



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JOSÉ DIOGO DA ROCHA VIANA

**MICROFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS DE CARBETO DE SILÍCIO PARA
CLARIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA ÁGUA DE COCO VERDE (*Cocos nucifera*
L.) – UMA ABORDAGEM DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS**

Florianópolis

2022

JOSÉ DIOGO DA ROCHA VIANA

**MICROFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS DE CARBETO DE SILÍCIO PARA
CLARIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA ÁGUA DE COCO VERDE (*Cocos nucifera*
L.) – UMA ABORDAGEM DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus.

Coorientador: Dr. Fernando Antônio Pinto de Abreu.

Florianópolis
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Viana, José Diogo da Rocha

MICROFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS DE CARBETO DE SILÍCIO PARA CLARIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA ÁGUA DE COCO VERDE (Cocos nucífera L.) - UMA ABORDAGEM DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS / José Diogo da Rocha Viana ; orientador, José Carlos Cunha Petrus, coorientador, Fernando Antônio Pinto de Abreu, 2022.
153 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Processo de separação com membranas. 3. Metodologia de superfície de resposta. 4. Redes neurais artificiais. 5. Quimiometria. I. Petrus, José Carlos Cunha. II. Abreu, Fernando Antônio Pinto de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

JOSE DIOGO DA ROCHA VIANA

**MICROFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS DE CARBETO DE SILÍCIO PARA
CLARIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA ÁGUA DE COCO VERDE (*Cocos nucifera*
L.) – UMA ABORDAGEM DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus - Presidente - UFSC
Dr. Paulo Riceli Vasconcelos Ribeiro - Membro Externo - Embrapa
Prof^a. Dr^a. Katia Rezzadori - Membro Externo - UFSC
Prof. Dr. Alan Ambrosi - Membro Interno - UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia de Alimentos.

Prof^a. Dr^a. Sandra Regina Salvador Ferreira
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Orientador

Florianópolis, 2022.

Dedico esse trabalho a toda minha família, em especial minha mãe, tia e avó e avô (*in memoriam*). A Débora Pio, pelo exemplo e palavras necessárias em momentos difíceis. A todos aqueles que de alguma forma me fizeram um ser humano melhor, mais sábio e consciente.

AGRADECIMENTOS

E hoje o ciclo planejado a mais de 15 anos se encerra, o título de Dr. foi conquistado e SEMPRE ficará a lembrança mais linda “do caminho até aqui”, caminho esse que nunca foi solo.

Fica em primeiro lugar o agradecimento ao meu bom Deus, meu pai, que sempre esteve presente, juntamente com minha família, em especial minha mãe, minha tia e minha avó que deram sempre muito mais do que podiam para eu cruzar essa linha de chegada, e ao meu avô (*in memoriam*), que mesmo analfabeto teve a sabedoria de tomar uma decisão que nos deixou (família) bem amparados, deixo aqui minha gratidão plena, amável, sincera e ao mesmo tempo triste, pois jamais conseguirei retribuir o que me foi dado.

Agradeço também aos meus orientadores (Prof. Petrus e Dr. Fernando Abreu) que me aceitaram e me ajudaram a trilhar esse percurso da academia com tranquilidade, tenacidade e sabedoria, que é necessário para se tornar independente. Aos amigos e colegas da Embrapa Agroindústria Tropical (laboratório de processos agroindustriais e laboratório multiusuário de química de produtos naturais), local esse que me acolheu, salientando a importância científica, mental e amiga de Arthur, Paulo, Ingrid, Ana Paula, Elenilson, Hilton, Lorena e Kirley, sem esquecer dos meus amigos estagiários e pós graduandos: Érika, Karine, Jéssica, Maico, Gilleno, Diogo, Yasmin, Vinícius, Luciliano, Sara, Gabrielle, Aida, Giselly e João Pedro. A Embrapa me deu o suporte necessário para minha pesquisa e fica aqui minha gratidão.

A Mayrla Rocha pelo carinho e pelos conselhos sempre necessários.

Agradeço também a Paraipaba Agroindústria Tropical pela água de coco, matéria-prima da pesquisa, doada sempre prontamente, foi fundamental o apoio dado.

A empresa Saint Gobain, na pessoa do engenheiro Fabiano Rodrigues, pelas doações das membranas de carbetto silício, sem essa doação não seria possível a pesquisa ser realizada, fica minha enorme gratidão.

Ao grupo “Bolsistas CAPES”, que até o dado momento existe no *Facebook*,

ali trocamos experiências, conselhos, informações científicas e acima de tudo um conforto, dado muitas vezes para aqueles que precisam de uma palavra para continuar seguindo nesse caminho da pós graduação, por vezes tão tortuoso, deixo claro meu agradecimento a todos vocês.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos pelos ensinamentos aqui conquistados.

À CAPES e ao MEC pela bolsa de doutorado concedida.

À banca, por todas as contribuições e considerações em prol da melhoria desse trabalho.

Me permito agora, me agradecer, hoje, dia 19 de janeiro de 2023, data ao qual completo 32 anos. Deixo aqui registrado que nunca esqueci e se saúde me for dada, jamais esquecerei que tudo começou de um trauma, e que a máxima de que “há males que vem para um bem” é uma verdade compreendida desde muito tempo.

Que as dores sempre sentidas na adolescência morram hoje, e que fique apenas a lembrança de que, enfim, o “bem” daqueles “males” foi alcançado. Que hoje eu consiga perdoar, se é que tenho esse direito, aqueles que me tiraram a oportunidade de apenas “sonhar”, era isso que o momento pedia, e nada mais.

Que hoje, aquela angústia travestida de raiva possa ir embora, e que todo e qualquer trauma gerado se dilua no eterno sentimento de gratidão que sempre terei pelas minhas conquistas e por ter chegado até aqui. Que minha sanidade nunca mais seja colocada em cheque pelo sentimento de aceitação, que sempre foi procurado com tanta veemência, em todos os momentos que vivi, até agora.

Os sonhos foram sonhados, as lutas foram lutadas, os erros foram cometidos, as dores foram sentidas e diante todos esses sentimentos, eu desejo a mim, sempre, com todas as forças que possuo, jamais esquecer de SER GRATO.

Não sei o que ocorrerá amanhã, não sei o que ocorrerá daqui a um mês, muito menos como será minha vida daqui a um, dois, dez anos, mas independente do futuro eu sei que conseguirei sentir e dizer o que me trouxe até aqui, apenas duas palavras, uma lição:

Muito Obrigado!

*“Eu sou de uma terra que o povo padece
Mas não esmorece e procura vencer.
Da terra querida, que a linda cabocla
De riso na boca zomba no sofrer
Não nego meu sangue, não nego meu nome
Olho para a fome, pergunto o que há?
Eu sou brasileiro, filho do Nordeste,
Sou cabra da Peste, sou do Ceará.”*

Patativa do Assaré

RESUMO

O Brasil é o quarto maior produtor de coco do mundo e o primeiro em produção de água de coco, portanto pesquisas são necessárias na área de industrialização e desenvolvimento de produtos a partir da água de coco. Este trabalho teve como objetivo a otimização de condições de operação do processo de clarificação da água de coco verde (*Cocos nucifera* L.) em membranas de carbetto de silício (SiC). Inicialmente, foram investigados os efeitos da pressão e da temperatura sobre o fluxo permeado ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e o índice de *fouling* (%) em membranas com diâmetro médio de poro de 0,3 e 0,6 μm . Dois métodos estatísticos, metodologia de superfície de resposta de faces centradas (DFC) e metodologia de redes neurais artificiais (RNA), foram comparados. Após otimizações dos parâmetros, o desempenho (fluxo permeado e resistências associadas) da membrana de SiC (0,3 μm) operando com um sistema de refluxo foi avaliado em um terceiro desenho experimental tendo como objetivo investigar os efeitos dos tempos de duração (segundos) e frequência de pulso (minutos) sobre o fluxo permeado ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e o índice de *fouling* (%). Ainda, as membranas de SiC foram estudadas mediante a membranas comerciais de polipropileno (PP) e alumina (Al_2O_3) a partir da determinação do tipo de *fouling* preponderante (modelos das resistências). Os processos (com e sem refluxo) foram comparados no produto final, mediante análises quimiométricas de PCA (análise de componentes principais) e HCA (análise de agrupamentos hierárquicos) dos compostos primários, secundários e minerais (RMN, UPLC-QToF/QDa e plasma, respectivamente). De acordo com os resultados, verificou-se que a metodologia de redes neurais artificiais (RNA) foi capaz de prever melhor os resultados em comparação com a metodologia de faces centradas (DFC), apresentando maiores coeficientes de determinação ($R^2 > 0,99$) e menores erros. No primeiro planejamento (membrana de 0,3 μm de diâmetro de poro) determinou-se 75 kPa / 30°C como parâmetros ótimos, predizendo fluxo de 605 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e índice de *fouling* de 82,79 %. Já para membrana de 0,6 μm de diâmetro médio de poro, determinou-se 60 kPa / 35 °C como parâmetros ótimos, predizendo fluxo de 1060 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e índice de *fouling* de 83,56%. No terceiro desenho experimental, os parâmetros ótimos dos tempos de duração e frequência de pulso foram de 14 segundos e 10 minutos, respectivamente, predizendo um fluxo de 450 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e índice de incrustação de 78%. Tendo o sistema com refluxo proporcionado um ganho de $\pm 25\%$ no fluxo permeado e uma diminuição de $\pm 10\%$ no índice de incrustação em comparação ao processo de clarificação sem o sistema de refluxo. Para os processos em recirculação total (FRV=1) foi constatado que os processos que não utilizaram refluxo em membranas cerâmicas de SiC e alumina obtiveram como resistência preponderante a polarização por concentração. Já os processos com membrana de SiC que utilizaram o sistema de refluxo obtiveram como resistência preponderante o *fouling*. Nas membranas de polipropileno, a resistência preponderante foi o *fouling*. Tendo o sistema com refluxo proporcionado ganhos nos parâmetros de processo é pertinente relatar que também houve perdas nutricionais em todos os componentes avaliados, sendo as menores relatadas (< 10%) para potássio, cálcio, magnésio, glicose e frutose, tais perdas não inviabilizam

a utilização do sistema com retrofluxo, mediante os ganhos de processo (fluxo permeado + índice de incrustação). Dessa forma, mediante as predições e validações com os resultados experimentais em todos os desenhos experimentais, além dos estudos dos fenômenos de incrustações, pode-se considerar haver viabilidade técnica para um possível escalonamento industrial de clarificação de água de coco com membranas de SiC, com e sem sistema de retrofluxo.

