Densidade (kg/m^3)	1026	1024	1028	0,19

Observa-se que houve redução total de sólidos suspensos no permeado obtido em todas as condições e que a redução de turbidez ficou entre 95 e 99%, o que caracteriza o processo de clarificação, porém os resultados em FAU, estão um pouco acima do valor considerado ótimo por PETRUS (1997) que é de 2 NTU ou 2 FAU.

Ressalta-se que a variação da queda de pressão transmembrana e da concentração enzimática não implicou numa variação significativa no pH e densidade. Já os sólidos solúveis, sólidos totais e açúcar redutor observam-se redução, sendo que algumas superiores a 10 %. Para a membrana de 0,8 μm foram constatadas reduções significativas para a turbidez e sólidos suspensos. Para a turbidez o percentual de redução foi maior de 97% para todos os testes, enquanto que para sólidos em suspensão o percentual de redução foi de 100% para todos os testes realizados. Estes resultados confirmam o entupimento dos poros da membrana e conseqüentes menores fluxos, como apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7. Os dados mostram uma pequena redução em açúcares redutores o qual é atribuído a retenção dos mesmos a superfície da membrana.

Analisando todos os resultados anteriores constata-se que o aumento de concentração de enzimas para pré-tratar o suco tropical de maracujá não melhorou o desempenho da membrana e também o aumento do diâmetro de poros não causou um aumento expressivo no fluxo de permeado nem tampouco na qualidade do suco. Em vista disso podemos inferir que a membrana de 0,3 μm foi a que apresentou os melhores fluxos e que a concentração de 100 ppm de enzima é suficiente para hidrolisar e reduzir a viscosidade do suco para que tenha um fluxo de permeado considerado bom.

Como o aumento da queda de pressão transmembrana para o suco hidrolisado com 100 ppm de enzima processado na membrana de 0,3 μm não apresentou acréscimo

importante ao fluxo de permeado (que passou de $56 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 1 bar para $61 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a 3 bar) e também como não se observou variações significativas nas características físico-químicas dos sucos permeados nas duas condições optou-se pela operação à menor queda de pressão transmembrana como melhor condição de operação para a microfiltração

4.5- Características Físico-Químicas do Suco Tropical de Maracujá Clarificado por Centrifugação

As Tabelas 4.16 e 4.17 apresentam os resultados das análises físico-químicas do suco tropical de maracujá centrifugado.

Tabela 4.16: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 100 ppm e centrifugado a temperatura ambiente

Análise	Alimentado	Permeado	% R
pH	2,65	2,65	0
Turbidez (FAU)	418	12	97
Sólidos solúveis (°Brix)	4,2	3,8	9,5
Sólidos suspensos (%)	24	< 0,5	> 98
Sólidos totais (% m/m)	3,81	3,73	2
Açúcar redutor (mg/mL)	3,1	2,0	33
Açúcar total (mg/mL)	0,362	0,270	25
Densidade (kg/m ³)	1027	1026	0,10

Tabela 4.17: Características físico-químicas do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente a 200 ppm e centrifugado a temperatura ambiente

Análise	Alimentado	Permeado	% R
pH	2,55	2,43	-5
Turbidez (FAU)	400	6	99
Sólidos solúveis (°Brix)	4,3	3,9	9
Sólidos suspensos (%)	22	< 0,5	> 98
Sólidos totais (% m/m)	3,95	3,56	10
Açúcar redutor (mg/mL)	4,8	3,4	29
Açúcar total (mg/mL)	1,535	0,510	67
Densidade (kg/m ³)	1027	1026	0,10

Nota-se que a centrifugação causou reduções de turbidez maior que 97% e ainda redução de sólidos suspensos superiores a 97% para ambos os tratamentos enzimáticos. Os

demais parâmetros analisados tiveram comportamentos similares aos obtidos pelo processo de microfiltração.

Comparando os dados das análises físicos químicas do suco centrifugado nas diferentes concentrações enzimáticas, apura-se que todos os parâmetros físico-químicos analisados não sofrem alterações muito significativas o que evidencia que a variação da concentração enzimática não altera expressivamente estes parâmetros físico-químicos analisados.