Palavras-Chave: água de coco, microfiltração, redes neurais artificiais, retrofluxo. quimiometria.

ABSTRACT

Brazil is the fourth largest coconut producer in the world and the first in coconut water production, so research is needed in the area of industrialization and development of products from coconut water. This work aimed to optimize the operating conditions of the clarification process of green coconut water (*Cocos nucifera* L.) using silicon carbide (SiC) membranes. Initially, the effects of pressure and temperature on permeate flux ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) and fouling index (%) were investigated in membranes with average pore diameters of 0.3 and 0.6 μm . Two statistical methods, centered face response surface (FCD) methodology and artificial neural network (ANN) methodology, were compared. After parameter optimizations, the performance (permeate flux and associated resistances) of the SiC membrane (0.3 μm) operating with a backflow system was evaluated in a third experimental design aiming to investigate the effects of pulse duration times (seconds) and frequency (minutes) on permeate flux ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) and fouling rate (%). Furthermore, SiC membranes were studied in comparison with commercial polypropylene (PP) and alumina (Al_2O_3) membranes by determining the predominant type of fouling (resistance models). The processes (with and without backflow) were compared in the final product by means of chemometric PCA (principal component analysis) and HCA (hierarchical cluster analysis) analyses of the primary, secondary and mineral compounds (NMR, UPLC-QToF/QDa and plasma, respectively). According to the results, it was found that the artificial neural networks (ANN) methodology was able to better predict the results compared to the centered faces methodology (FCD), presenting higher determination coefficients ($R^2 > 0.99$) and lower errors. In the first planning (0.3 μm pore diameter membrane) 75 kPa / 30°C was determined as optimal parameters, predicting a flow rate of 605 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and fouling index of 82.79 %. For membranes with 0.6 μm of average pore diameter, 60 kPa / 35°C was determined as optimal parameters, predicting a flux of 1060 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and fouling rate of 83.56%. In the third experimental design, the optimal parameters of pulse duration time and frequency were 14 seconds and 10 minutes, respectively, predicting a flow rate of 450 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and fouling index of 78%. The backflow system provided a gain of $\pm 25\%$ in permeate flux and a decrease of $\pm 10\%$ in fouling index compared to the clarification process without the backflow system. For processes in total recirculation (FRV=1) it was found that the processes that did not use backflow in SiC and alumina ceramic membranes had concentration polarization as the predominant resistance. On the other hand, the processes with SiC membrane that used the backflow system had fouling as the predominant resistance. In polypropylene membranes, fouling was the predominant resistance. As the backflow system provided gains in the process parameters, it is pertinent to report that there were nutritional losses in all the evaluated components, being the smallest losses reported ($< 10\%$) for potassium, calcium, magnesium, glucose, and fructose. Such losses do not make the use of the backflow system unfeasible by means of process gains (permeate flux + fouling index). Thus, through the predictions and validations with the experimental results in all experimental designs, in addition to the studies of the fouling phenomena, one can consider that there is technical feasibility for a possible industrial scale-up of coconut water

clarification with SiC membranes, with and without backflow system.

Keywords: coconut water, microfiltration, artificial neural networks, backflow, chemometrics.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química no sexto mês de desenvolvimento do fruto (coco verde).....	31
Tabela 2. Modelos matemáticos das resistências e coeficientes permeabilidades hidráulicas dos PSM.	43
Tabela 3. Resumo dos mecanismos de incrustação dos PSM.....	45
Tabela 4. Revisão de alguns estudos de processos agroindustriais com microfiltração – MF.	48
Tabela 5. Técnicas analíticas, especificidades e aplicações.....	50
Tabela 6. Desenho experimental com os níveis das variáveis independentes dos planejamentos com membranas de 0,3 µm e 0,6 µm.....	60
Tabela 7. Desenho experimental com os níveis das variáveis independentes do planejamento com membranas de 0,3 µm e sistema com retrofluxo.	61
Tabela 8. Resumo dos mecanismos de incrustação dos PSM.....	69
Tabela 12. Coeficientes de regressão das variáveis dependentes do primeiro desenho experimental (membrana de diâmetro médio de poro de 0,3 µm), antes e após reparametrização.	77
Tabela 13. Coeficientes de regressão das variáveis dependentes do segundo desenho experimental (membrana de diâmetro médio de poro de 0,6 µm), antes e após reparametrização.	80
Tabela 14. Coeficientes de regressão das variáveis dependentes do terceiro desenho experimental (membrana de 0,3 µm com sistema de retrofluxo), antes e após reparametrização.	84
Tabela 15. Valores de todos os parâmetros estatísticos do primeiro, segundo e terceiro desenho experimental nas metodologias estudadas (DFC – RNA).....	96
Tabela 17. Valores dos parâmetros ajustados pelo modelo de Hermia e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) relacionados com o <i>fouling</i> nas membranas de 0,3 µm e 0,6 µm.....	102
Tabela A₁. Valores experimentais e preditos na metodologia do delineamento de faces centradas (DFC) e da metodologia de redes neurais artificiais (RNA) do primeiro planejamento experimental (membranas de 0,3 µm de diâmetro médio de poro).....	138
Tabela A₂. Valores experimentais e preditos na metodologia do delineamento de faces centradas (DFC) e da metodologia de redes neurais artificiais (RNA) do segundo planejamento experimental (membranas de 0,6 µm de diâmetro médio de poro).....	139
Tabela A₃. Valores experimentais e preditos na metodologia do delineamento de faces centradas (DFC) e da metodologia de redes neurais artificiais (RNA) do terceiro planejamento experimental (membranas de 0,3 µm de diâmetro médio de poro com sistema de retrofluxo).	140

Tabela A₄. ANOVA das variáveis dependentes do primeiro desenho experimental (membrana de 0,3 µm de diâmetro médio de poro).	141
Tabela A₅. ANOVA das variáveis dependentes do segundo desenho experimental (membrana de 0,6 µm de diâmetro médio de poro).	142
Tabela A₆. ANOVA das variáveis dependentes do terceiro desenho experimental (membrana de 0,3 µm de diâmetro médio de poro com sistema de retrofluxo).	142
Tabela A₇. Determinação das permeâncias hidráulicas ($L^0_P - L^3_P$), resistências (R_T, R_M, R_C, R_R e R_I) e <i>fouling index</i> (F.I) dos processos de microfiltração de água de coco em modo concentração.	144
Tabela A₈. Determinação das permeâncias hidráulicas ($L^0_P - L^3_P$), resistências (R_T, R_M, R_C, R_R e R_I) e <i>fouling index</i> (F.I) dos processos de microfiltração de água de coco em modo recirculação – membranas de SiC com diâmetro médio de poro de 0,3 µm (processo com e sem retrofluxo) e 0,6 µm e membranas de PP e Al ₂ O ₃ com diâmetro médio de poro de 0,2 µm.	145
Tabela A₉. Identificação dos compostos secundários da água de coco verde (<i>Cocos nucifera</i> L.) integral e nas frações do processo de microfiltração (clarificado e retido) em todas as membranas estudadas (SiC, PP, Al ₂ O ₃).	147
Tabela A₁₀. Compostos orgânicos identificados na água de coco antes e depois dos processos de clarificação.	148
Tabela A₁₁. Análise de variância dos metabólitos secundários para as frações (clarificado e retido) dos processos com membranas de SiC, com polipropileno e membranas de alumina.	151
Tabela A₁₂. Análise de variância dos metabólitos primários para as frações (clarificado e retido) dos processos com membranas de SiC, com polipropileno e membranas de alumina.	152
Tabela A₁₃. Análise de variância dos minerais para as frações (clarificado e retido) dos processos com membranas de SiC, com polipropileno e membranas de alumina.	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Maiores produtores de coco do mundo.....	28
Figura 2. Componentes do fruto do coqueiro.....	29
Figura 3. Fluxograma de diferentes métodos de processamento de água de coco verde.....	34
Figura 4. Esquema ilustrativo da filtração tipo <i>dead - end</i> (A) e <i>cross - flow</i> (B). R_c é a resistência da torta formada na superfície da membrana, R_M é a resistência da membrana e J_p é o fluxo permeado.....	36
Figura 5. Classificação e aplicação dos principais processos de separação por membranas.	37
Figura 6. Esquema de demonstração do comportamento do fluxo permeado em função do tempo.....	39
Figura 7. Fatores que influenciam o <i>fouling</i> em processos de separação por membranas (PSM).....	40
Figura 8. (A – B) Gráficos <i>biplots</i> de PCA, (C) e análise de HCA por <i>heatmap</i>	51
Figura 9. Pré tratamentos: (A) sem tratamento; (B) centrado na média; (C) autoescalamento.	52
Figura 10. Sistemas de microfiltração tangencial: (A) sistema para membranas de carbetto de silício (0,3 μm e 0,6 μm); (B) sistema para membranas de carbetto de silício, com contrafluxo;(C) sistema em série de membranas de 0,2 μm de óxido de alumínio; (D) sistema para membranas fibra oca de polipropileno (0,2 μm).	54
Figura 11. Fluxograma dos estudos e otimizações dos processos de MFT.	59
Figura 12. (A) Diagrama esquemático dos modelos de RNA e do algoritmo genético desenvolvidos para o primeiro e segundo delineamento, (B) e para o terceiro delineamento.	63
Figura 13. Fluxograma das avaliações quimiométricas realizadas em todas as frações de água de coco (integral, clarificado e retido) nas análises de UPLC, RMN e Minerais (P, K, Ca, Mg, Na e Mn).....	71
Figura 14. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do primeiro desenho experimental, para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e <i>fouling index</i> (C – D).	78
Figura 15. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do segundo desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e <i>fouling index</i> (C – D).	82
Figura 16. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do terceiro desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo de permeado (A – B) e <i>fouling index</i> (C – D).....	84
Figura 17. Regressão e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) dos dados (treino, validação, teste e todo o conjunto de dados) das respostas (saídas) da rede neural artificial do primeiro desenho experimental.	88

Figura 18. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do primeiro desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e <i>fouling index</i> (C – D) na metodologia de RNA.	89
Figura 19. Regressão e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) dos dados (treino, validação, teste e todo o conjunto de dados) das respostas (saídas) da rede neural artificial do segundo desenho experimental.	91
Figura 20. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do segundo desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e <i>fouling index</i> (C – D) na metodologia de RNA.	92
Figura 21. Regressão e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) dos dados (treino, validação, teste e todo o conjunto de dados) das respostas (saídas) da rede neural artificial do terceiro desenho experimental.	94
Figura 22. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do terceiro desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e <i>fouling index</i> (C – D) na metodologia de RNA.	95
Figura 23. Evolução do fluxo de permeado e do FRV nas membranas de 0,3 μm (A) e 0,6 μm (B).	99
Figura 24. Percentual da influência das resistências R_M (resistência da membrana), R_C (resistência da polarização por concentração), R_F (resistência da camada gel – <i>fouling</i>), nas membranas de carbeto de silício (SiC) com diâmetro médio de poro de 0,3 μm e 0,6 μm	100
Figura 25. Fluxo de permeado da microfiltração de água de coco com ensaios em membranas com diâmetro médio de poro de 0,2 μm : polipropileno (A), óxido de alumínio (B) e membranas de SiC com diâmetro médio de poro de 0,6 μm (C) e de 0,3 (D), respectivamente, sendo o (E) o processamento com membranas de 0,3 μm acoplado ao sistema com retrofluxo.	105
Figura 26. Resistências ao fluxo permeado nas membranas com diâmetro médio de poro de 0,2 μm (polipropileno e óxido de alumínio) e das membranas de SiC com diâmetro médio de poro de 0,6 μm e de 0,3 μm com e sem retrofluxo.	108
Figura 27. Espectro representativo UPLC – QToF da água de coco integral com os compostos identificados.	113
Figura 28. Gráficos <i>biplot</i> da análise de PCA (A – C) e <i>heatmaps</i> das análises de HCA (B – D) dos metabólitos secundários nos processos de microfiltração com membranas de SiC (A) e a comparação dos processos com membranas de SiC, PP e Al_2O_3 (C).	113
Figura 29. (A) Comparação da rejeição dos compostos secundários nos processos de microfiltração das membranas de 0,6 μm e 0,3 μm (com e sem retrofluxo), (B) e das membranas de 0,3 μm de SiC em comparação as membranas de PP e Al_2O_3 , ambas de 0,2 μm de diâmetro de poro.	115
Figura 30. Espectro representativo RMN da água de coco integral com os compostos identificados.	116

Figura 31. Gráficos <i>biplot</i> da análise de PCA (A – C) e <i>heatmaps</i> da análise de HCA (B – D) dos metabólitos primários nos processos de microfiltração com membranas de SiC (A) e a comparação dos processos com membranas de SiC, PP e Al ₂ O ₃ (C).	119
Figura 32. (A) Comparação da rejeição dos compostos primários nos processos de microfiltração das membranas de 0,6 µm e 0,3 µm (com e sem retrofluxo), (B) e das membranas de 0,3 µm de SiC em comparação as membranas de PP e Al ₂ O ₃ , ambas de 0,2 µm de diâmetro de poro.....	121
Figura 33. Gráficos <i>biplot</i> da análise de PCA (A – C) e <i>heatmaps</i> da análise de HCA (B – D) dos minerais (K, Ca, Mg, Na, P e Mn) nos processos de microfiltração com membranas de SiC (A) e a comparação dos processos com membranas de SiC, PP e Al ₂ O ₃ (C).....	123
Figura 34. (A) Comparação da rejeição dos minerais nos processos de microfiltração das membranas de 0,6 µm e 0,3 µm (com e sem retrofluxo), (B) e das membranas de 0,3 µm de SiC em comparação as membranas de PP e Al ₂ O ₃ , ambas de 0,2 µm de diâmetro de poro.	125
Figura A₁. Desenvolvimento dos mecanismos de incrustação de acordo com os modelos de Hermia nas membranas de 0,3 µm e 0,6 µm.	146

LISTA DE ABREVIÇÕES

ANOVA	Análise univariada
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massa
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DFC	Delineamento de faces centradas
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR	Análise de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i> .
HCA	Análise hierárquica de agrupamentos
HTST	<i>High temperature – short time</i>
ICP – OES	Espectrometria de emissão ótica de plasma acoplado indutivamente
MFF	<i>multilayer feed forward</i>
MFT	Microfiltração tangencial
NIR	Espectroscopia vibracional do infravermelho próximo
OPLS	Análise dos mínimos quadrados ortogonais
PCA	Análise dos componentes principais
PFO	Polifenoloxidase
PLS	Análise dos mínimos quadrados parciais
PP	Polipropileno
PSM	Processo de separação com membranas
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
RMN	Ressonância magnética nuclear
RNA	Redes neurais artificiais
SiC	Carbeto de silício
UHT	<i>Ultra-high temperature</i>
UPLC – QTof	Cromatografia líquida de ultra performance acoplado a um sistema quadropolo
UPLC – QDa	Cromatografia líquida de ultra performance acoplado a um sistema quadropolo Dalton

LISTA DE SÍMBOLOS – ABREVIATURAS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
A	Área da membrana	m ²
AAD	Desvio médio absoluto	–
Al₂O₃	Óxido de Alumínio / Alumina	–
C_A	Concentração do componente na solução de alimentação do sistema	g.L ⁻¹
C_P	Concentração do componente no permeado	g.L ⁻¹
ε_C	Constante do bloqueio completo	s ⁻¹
ε_{CG}	Constante da formação de camada gel	s.m ⁻²
ε_i	Constante do bloqueio intermediário	m ⁻¹
ε_P	Constante do bloqueio padrão	s ^{-1/2} .m ^{-1/2}
F. I	<i>Fouling index</i>	%
J	Fluxo permeado	L.h ⁻¹ .m ⁻²
J₀	Fluxo permeado inicial	L.h ⁻¹ .m ⁻²
J_{médio}	Fluxo permeado médio	L.h ⁻¹ .m ⁻²
K_C	Área de superfície bloqueada pela membrana pelo número total de permeado na unidade de membrana	m ⁻¹
K_{CF}	Área de bolo formado por unidade de volume de permeado	m ⁻¹
K_i	Redução da área da secção transversal dos poros por unidade total do fluxo de permeado	m ⁻¹
L_p⁰	Coefficiente de permeância hidráulica da membrana limpa	m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹
L_p¹	Coefficiente de permeância hidráulica após o processo	m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹
L_p²	Coefficiente de permeância hidráulica após limpeza física	m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹
L_p³	Coefficiente de permeância hidráulica após limpeza química	m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹
MPE	Erro percentual médio	adimensional
MSE	Erro quadrático médio	adimensional
n	Constante do mecanismo de incrustação	adimensional
NMSE	Erro quadrado médio normalizado	adimensional
NRSME	Raiz quadrada média normalizada	adimensional

ΔP	Gradiente de pressão	kPa
PC_{1^a}	Componente 1 do eixo dos <i>scores</i>	%
PC_{1^b}	Componente 2 do eixo dos <i>scores</i>	%
PC_{2^a}	Componente 1 do eixo dos <i>loadings</i>	%
PC_{2^b}	Componente 2 do eixo dos <i>loadings</i>	%
R	Coefficiente de retenção	%
R_c	Resistência da polarização por concentração	m^{-1}
R_f	Resistência do <i>fouling</i>	m^{-1}
R_M	Resistência da membrana	m^{-1}
R_R	Resistência reversível	m^{-1}
R_I	Resistência Irreversível	m^{-1}
R_T	Resistência total	m^{-1}
R^2	Coefficiente de correlação	%
<i>RMSE</i>	Raiz quadrada média do erro	adimensional
<i>t</i>	Tempo	h
<i>TH</i>	Valor dos pesos dos neurônios da camada oculta	–
<i>TO</i>	Valor dos pesos dos neurônios da camada de saída	–
μ_w	Viscosidade da água	mPa.s
<i>U</i>	peso das linhas que ligam as camadas de entradas para os da camada oculta	–
v_0	Velocidade inicial por unidade de superfície por superfície da membrana	$m.h^{-1}$
V_A	Volume inicial da alimentação do sistema	L
V_P	Volume do Permeado	L
V_R	Volume final do concentrado/retido	L
X_A	Dados experimentais	–
X_M	Dados experimentais médios	–
X_P	Dados previstos	–
<i>W</i>	peso das linhas que ligam os neurônios da camada oculta aos da camada de saída	–