O suco centrifugado pré-tratado com 100 ppm de enzimas apresentou resultados muito próximos aos obtidos pelo processamento com a membrana de 0,3 μm e 1,0 bar, considerado a melhor condição com a membrana.

4.7- Estudos das Resistências

O modelo citado no item 3.7 para determinação das resistências foi analisado de modo a se determinar qual parcela contribuía em maior proporção para a redução de fluxo.

As tabelas 4.18 e 4.19 apresentam os valores das resistências da membrana, do fouling e da concentração de polarização para o suco tropical tratado enzimaticamente a 100 ppm e 200 ppm e posteriormente centrifugado, respectivamente.

Tabela 4.18: Resistência total, da membrana, do fouling e de concentração de polarização para o suco tropical de maracujá tratado com 100 ppm de enzima.

Membrana	Pressão (bar)	$R_T \times 10^{11}$ (m^{-1})	$R_M \times 10^{11}$ (m^{-1})	$R_F \times 10^{11}$ (m^{-1})	$R_P \times 10^{11}$ (m^{-1})
0,3 μm	1,0	24,7	4,54	10,9	9,29
	3,0	107,2	4,54	62,5	40,2
0,8 μm	1,0	39,4	3,40	22,7	13,3
	3,0	93,4	3,40	55,0	35,0

R_T : resistência total; R_M : resistência da membrana; R_F : Resistência ao fouling; R_P : Resistência Polarização

Tabela 4.19: Resistência total, da membrana, do fouling e de concentração de polarização para o suco tropical de maracujá tratado com 200 ppm de enzima.

Membrana	Pressão (bar)	$R_T \times 10^{11}$ (m^{-1})	$R_M \times 10^{11}$ (m^{-1})	$R_F \times 10^{11}$ (m^{-1})	$R_P \times 10^{11}$ (m^{-1})
0,3 μm	1,0	27,4	4,54	12,7	10,2
	3,0	66,6	4,54	37,1	25,0
0,8 μm	1,0	109,3	3,40	67,1	38,8
	3,0	198,7	3,40	129	66,3

R_T : resistência total; R_M : resistência da membrana; R_F : Resistência ao fouling; R_P : Resistência Polarização

Observa-se nos dados contidos nas Tabelas 4.18 e 4.19 que o aumento na queda de pressão transmembrana prova um aumento nas resistências isso porque à medida que se tem o aumento da queda da pressão transmembrana tem-se que as partículas são arremessadas em direção aos poros das membranas com maior intensidade de força. O

maior diâmetro de corte e maior queda na pressão transmembrana refletiram num maior valor de R_T . Constata-se ainda que R_M apresentou maior valores para membrana de $0,3 \mu\text{m}$ isto se deve a seu menor diâmetro de corte. BRIÃO (2007) obteve comportamento similar quanto ao valor de resistências no estudo membranas para o reuso de efluentes de laticínios.

Quando se compara os valores de R_F e R_P na pressão de 1,0 bar constata-se que com o aumento a concentração enzimática tem-se um aumento nas resistências. Isso devido ao fato de que ao dobrar a concentração enzimática mais moléculas de pectina serão hidrolisadas resultando em moléculas menores carregadas eletricamente a qual podem aderir uma as outras e sobre a superfície da membrana.

Comparando os valores de fluxos estabilizados, para membrana de $0,3 \mu\text{m}$, apresentados na Tabela 12 com os valores da resistência total (R_T) verifica-se que na concentração enzimática de 100 ppm o aumento na queda de pressão transmembrana causa um aumento em 9% no fluxo de permeado enquanto que R_T aumenta aproximadamente quatro vezes. Já na concentração de 200 ppm o aumento de queda de pressão transmembrana diminui o fluxo de permeado em 10% enquanto que a resistência total aumenta aproximadamente 2,5 vezes e meia.