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Objetivo geral	27
1.1.2 Objetivos específicos	27
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1 Água de coco verde (<i>Cocus nucífera</i> L.).....	28
2.1.1 Composição química.....	30
2.1.2 Preservação e processamento da água de coco verde	32
2.2.3 Microfiltração (MF) na agroindústria de alimentos	46
2.3 Metabolômica	49
2.4 Considerações finais	52
MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Obtenção da água de coco verde (<i>Cocus nucífera</i> L.).....	53
3.2 Sistemas de microfiltração tangencial (MFT).....	53
3.3 Planejamentos experimentais – Otimização das condições de operação	58
3.3.1 Otimização dos parâmetros de operação	58
3.3.1.1 Otimização dos parâmetros de operação pelo DFC.....	60
3.3.1.2 Otimização dos parâmetros de operação pelas RNA.....	61
3.4 Microfiltração tangencial - MFT.....	65
3.4.1 Cálculos dos modelos do processo de MFT	65
3.4.2 Cálculos dos parâmetros de <i>fouling</i> da membrana.....	66
3.4.2.1 Análises estatísticas dos planejamentos experimentais e mecanismos do <i>fouling</i>	69
3.5 Análises químicas e físico-químicas	70
3.5.1 Determinação de metabólitos secundários.....	72
3.5.2 Quantificação dos metabólitos secundários	72
3.5.3 Determinação de metabólitos primários	73
3.5.3.1 Quantificação dos metabólitos primários	74
3.5.4 Análise de minerais.....	74
3.5.5 Análise quimiométrica do conjunto de dados do UPLC – QDa, RMN e ICP – OES. 75	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1 Análise dos efeitos da pressão e da temperatura sobre o fluxo permeado e o <i>fouling index</i>	76
4.1.1 Análise estatística dos desenhos experimentais – RNA.....	86

4.1.2 Comparação entre as metodologias estatísticas (DFC – RNA)	95
4.2 Estudo do fouling nos processos realizados	98
4.2.1 Processos em modo concentração – membranas de 0,3 e 0,6 µm de SiC.....	98
4.2.2 Processos em modo recirculação.....	104
4.2.2.1 Estudo das resistências – processos em recirculação total	104
4.3 Estudo dos metabólitos das frações dos processos de microfiltração.....	109
4.3.1 Estudo quimiométrico dos metabólitos secundários – avaliação por UPLC-QToF/QDa	110
4.3.2 Estudo quimiométrico dos metabólitos primários - avaliação por RMN	116
4.3.3 Estudo quimiométrico dos minerais – avaliação por ICP-OES	122
CONCLUSÃO	126
REFERÊNCIAS	128
APÊNDICE	138

DIAGRAMA CONCEITUAL DA TESE

O que?

Estudo da viabilidade de utilização de membranas de microfiltração cerâmicas de carbeto de silício (SiC) para clarificação de água de coco (*Cocos nucífera* L.) tendo como finalidade um aumento de escala piloto para escala industrial.

Porquê?

Cada vez mais a indústria de alimentos vem demandando alternativas que não alterem significativamente os componentes presentes nos alimentos e nem o seu sabor/odor. No presente caso, é importante viabilizar um sistema não térmico que mantenha as características e propriedades sensoriais da água de coco.

O que já foi feito?

- Estudos referentes ao aparecimento da cor rosada da água de coco.
- Avaliação do uso de ácido ascórbico como substituto do metabissulfito de potássio em água de coco microfiltrada.
- Avaliação dos componentes químicos e sensoriais no processamento térmico de água de coco.
- Estudo com membranas poliméricas para avaliação das resistências relacionados à permeação.

Hipótese da pesquisa

É possível:

- viabilizar o uso de um sistema de microfiltração tangencial com membranas multicanais para clarificação de água de coco.
- aplicar um processo de microfiltração tangencial com parâmetros otimizados de pressão e temperatura.

- desenvolver um processo de microfiltração tangencial acoplado a um sistema de retrofluxo para manter o tempo de processo com fluxo permeado viável.
- demonstrar por análises de perfil metabolômico a viabilidade de processos de microfiltração tangencial com membranas de carbeto de silício (SiC).

Metodologia científica

- Constituição de modelos estatísticos da otimização dos parâmetros (pressão e temperatura) em membranas com diâmetro médio de poro de 0,3 μm e 0,6 μm .
- Estudo dos compostos primários e secundários das frações químicas das membranas estudadas.
- Avaliação quimiométrica dos componentes químicos das frações (permeado e retentado) do processo de clarificação das membranas avaliadas.

Resultados esperados

- Obtenção de parâmetros otimizados de pressão e temperatura para operação com as membranas de 0,3 μm e 0,6 μm em relação às respostas estudadas.
- Desenvolvimento de um sistema eficiente com retrofluxo que consiga demonstrar um aumento significativo de tempo de processamento.
- Pouca ou nenhuma perda de compostos químicos do clarificado e retentado quando comparados com a água de coco integral.
- Uma perda menor de compostos de sabor e aroma do processo de clarificação com membranas de carbeto de silício quando comparados as outras membranas avaliadas (óxido de alumínio e polipropileno).

INTRODUÇÃO

A água de coco é uma bebida natural, tropical e bastante consumida devido às suas propriedades nutricionais benéficas à saúde, principalmente sob o ponto de vista de suprimento de elementos minerais necessários ao nosso metabolismo, com ênfase para o seu teor elevado em potássio e baixo em sódio, equilibrando os mecanismos do nosso metabolismo muscular.

Proveniente de frutos em estágio de maturação incompleto, a água de coco verde após extraída do fruto é muito perecível e sensível as inúmeras modificações bioquímicas e microbiológicas, onde um complexo processo de degradação oxidativa se apresenta como um dos maiores desafios para o setor. Tradicionalmente se utilizam de processamentos térmicos como a esterilização *UHT (Ultra High Temperature)* e pasteurização *flash HTST (High Temperature – Short Time)*, que são amplamente utilizados por terem uma eficácia muita alta no controle enzimático e microbiológico, porém promovem respostas negativas sobre suas propriedades nutricionais e organolépticas, interferindo no *flavor* e muitas vezes na cor do produto final.

Tendo em vista o ônus que o processamento térmico proporciona à água de coco, é fundamental que se tenha um avanço tecnológico capaz de gerar um produto de qualidade de nutricional, sensorial e química equivalente ao produto *in natura*, ou seja, com as menores perdas possíveis, pois a indústria de alimentos se aproxima cada dia mais de processamentos e produtos que mantenham o máximo a integralidade do produto.

A esterilização a frio é uma das vantagens de processos como microfiltração e ultrafiltração, porém, só se pode de fato falar industrialmente de esterilização a frio por processos de separação por membranas quando associa-se a um sistema asséptico e ainda assim haverá uma grande barreira a ser transposta, que é a certificação do aspecto “esterilidade comercial” por parte dos órgãos reguladores como a *FDA – Food and Drug Administration*, que regulamenta mundialmente os processos de obtenção de alimentos processados nos Estados Unidos.

Considerando-se que o processamento em escala industrial requer, entre

outras condições, alta produtividade e melhoria da qualidade do produto final, a microfiltração em fluxo tangencial apresenta-se como uma alternativa tecnológica potencialmente eficiente na obtenção de sucos de frutas clarificados com todas as características próximas daquelas observadas no produto integral *in natura*.

As membranas de carbeto de silício (SiC) possuem características específicas que somente um material com características físicas típica desse material pode proporcionar. Com uma dureza superior à do aço, o carbeto de silício possibilitou a fabricação em escala industrial de membranas com capacidades filtrantes iniciais elevadas, quando comparadas a outros materiais de fabricação de membranas, tais como a alumina e zircônia, onde uma porosidade de até 70% permite uma eficiência melhor dos parâmetros de processos como capacidade filtrante e fluxo permeado, bem como menores resistências relacionadas a todo o sistema de filtração, o que tende a viabilizar ainda mais a tecnologia estudada das membranas de SiC.

Aspectos relacionados à retenção de compostos de interesse, principalmente os minerais e açúcares, bem como a otimização das condições operacionais, em busca de um processo rentável sob o ponto de vista econômico e industrial, associados a um estudo detalhado da metabolômica e quimiometria das frações permeado e retido, se fazem necessários tendo em vista as possíveis interações produto-membrana e seus impactos sobre as características nutritivas, sensoriais e bioquímicas da água de coco processada por microfiltração tangencial.

Tendo em vista a capacidade filtrante e as possibilidades de uso desse novo material para fabricação de membranas, o presente trabalho se propôs a realizar um estudo detalhado sobre o uso desse tipo de membranas mediante otimizações dos parâmetros de processos de microfiltração para a obtenção de uma água de coco clarificada, com o menor impacto sobre suas características bioquímicas, nutricionais e sensoriais com a finalidade de viabilizar a utilização de membranas de carbeto de silício (SiC) pelo setor agroalimentar.

1.1 Objetivo geral

Validar a utilização de membranas multicanais cerâmicas de carbeto de silício (SiC) para clarificação de água de coco (*Cocos nucifera* L.) para futura implementação em escala industrial.

1.1.2 Objetivos específicos

Otimizar os parâmetros de processo (pressão e temperatura) na microfiltração tangencial de água de coco em membranas de 0,3 µm e 0,6 µm de diâmetro médio de poro.

Comparar os modelos estatísticos (delineamento de faces centradas e redes neurais artificiais) de otimização dos parâmetros de processo.

Otimizar os parâmetros de processo (tempo de pulso e frequência de pulso) na microfiltração tangencial acoplada a um sistema de refluxo com membranas de 0,3 µm de diâmetro médio de poro.

Comparar a clarificação de água de coco por três diferentes tipos de membranas (membranas de carbeto de silício, óxido de alumínio e polipropileno).

Estudar o processo de colmatção (*fouling*) do processo de clarificação de água de coco nas membranas avaliadas.

Avaliar o perfil metabolômico dos metabólitos primários e secundários das frações (permeado e retentado) dos processos de clarificação nas membranas estudadas, utilizando, *UPLC – QToF /QDa* e *RMN*.

Avaliar a composição de minerais das frações (permeado e retentado) do processo de clarificação nas membranas estudadas, utilizando, *ICP – OES*.

Realizar as análises quimiométricas dos dados químicos utilizando a análise de componentes principais (*PCA*), agrupamentos hierárquicos (*HCA*) por mapas de calor (*heatmap*).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

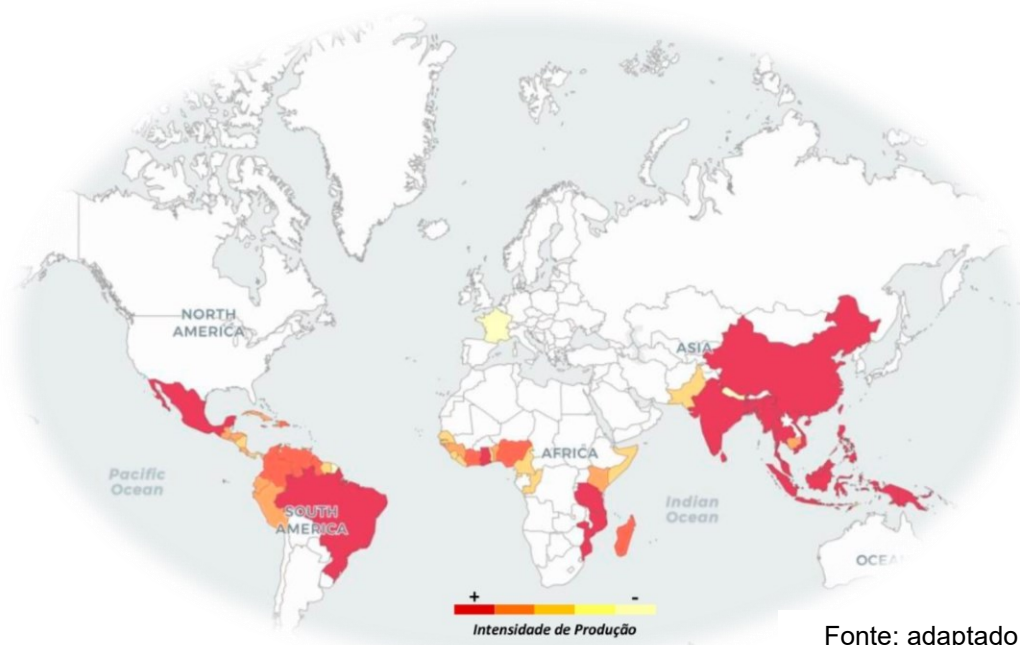
2.1 Água de coco verde (*Cocos nucifera* L.)

Cocos nucifera L. é uma espécie pertencente à família das Arecaceae e trata-se de uma planta não endêmica do Brasil, de origem asiática e largamente cultivadas nas regiões nordeste, norte e sudeste do país (LEITMAN et al., 2015).

A incessante busca por uma alimentação mais saudável é uma tendência mundial que contribui para a substituição de bebidas industrializadas por sucos de frutas naturais, incluindo a água de coco, que é uma bebida refrescante e natural, consumida principalmente nas regiões tropicais do mundo (BENASSI, 2006; FONSECA et al., 2009; WALTER et al., 2009; DEBMANDAL; MANDAL, 2011).

De acordo com a FAO (2020), a produção mundial de coco foi de aproximadamente 55 milhões de toneladas, principalmente nas Filipinas, Indonésia e Índia, sendo o Brasil o quarto maior produtor de coco, com quase 2 milhões e meio de toneladas em 2020 (Figura 1). No mercado global, o fruto do coqueiro é destinado, especialmente, à produção da chamada copra, base de derivado como óleo de coco (62%) e farinha de coco (33,1%). A região Nordeste do Brasil continua sendo a maior produtora (71,2%), com 81,3% da área total cultivada no País.

Figura 1. Maiores produtores de coco do mundo.



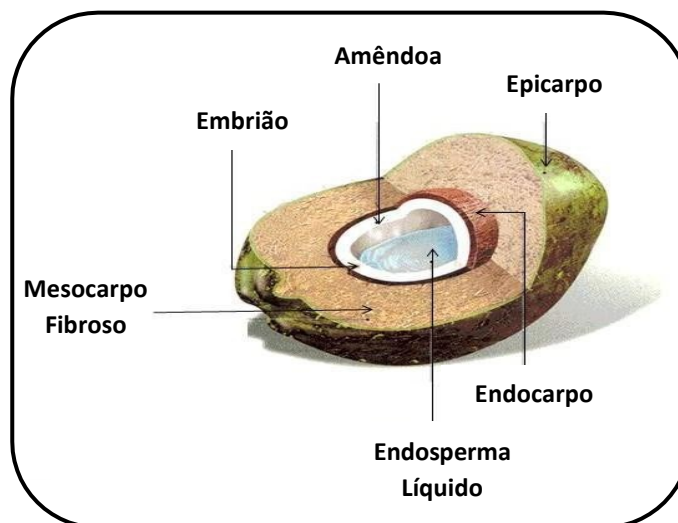
Fonte: adaptado de FAO (2020).

O Brasil, porém é o maior produtor de água de coco do mundo, sendo o Ceará estado que mais exporta (água de coco com °Brix inferior a 7,4) e importa (água de coco com °Brix superior a 7,4) (BERNARDO et al., 2018).

A água de coco é uma bebida natural rica em minerais, açúcares, vitaminas, e aminoácidos, comumente fornecida como substituto da água para saciar a sede. Segundo a legislação brasileira, água de coco é a bebida obtida da parte líquida do fruto do coqueiro (*Cocos nucifera* L.), por meio de processo tecnológico adequado, não diluída e não fermentada (BRASIL, 2009). É um líquido claro, incolor, pouco viscoso e levemente doce, apresentando um sabor ligeiramente ácido, com pH compreendido entre 4.2 e 6.0. É comercializada *in natura*, dentro do fruto ou após processamento, ao qual é submetida a várias etapas de esterilização e adição de conservantes/estabilizantes (ARAGÃO et al., 2002; AWUA, DOE e AGYARE, 2011; DEME et al., 2013).

Fisiologicamente o coqueiro tem como fruto o coco, uma drupa que compreende um epicarpo, formado por uma camada mais externa da casca, um mesocarpo fibroso e um endocarpo lenhoso. O endocarpo por sua vez suporta o endosperma, porção comestível do coco, composto pelo albúmen sólido e branco de espessura variada, dependendo da idade do fruto, e endosperma líquido, chamado de água de coco (Figura 2) (LEBER; FARIA, 2003).

Figura 2. Componentes do fruto do coqueiro.



Fonte: adaptado de SUCUPIRA (2016).

2.1.1 Composição química

A água de coco tem suas características físico químicas influenciada em decorrência do grau de maturação, variedade e desenvolvimento do fruto, além de fatores ambientais como região e época do ano (YONG et al., 2009).

A água de coco verde representa aproximadamente 25% do peso do fruto e é rica em nutrientes de fácil absorção como água, carboidratos, vitaminas, sais minerais, enzimas, aminoácidos, ácidos graxos, ácidos orgânicos e fitormônios, conforme apresentado na Tabela 1 (MAGALHÃES et al., 2005; ARAGÃO, 2000; YONG et al., 2009; LIMA et al., 2015).

Os açúcares são considerados um dos componentes mais importantes da água de coco, apresentam-se na forma de redutores (glicose e frutose) com concentrações que alcançam níveis máximos de 5% entre o 6º e 7º mês de desenvolvimento, período em que a quantidade de água também é maior e com melhor aceitação de sabor. Geralmente a água de coco começa a se formar em torno do 2º mês após a abertura da inflorescência, atingindo volume máximo por volta do 5º ao 7º mês, sendo este o período recomendado para a colheita. Com a maturação, a concentração de açúcares redutores diminui para até 1%, com a formação de açúcares não-redutores (sacarose), isso ocorre em até 10 meses, dessa forma, ao final da maturação, o teor de açúcares totais é aproximadamente 2% (JAYALEKSHMY et al., 1984; CAMPOS et al., 1996; ROSA; ABREU, 2000).

Srebernich (1998) afirma que o principal ácido presente na água de coco é o ácido málico. Para a água de coco que processada, a legislação brasileira, nesses casos, permite a adição de ácido cítrico com a finalidade de correção da acidez (BRASIL, 2009). Deve-se salientar que alterações bioquímicas em decorrência de contaminações microbianas podem ocorrer durante alguma etapa do processamento como a extração, armazenamento, envase e transporte, dificultando a conservação após a abertura do fruto. No interior do fruto, a água de coco encontra-se estéril e estável, tornando-se instável quando extraída, tendo um limite de poucos dias de armazenamento (AWUA; DOE; AGYARE, 2011).

Tabela 1. Composição química no sexto mês de desenvolvimento do fruto (coco verde).

CARBOIDRATOS	Sacarose	(g/100g)	0,06	ÁCIDOS GRAXOS	Saturados	Ácido cáprico	(g/100g)	0,0007	
	Glicose		2,61			Ácido laurico		0,002	
	Frutose		2,55			Ácido mirístico		0,0023	
AMINOÁCIDOS	Alanina	(mg/g)	1,13			Ácido palmítico		0,0219	
	Arginina		0,13			Ácido margarico		0,0009	
	Ácido aspártico		1,60			Ácido esteárico		0,0039	
	Ácido glutâmico		3,44		Ácido araquídico	0,0016			
	Glicina		0,43		Monoinsaturados	Ácido palmitoléico		0,0011	
	Histidina		0,39			Ácido elaidico		0,0194	
	Isoleucina		0,26		Polinsaturados	Ácido linoléico		0,0114	
	Leucina		0,66			Ácido araquidônico		0,0014	
	Lisina		4,72			FITORMÔNIOS		Auxinas	Ácidoindol-3-acético
	Metionina		0,22	N ⁶ -isopenteniladenina	0,26				
	Fenilalanina		0,26	Dihidrozeatina	0,14				
MINERAIS	(mg/100g)	Ca	27,35	Trans-zeatina	0,09				
		Fe	0,06	Cinetina	0,31				
		Mg	6,64	O-topolin	3,29				
		P	4,66	Dihidrozeatina O-glucosídeo	46,60				
		K	20,70	Na	1,75		Trans-zeatina O-glucosídeo	48,70	
							Trans-zeatina ribosídeo	76,20	
							Cinetinribosídeo	0,33	
		Zn	0,07	Giberelinas	Giberelina1		16,70		
		Cu	0,01		Giberelina3	37,80			
		Mn	0,012		Acido Abcísico	Acido abcísico	65,50		
S	0,58	VITAMINAS	C	7,41					
Al	0,07		B ₁	*	-				
B	0,05		B ₂		0,01				
				ÁCIDOS ORGÂNICOS	Ácido tartárico		1,60		
					Ácido málico		**	3,17	

* (mg/100 dm³) ** (mg/100 DM)

Fonte: adaptado de SANTOSO et al. (1996); ARDITTI (2008), YONG et al. (2009) e LIMA et al. (2015).