Fazendo a mesma análise, citada no parágrafo anterior, para membrana de $0,8 \mu\text{m}$, tem-se que na concentração enzimática de 100 ppm o aumento na queda de pressão transmembrana causa uma diminuição de 33% no fluxo de permeado enquanto que R_T aumenta 2,4 vezes. Já na concentração de 200 ppm o aumento de queda de pressão transmembrana aumenta o fluxo de permeado em 20% enquanto que a resistência total praticamente dobra.

A Tabela 4.20 apresenta as porcentagens que cada resistência adicionou à resistência total ao fluxo. Para ambas as membranas, a resistência do fouling contribuiu em maior proporção em relação à resistência de concentração de polarização.

Tabela 4.20 – Contribuição (%) da resistência da membrana, de fouling e de concentração de polarização.

Membrana	0,3 μm				0,8 μm			
Concentração (ppm)	100		200		100		100	
Pressão (bar)	1	3	1	3	1	3	1	3
RM (%)	18	4	17	7	9	4	3	2
RF (%)	44	58	46	36	58	59	61	65
RP (%)	38	38	37	38	34	38	35	33

Como mostrado na Tabela 4.20 o maior parte do total da resistência foi devido ao fouling (36 -65 %). A resistência da membrana teve a menor porção de contribuição (2 – 18%) enquanto que a resistência por concentração de polarização variou entre 33 e 38%. USHIKUBO *et al.* (2007) obtiveram comportamento similar aos obtidos nesse trabalho enquanto microfiltravam suco de umbu tratado enzimaticamente com Pectinex Ultra SP-L, membrana de polipropileno de diâmetro de poro igual a 0,2 μm . Esses autores atribuem a alta resistência ao fouling devido que na microfiltração as membranas possuem poros maiores enquanto que as partículas apresentam-se em tamanhos menores sendo, portanto adsorvidos nas paredes da membrana.

JIRARATANANON e CHANACHAI (1996) estudando os mecanismos de *fouling* na ultrafiltração do suco de maracujá com membrana de polissulfona de 30kDa a 1,0 bar relatam aumento de aproximadamente cinco vezes na resistência ao fouling com aumento da pressão transmembrana de 70 para 150 kPa. Os autores ainda relatam uma diminuição na resistência quando o fluxo de permeado é aumentado.

BRIÃO (2007) no estudo da separação por membranas para reuso de efluentes de laticínios, usando membrana tubular com diâmetro de corte de 30kDa a 80 kDa de PVDF constatou que a resistência devido a concentração de polarização foi mais significativa.

CASSANO *et al.* (2007) na ultrafiltração do suco de kiwi, com membrana de PVDF e 15 kDa obtiveram o mesmo comportamento citado por BRIÃO (2007).

USHIKUBO *et al.* (2007) afirmam que para processos de ultrafiltração, onde os poros das membranas são menores as partículas rejeitadas ficam depositadas e/ou aderidas a superfície da membrana.

RAI *et al.* (2007) estudaram os efeitos de diversos tipos de pré-tratamento na ultrafiltração do suco de mosambi (*Citrus sinensis*) e afirmam que 82% da resistência total é devido ao fouling.

4.8- Comparação entre centrifugação e microfiltração

No que diz respeito à clarificação do suco tropical de maracujá, o processo de centrifugação e o processo de microfiltração são equivalentes, como podem ser observados na Tabela 4.21. Note que ambos os processos resultam num suco clarificado com 97% de redução de turbidez. Porém, para o objetivo geral deste trabalho que é produzir um suco clarificado sem partículas em suspensão o processo de microfiltração se destaca por apresentar redução total em sólidos em suspensão.