2.1.2 Preservação e processamento da água de coco verde

O mercado da água de coco está ao longo dos anos em expansão e a indústria necessita atender essa demanda crescente, tendo que transformar uma matéria-prima naturalmente perecível em um produto estável e seguro. Dessa forma, para atender as exigências do mercado internacional a água de coco precisa ser tratada de forma muito cuidadosa, bem como toda sua cadeia de controle (transporte, acondicionamento, armazenamento etc.), observando sempre as características sensoriais originais e sua composição bioquímica (ALAVE, 2011).

Tradicionalmente a água de coco é comercializada dentro do próprio fruto, porém essa prática envolve diversos problemas relativos ao transporte, armazenamento e perecibilidade do produto. Justificam-se o desenvolvimento de técnicas de processamento que permitem o envase da água de coco verde, viabilizando a sua comercialização para locais distantes de sua origem, com melhor conservação e menor exigência de espaço para o transporte (MAGALHÃES et al., 2005).

Em países da Ásia e no Brasil, estão disponíveis para venda água de coco em diferentes tipos de embalagens, como latas, garrafas de plástico e de vidro, embalagens de Tetra Pak[®], porém é ainda muito explanado entre os consumidores que existe uma diferença considerável entre os produtos de água de coco processada e a água de coco *in natura*. Logo, prolongar a vida de prateleira da água de coco, sem alterar suas propriedades organolépticas e nutritivas permanece, ainda, um desafio (PRADES et al., 2012).

Os tratamentos térmicos e não térmicos estão entre as tecnologias desenvolvidas, podendo ser combinados ou não com aditivos químicos. O resfriamento e o congelamento são os processamentos térmicos mais utilizados pela indústria de alimentos (água de coco). Quando tais processos são realizados sem tratamentos complementares, a vida de prateleira da água de coco refrigerada a 6°C será de até três dias, dependendo fundamentalmente das condições de sanitização empregadas no processamento, do tempo decorrido entre a abertura do coco e o envase e do grau de maturação dos frutos utilizados (CABRAL;

PENHA; MATTA, 2005).

A pasteurização é outra tecnologia empregada no processamento de água de coco e tem como finalidade reduzir os níveis de contaminação microbiana. A temperatura do processo deve situar-se entre 75°C a 90°C e tanto a temperatura quanto o tempo de pasteurização devem ser otimizados, considerando os atributos sensoriais do produto e o tipo de equipamento requerido (ROSA; ABREU, 2000).

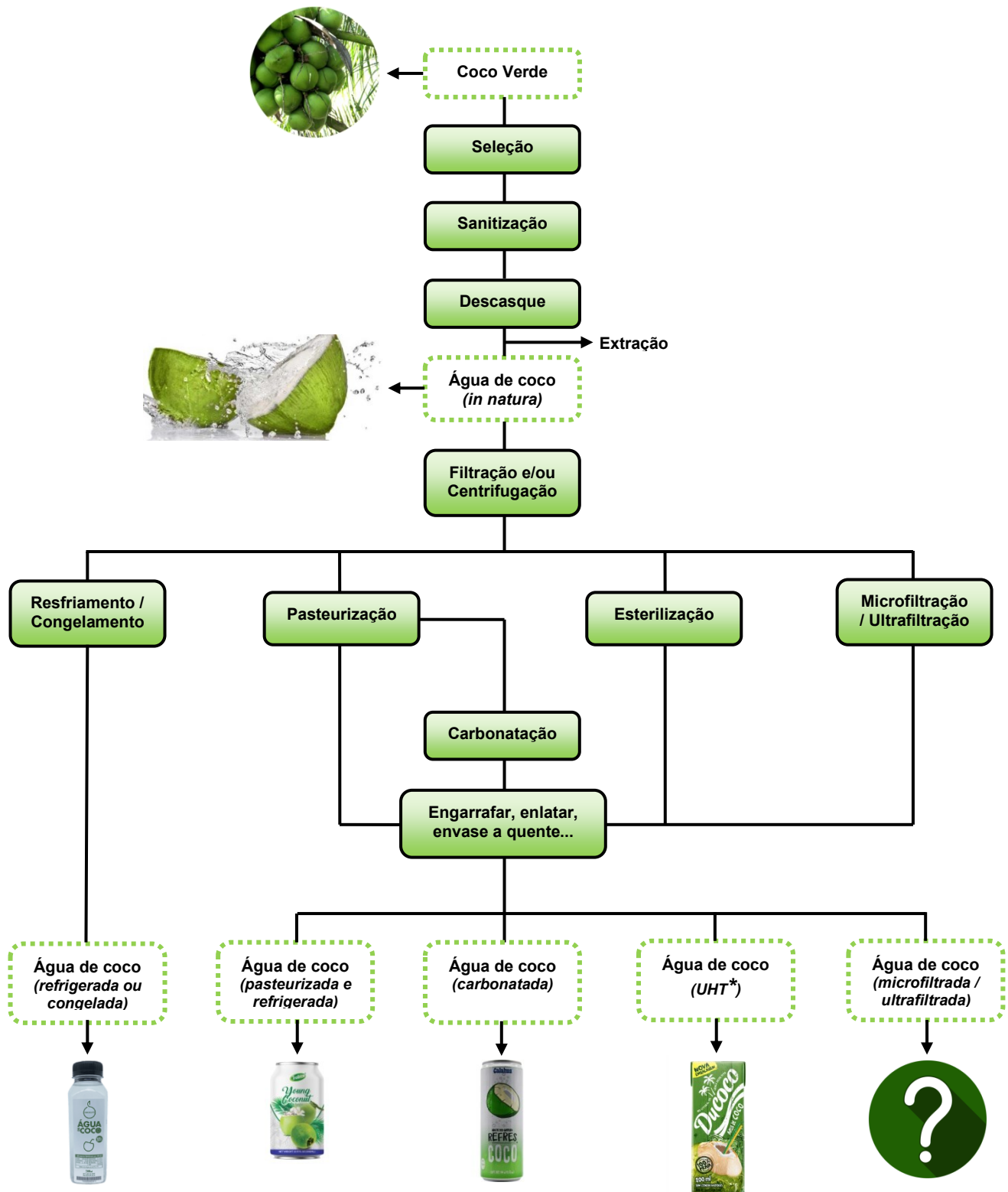
Já no processo de esterilização por UHT, a água de coco é submetida à temperatura de 140°C por poucos segundos ($\pm 3s$). O ônus desse processo são as alterações indesejadas na estrutura nutricional e no sabor, mesmo o processo sendo em um curtíssimo intervalo de tempo, sendo esses os principais motivos para limitação do uso desta tecnologia (ROSA; ABREU, 2002; AGRICULTURA 21, 2003).

A microfiltração e a ultrafiltração são tratamentos não térmicos de filtração por membranas que surgem como alternativas para estabilizar os componentes nutricionais, organolépticos (sabor e aroma natural) da água de coco, tendo em vista que ocorre a esterilização comercial (temperatura ambiente) se o processo for conduzido completamente de forma asséptica. Além disso, a ultrafiltração é capaz de separar enzimas como a polifenoloxidase (PFO) que promovem o escurecimento enzimático, cujas massas moleculares são 49,2 e 73,8 kDa, respectivamente (DUARTE; COELHO; LEITE, 2002).

Há diversos métodos de conservação da água de coco verde e o fluxograma da Figura 3 apresenta as diferentes vias de processamento.

Em qualquer um dos métodos citados, deve-se estudar a otimização dos parâmetros de processo e minimizar a exposição ao ar, a fim de solucionar problemas sensoriais relacionados às mudanças no aroma, sabor e coloração da água de coco.

Figura 3. Fluxograma de diferentes métodos de processamento de água de coco verde.



Fonte: adaptado de PRADES et al. (2012).

* Pasteurização rápida (altas temperaturas em curto intervalo de tempo).

⬡ : Produto

2.2 Processos de Separação por Membranas (PSM)

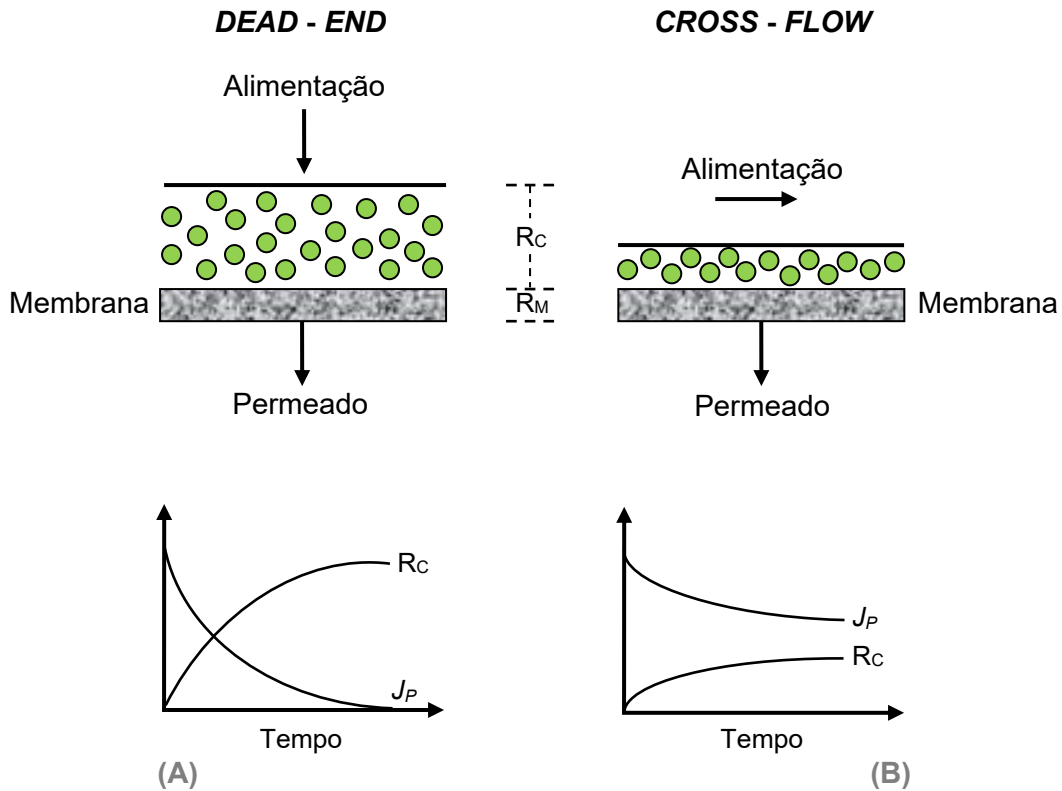
Atualmente tem-se procurado cada vez por mais alternativas tecnológicas mais “verdes”, mas limpas, ou seja, de novos processos que reduzam o consumo energético, de matérias-primas, os impactos ambientais, o desperdício no geral. Há assim uma valorização de tais tecnologias, com objetivo de suprir uma demanda crescente do mercado.

Os processos de separação por membranas (PSM) surgiram como uma alternativa a os processos de clarificação e concentração como a evaporação, destilação, centrifugação, absorção e troca iônica (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Os PSM's são amplamente aplicados na indústria de laticínios e de sucos, desde a descoberta das membranas assimétricas por Loeb e Souriragin em meados da década de 60 (D'SOUZA; MAWNSON, 2005). A substituição ocorre devido às diversas vantagens inerentes aos PSM, sendo estas, a alta seletividade, a facilidade de operação e de escalonamento, utilização de temperaturas amenas, resultando na preservação dos compostos termolábeis, e também menores gastos energéticos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MELLO; PETRUS; HUBINGER, 2010).

De uma forma simples o PSM consiste no bombeamento de uma solução sob pressão através da superfície da membrana. A Figura 4 ilustra os tipos de filtração existentes:

1. *Dead-end* ou filtração estática: o fluido escoar perpendicularmente à membrana favorecendo o depósito de material particulado na superfície desta, necessitando então que o processo seja interrompido para a limpeza ou substituí-se a membrana em maior frequência.
2. *Cross-flow* ou filtração tangencial: a solução ou suspensão escoar paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a esta (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 4. Esquema ilustrativo da filtração tipo *dead - end* (A) e *cross - flow* (B). R_c é a resistência da torta formada na superfície da membrana, R_M é a resistência da membrana e J_p é o fluxo permeado.



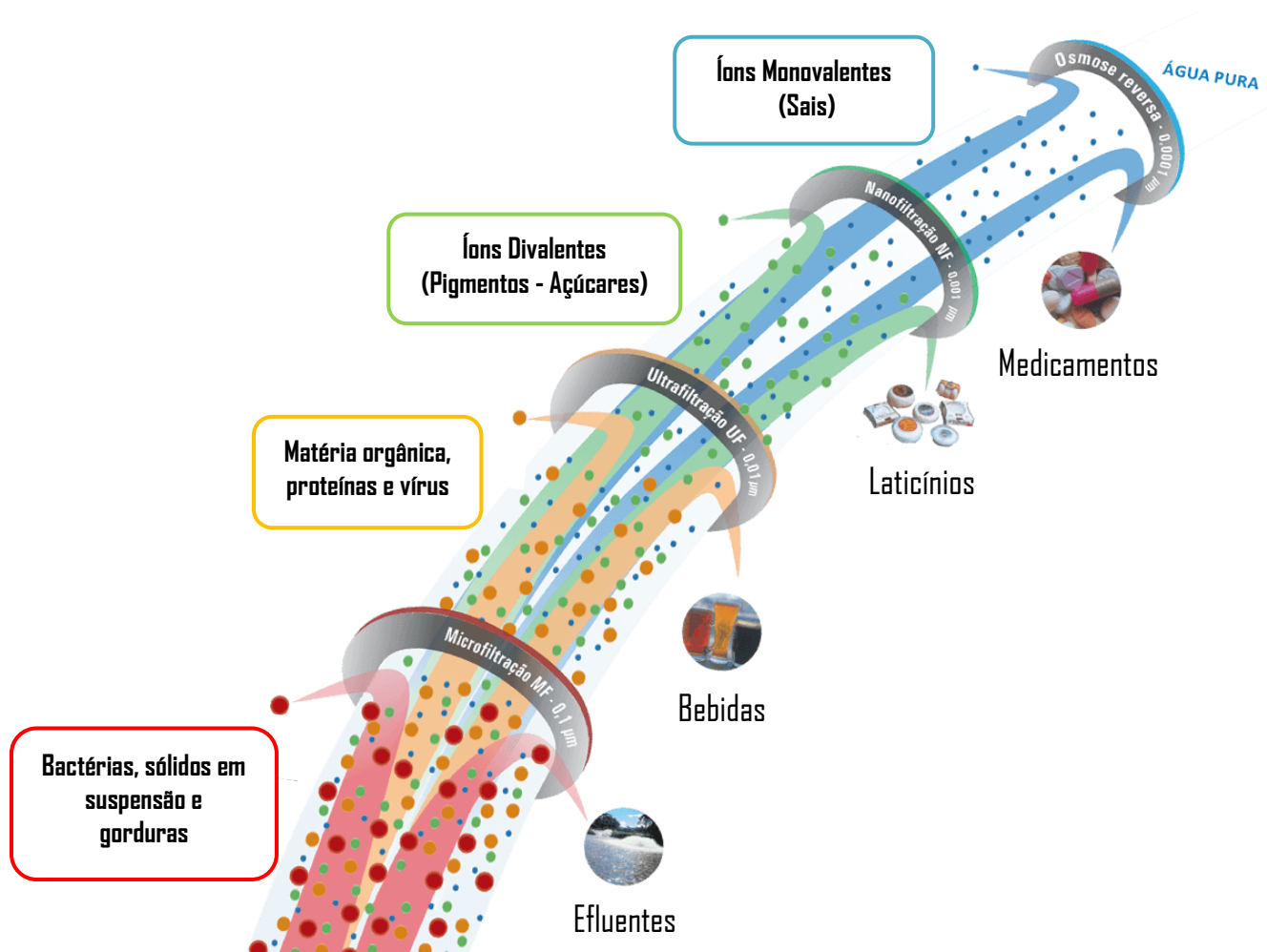
Fonte: adaptado de CHERYAN (1998).

As membranas podem ser classificadas pelo seu material de fabricação, logo podem ser classificadas em orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (cerâmicas ou vítreas). As membranas inorgânicas possuem maior estabilidade térmica e maior resistências a compostos químicos o que por consequência promove uma maior facilidade/flexibilidade de limpeza e uma maior vida útil (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

De acordo com Cheryan (1998), as membranas orgânicas e inorgânicas podem ser classificadas também quanto à presença ou não de poros (densas ou porosas) e em relação à sua estrutura (simétricas ou assimétricas). Em membranas porosas a separação dos compostos ocorre, geralmente, pela diferença do tamanho dos poros da membrana e dos componentes da solução. Em membranas densas, o transporte dos solutos ocorre devido o processo de difusão através do material da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Todo processo de separação por membranas só ocorre se houver uma força agindo no sistema, essa força é conhecida como força motriz, geralmente representa em termos de potencial elétrico ou potencial químico (CHERYAN, 1998). Nos processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa a força motriz é a pressão hidráulica, sendo necessário um aumento dela proporcional à diminuição do tamanho de poro. Já em processos como evaporação osmótica e pervaporação a força motriz é a diferença de concentração (RODRIGUES, 2002; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006, MIERZWA et al., 2008). A Figura 5 apresenta resumidamente um diagrama esquemático dos PSM que utilizam o gradiente de pressão hidráulica como força motriz.

Figura 5. Classificação e aplicação dos principais processos de separação por membranas.



Fonte: adaptado de TIA Brasil©

Os PSM vêm a cada ano aumentando suas aplicabilidades na indústria, expandindo e sendo utilizados em várias áreas. Processos mais conhecidos, com relevante desempenho em diversos setores (indústria química, alimentícia, biotecnológica e em tratamento de efluentes) são exemplos claros de uma estabilização microbiana e clarificação (MATTA et al., 2004) a concentração de produtos e subprodutos, como sucos e extratos vegetais (DE SANTANA MAGALHÃES; CARDOSO; REIS, 2018; PARAÍSO et al., 2020; SANTOS et al., 2020; CHU et al., 2022; MONTENEGRO-LANDÍVAR et al., 2022;) a purificação e a dessalinização da água; a separação de corantes e açúcares (MACHADO et al., 2016; ELSAYED-ALI, 2022; BASEER et al., 2023; SANTOS et al., 2023) a recuperação de compostos de alto valor agregado de resíduos agroindustriais (PINTO et al., 2014; RABELO et al., 2016; POLIDORI; DHUIQUE-MAYER; DORNIER, 2018; SERVENT et al., 2020) entre outras aplicações.