Tabela 4.21: Comparação em (%R) das análises físico-químicas do suco tropical de maracujá, pré-tratado com 100 ppm de enzima, em diferentes condições de clarificação

Percentual de redução do suco tropical de maracujá tratado enzimaticamente com 100 ppm de enzima			
Análise	microfiltrado na membrana de 0,3 μm e 1,0 bar	microfiltrado na membrana de 0,8 μm e 1,0 bar	centrifugado
pH	0,3	0,7	0
Turbidez	97	97	97
Sólidos solúveis	14	8	9,5
Sólidos suspensos	100	100	> 98
Sólidos totais	6	13	2
Açúcar redutor	5	9	33
Densidade	0,68	0,49	0,10

O suco clarificado por microfiltração na membrana de 0,3 e 0,8 μm , no que diz respeito à qualidade físico-química, são semelhantes. Isso é comprovado quando são analisados os percentuais de redução na Tabela 4.21. E para se optar por uma membrana, pode-se observar na Tabela 4.20 que a resistência devido ao *fouling* para membrana de 0,3 μm é menor. Este conhecimento é muito importante, pois o fenômeno de *fouling* é irreversível e uma vez que para eliminá-lo é preciso fazer limpeza na membrana. E quanto maior a contribuição pelo *fouling* mais agentes de limpeza e tempo serão gastos para a limpeza. Como para membrana de 0,3 μm a resistência ao *fouling* foi menor, esta membrana é a mais indicada para clarificação do suco tropical de maracujá.

5- CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho observou-se que:

- O tratamento enzimático é imprescindível para a clarificação do suco tropical de maracujá por microfiltração;
- O tratamento enzimático reduz consideravelmente a viscosidade do suco tropical, porém esse aumento não aumenta o fluxo de permeado devido ao aumento da resistência pelo fouling;
- O suco tropical de maracujá tem comportamento reológico de fluido pseudoplástico;
- O aumento na queda da pressão transmembrana não provocou um aumento significativo no fluxo de permeado a ponto de se optar a trabalhar em pressões menores devido ao baixo consumo de energia quando comparado às pressões maiores;
- Com o aumento do diâmetro de poros de 0,3 μm para 0,8 μm não causou um aumento significativo no fluxo de permeado, sendo que a membrana de 0,3 μm foi a que apresentou maior fluxo de permeado;
- A variação da queda de pressão transmembrana e da concentração enzimática não causou uma variação significativa nos parâmetros pH e densidade dos permeados obtidos;
- A redução na turbidez ficou entre 95 e 99% para os processos com membranas;
- Sólidos solúveis, sólidos totais, açúcar redutor e açúcar total observam-se redução, sendo que algumas superiores a 10 %;
- O aumento de concentração de enzimas para pré-tratar o suco tropical de maracujá não melhorou o desempenho da membrana e também o aumento do diâmetro de poros não causou um aumento expressivo no fluxo de permeado nem tampouco na qualidade do suco;
- Observou-se nas análises físico-químicas do suco centrifugado, nas diferentes concentrações enzimáticas, que todos os parâmetros físico-químicos analisados não sofrem alterações muito significativas o que evidencia que a variação concentração enzimática não altera expressivamente os mesmos;
- Verificou-se que maior parte do total da resistência foi devido ao fouling (36 -65 %).

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.A.C – Association of Official Analytical Chemists- Official methods of analysis; 14 ed. Edited by Sidney Williams, 1984.

CEPLAC - Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Disponível em <http://www.ceplac.gov.br/radar/maracuja.htm>. Acesso 06 Janeiro de 2007.

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

BARROS, S.T.D., *Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: Modelagem e Simulação do Fluxo de Permeado e Determinação dos Mecanismos de Fouling*, 2002 Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo – Brasil.

BEZERRA, J.R.M.V.; QUEIROZ, A.J.M.; GASPARETTO, C.A.; “Reologia de polpa de manga e ajuste dos parâmetros reológicos em função da temperatura”. *Revista Brasileira de Produtos agroindustriais*, Campina Grande, 2001, V.3, n. 1, p. 34-42.

BRIÃO, V.B., *Processos de separação por membranas para reuso de efluentes de laticínios*, 2007, Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Maringá – Maringá – Paraná – Brasil.

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

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

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

CASSANO, A.; DONATO, L.; DRIOLI, E.; “Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and Membrane Fouling” *Journal of Food Engineering*, 2007, Vol. 79, Issue 2, p. 612-621.

CHERYAN, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 2º Edição, CRC Press, 1998.

DAMASCENO, J.W. *Concentração do suco de acerola por osmose inversa em módulo espiral*, 2001, Tese M.Sc. – Universidade Estadual de Maringá, Maringá – Paraná – Brasil.

FERNANDES, L. M. *Clarificação do suco de acerola por processo com membrana*, 1999, Tese M.Sc., Universidade Estadual de Maringá, Maringá – Paraná – Brasil.

FIELD, R. W.; WU, D; HOWELL, J.A.; GUPTA, B.B. 1995 “Critical flux concept for microfiltration fouling”. *Journal of Membrane Science*, 100, p.250- 100, p.250-272.

FOLHA DE SÃO PAULO ON LINE: Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/equilibrio/noticias/ult263u3729.shtml>. Publicado em 02/09/2004. Acesso: 30 de Julho de 2007.

FONTES, S.R.; CAMINOTO, K.B.S.; 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 de 2007.

FUKOMOTO, L.R. DELAQUIS, P.; GIDARD, B. “Microfiltration and Ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification”. *Journal of Food Science*, v. 63, n.5., 1998.

GASSAYE, S.I; DAVIN, A. PEUCHOT, M.M.; AIM, B. “Intérêt des techniques à membrane dans la production de jus de freuits tropicaus (cas des jus clarifiés d’ánanas): A: Evolution dès flux de filtration au cours de procede” *Fruits*, 46,n. 3, p.251-258, 1991.

GILES, R.V. Mecânica dos Fluídos e Hidráulica. Tradução: Sérgio dos Santos Borde – Editora McGraw-Hill do Brasil 1976 – p 4.

GIORNO, L.; TODISCO, S.; DONATO, L.; DRIOLI, E.; “Study of fouling phenomena in apple juice clarification by enzyme membrane reator”. *Separation Science and Technology*, 33 (5), p.739-756, 1998.

GLOVER, F.A.; “Modifications to the compositions of milk”. In. Robinson, r.K., Ed. Modern Dairy Technology Advances in milk procesing, Cap 5, New York, USA, Elsevier Apllied Science, 1986.

GOMES, E.R.S.; MENDES, E.S.; PEREIRA, N.C.; BARRO, S.T.D.; “Influência de diferentes pré-tratamentos no fluxo de permeado da ultrafiltração de suco de acerola”; VIII SEMINÁRIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSAS, VII SHEB. 5 a 9 de Dezembro de 2005, Maringá PR.

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

HUMPHREY, J.L.; KELLER II, G.E.; “Separation Process Technology”, McGraw-Hill, 1st edition, p. 225-232, 1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas Analíticas. *Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, São Paulo, 1985.

JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A.; “A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice”. *Journal of Membrane Science*, 1996, v.111, p. 39-48.

KITNER, P.; BUREN, P.P.VAN “Carbohydrate interference and its correction in pectin analysis using the m-hydroxydiphenol method”. *Journal of Food Science*, 1982, v. 47, p. 746-759.

KIRK, D.E.; MONTGOMERY, M.W.; KORTEKAAS, M.G.; “Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration”. *Journal of Food Science*, (1983), v.48, p. 1663-1666.

MACHADO, J. C. V. In: “Reologia e Escoamento de Fluídos – Ênfase na Indústria de Petróleo”. Rio de Janeiro. Editora Interciência, 2002. p. 21-43

MAATSURA, F.C.A. *Processamento e Caracterização de Suco Integral e Concentrado Congelado de Acerola*, 1994. Tese de M.Sc., FEA/UNICAMP, Campinas.

MATTA, V.M. *Estudo da utilização dos processos de separação com membrana para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado*, 1999, Tese D.Sc., FEA/UNICAMP, Campinas – São Paulo – Brasil.

MEDINA, J.C.; GARCIA, J.L.M.; TOCCHINI, R.P.; HASHIZUME, T.; MORETTI, V.A.; CANTO, W.L; In: “*Maracujá, da cultura ao processamento e comercialização*” São Paulo: ITAL, 1980. 207p. (Frutas Tropicais, 9).

MULDER, M.; Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Philip Drive, Norwell, MA, U.S.A, p.101, 1991.

NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLF LUTZ, *Métodos químicos e físicos para análises de alimentos*, Vol 1, ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985 ::::

PAULA, B.; MORAES, I.V.M.; CASTILHO, C.C.; GOMES, F.S; MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C; “Melhoria na eficiência da clarificação de suco de maracujá pela combinação dos processos de microfiltração e enzimático”. *B. CEPPA*, 2004, v. 22, n.2, p. 311-314.

PRATO, A.M., *Clarificação por ultrafiltração da polpa integral de acerola tratada enzimaticamente – membrana cerâmica*. 2003, Tese de M.Sc., Universidade Estadual de Maringá – Maringá – Paraná – Brasil.

PETRUS, J.C.C; *Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de sucos de frutas*, 1997, Tese de Doutorado, FEA/UNICAMP, Campinas – São Paulo – Brasil.

PINTO, D. M.G; *Clarificação de Vinho por Ultrafiltração Utilizando Membranas Cerâmicas*, Universidade Estadual de Maringá, Paraná. Dissertação Mestrado; 2004.

QUEIROZ, A.J.M., *Estudo do Comportamento Reológico dos Sucos de Abacaxi e Manga*, 1998, Tese D.Sc, FEA/UNICAMP.

RAI, P.; MAJUMDAR, G.C.; DAS GUPTA, S.; DE, S.; *Effect of various pretreatment methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice*. *Journal of Food Engineering* 78(2007) 561-568.

SCOTT, K.; HUGHES, R.; “*Membrane Equipament and Pant Design*”, Industrial Membrane Separation Technology, 1º ed, Chapter 3, London, UK, Blackie Academic & Profissional, 1996.

SILVA, F. C. da GUIMARÃES, D. H. P. GASPARETO, C. A. “Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura”. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, SP – p121-126, 2005.

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

STREETER, V.L. WYLIE, E. B. BEDFORD, K.W. In: *Fluid Mechanics*. Editora McGraw-Hill, 1998. p 3-11.

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

TARLETON, E.S.; WAKEMAN, R.J. Understanding flux decline in crossflow microfiltration, Part I – Effects of Particle and Pore Size. *Trans IchemE*, 71, Part A, July 1993.

USHIKUBO, F.Y.; WATANABE, A.P; VIOTTO, L.A.; “Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice. *Journal of Membrane Science*. (288) 2007, p. 261-266.

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

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

VENTURI FILHO, W.G. “Tecnologia de Bebidas: Matéria prima, processamento, BPF/APPCC, Legislação e Mercado” – Editora Edgar Blucher – 2005.

VIDAL, J. R. M. B. GASPARETTO, C. A. GRANDIN, A. “Efeito da Temperatura no Comportamento Reológico da Polpa de Manga”. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, p 69-76 – 2000.

VITALI, A.A. RAO, M.A. “Flow Properties of Low-Pulp Concentrated Orange Juice: Effect of Temperature and Concentration” – *Journal of Food Science*. Vol. 49. 1984.

VITAMINASECIA. Disponível em:

<http://www.vitaminasecia.hpg.ig.com.br/maracujaorientacao.htm>. Acesso: 05 de Dezembro de 2007.

YU, Z.R.; CHIANG, B.H.; HWANG, L.S. "Passion fruit juice concentration by ultrafiltration and evaporation". *Journal of Food Science*, 1986, v. 51, n.6, p. 1501-1505.

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

ZANIN, G.M.; MORAES, F.F. de. *Tecnologia de imobilização de células e enzimas aplicada à produção de álcool de biomassas – Relatório de pesquisa n.º 2/UEM*, Junho de 1987, p. 315-321.

ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. *Microfiltration and Ultrafiltration – principles and applications*. New York: Marcel Dekker, 1996.

_____ Boletim Mensal - CEAGESP. Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo. 1992-1997.