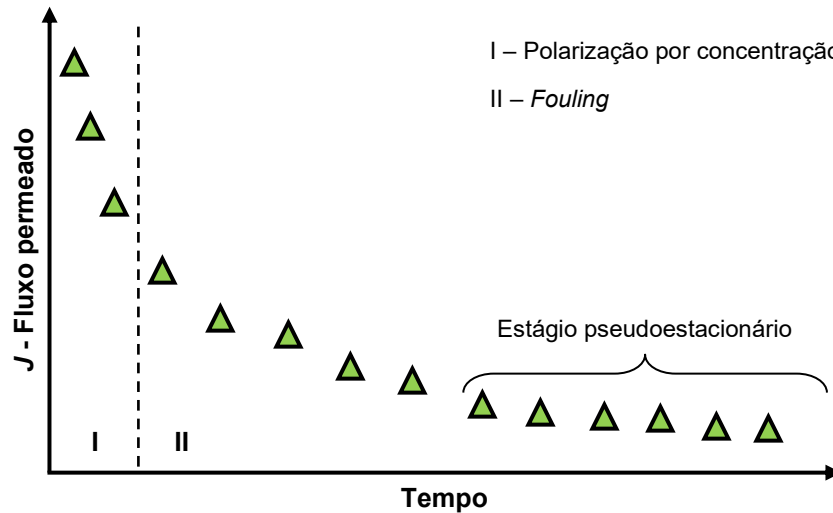
2.2.1 Declínio do fluxo permeado e resistências do PSM

A redução do fluxo de permeado é um fator intrínseco a todo processo de separação por membranas e ocorre devido a fenômenos de resistência como a polarização por concentração e a própria incrustação reversível e irreversível (*fouling*), como também a própria pressão osmótica (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Dessa forma, podemos minimizar essa redução, otimizando, portanto, parâmetros como pressão, temperatura e velocidade de escoamento (CHERYAN, 1998).

Os processos de separação por membranas, como por exemplo, a microfiltração, possuem um comportamento padrão na curva de permeação, como demonstrado na Figura 6, descrita em três estágios. O estágio 1 consiste em uma queda muito acentuada do fluxo inicial logo nos primeiros minutos de processo; esse fenômeno decorre da polarização por concentração na superfície da membrana. O estágio 2 é identificado pelo bloqueio dos poros devido ao acúmulo ocorrido no estágio 1. O estágio 3, também conhecido como estágio pseudoestacionário define uma redução lenta e constante até ser impossível haver

uma continuidade do processo, é nesse estágio que o *fouling* é consolidado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

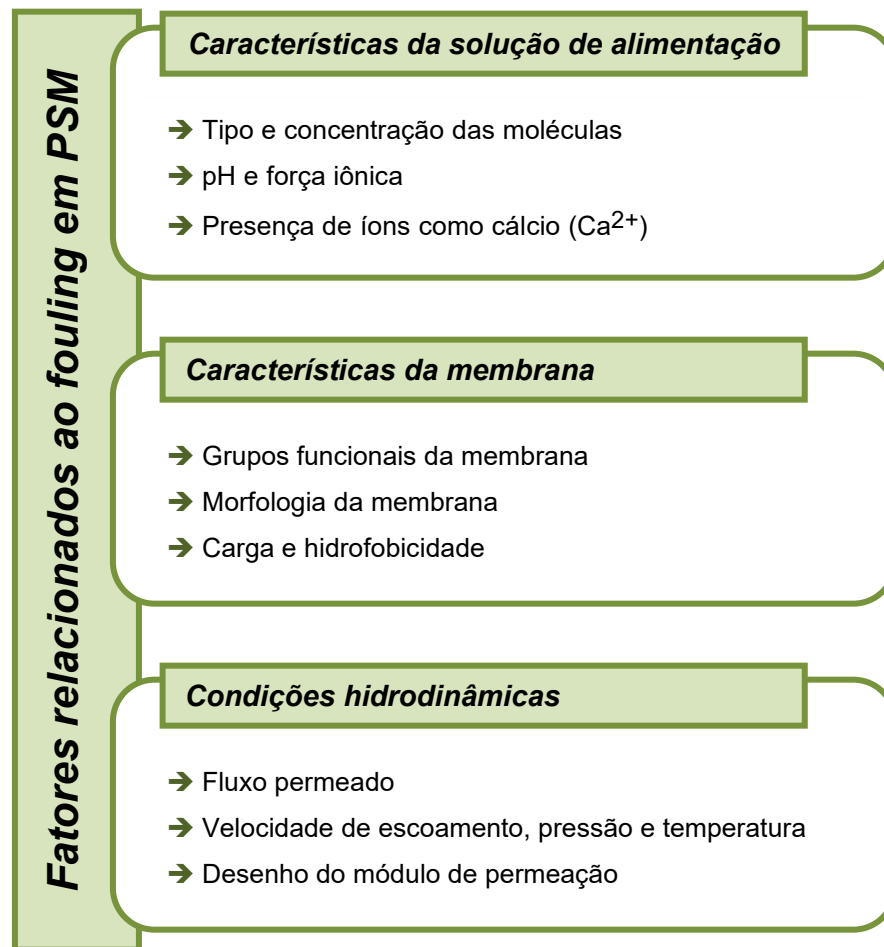
Figura 6. Esquema de demonstração do comportamento do fluxo permeado em função do tempo.



Fonte: adaptado de MULDER (1996).

As condições operacionais, as características da membrana e a presença de solutos e outras espécies na alimentação são fatores associados e que interferem na formação de um fenômeno complexo, inerente em todos os processos de separação com membranas, o *fouling* (MOHAMMAD et al., 2015). Na Figura 7 estão apresentados os fatores que estão diretamente ligados com o *fouling*.

Figura 7. Fatores que influenciam o *fouling* em processos de separação por membranas (PSM).



Fonte: adaptado de TANG, CHONG & FANE (2011); AREND (2020).

Tendo em vista a expressividade/influência dos fenômenos descritos acima com os PSM, alguns parâmetros são funcionalmente usados para mensurar a eficiência desses processos. O fluxo permeado (J), o coeficiente de retenção e o fator de redução volumétrico são os mais, usualmente, utilizados. Segundo Habert, Borges e Nóbrega (2006), o fluxo permeado ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) pode ser definido como o volume (litros) de produto permeado que atravessa a área da membrana (m^2), em um determinado tempo (h), como descrito na Equação 1:

$$J = \frac{V_P}{t \times A} \quad (01)$$

onde,

J = fluxo permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

V_P = volume do permeado (L)

t = tempo (h)

A = área da membrana (m^2)

O coeficiente de retenção da membrana - R (%) - é a capacidade da membrana em reter uma determinada espécie. Este coeficiente consiste na relação entre a concentração de um determinado componente no permeado (C_P) mediante a concentração inicial desse mesmo componente na solução de alimentação (C_A) (SANTOS et al., 2020). O coeficiente de retenção está descrito na Equação 2:

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_A}\right) \times 100 \quad (02)$$

onde,

R = coeficiente de retenção (%)

C_P = concentração do componente no permeado ($g \cdot L^{-1}$)

C_A = concentração do componente na solução de alimentação do sistema ($g \cdot L^{-1}$)

O fator de redução volumétrico (FRV) mensura a redução de volume no decorrer do processo de filtração, podendo ser utilizado como parâmetro que delimita o final do processo. O FRV estabelece a relação entre o volume inicial da alimentação (V_A) e o volume final do concentrado/retido (V_R) ao final do processo. O FRV está descrito na Equação 3:

$$FRV = \frac{V_A}{V_R} \quad (03)$$

onde,

FRV = fator de redução volumétrico (adimensional)

V_A = volume inicial da alimentação do sistema (L)

V_R = volume final do concentrado/retido (L)

2.2.2 Modelos matemáticos para o estudo do *fouling*

O estudo do *fouling* é de fundamental importância para que se consiga a manutenção do fluxo permeado e a manutenção da eficiência do processo, tendo em vista que limpezas sucessivas em um intervalo de tempo curto aumentam o tempo de processamento e os riscos de danos a membrana. Desta forma, a compreensão do declínio do fluxo permeado é necessária para se estabelecer um protocolo de limpeza do sistema e assim, posteriormente se aumentar a escala de piloto para industrial, quando conveniente (SAID et al., 2015).

Diversos modelos foram elaborados para tentar explicar e prever o fluxo permeado uma vez que, em um processo de concentração por membranas, várias resistências estão envolvidas (CHERYAN, 1998). Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006), as principais resistências limitantes identificadas são a da membrana (R_M), a polarização por concentração (R_P), e a formação da camada gel (R_G), que corresponde ao *fouling*.

A Equação 4 expressa a relação entre o fluxo permeado (J) e a diferença de pressão (ΔP) aplicada ao sistema. A resistência total (R_T) é calculada de acordo com a Equação 5.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \times R_T} \quad (04)$$

sendo que,

$$R_T = R_M + R_C + R_F \quad (05)$$

onde,

J = fluxo permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

ΔP = gradiente de pressão (kPa)

μ = viscosidade da solução (mPa.s)

R_M = resistência da membrana (m^{-1})

R_C = resistência da polarização por concentração (m^{-1})

R_F = resistência do *fouling* (m^{-1})

O estudo das resistências dos PSM pode ser realizado mediante a determinação das permeâncias hidráulicas em cada etapa do processo, sendo estas no início onde a membrana se encontra limpa, após o processo, ou seja, com a membrana completamente colmatada e após o protocolo de limpeza (física e química). Na Tabela 2 é descrito os modelos de resistências mediante as respectivas permeâncias hidráulicas (CASSANO et al., 2007), juntamente com um parâmetro conhecido como *fouling index*.

Tabela 2. Modelos matemáticos das resistências e coeficientes permeabilidades hidráulicas dos PSM.

Mecanismos de Incrustações		Equação Final	Unidade
R_T	Resistência total do sistema	$R_T = R_M + R_C + R_F$	m^{-1}
R_M	Resistência da membrana	$R_M = 1/\mu_w L_p^0$	m^{-1}
L_p^0	Coefficiente de permeância hidráulica da membrana limpa	$L_p^0 = J_w^0/\Delta P$	$m.Pa^{-1}.s^{-1}$
R_C	Resistência da polarização por concentração	$R_C = 1/\mu_w (1/L_p^1 - 1/L_p^2)$	m^{-1}
L_p^1	Coefficiente de permeância hidráulica após o processo	$L_p^1 = J_w^1/\Delta P$	$m.Pa^{-1}.s^{-1}$
L_p^2	Coefficiente de permeância hidráulica após limpeza física	$L_p^2 = J_w^2/\Delta P$	$m.Pa^{-1}.s^{-1}$
R_R	Resistência reversível	$R_R = 1/\mu_w (1/L_p^2 - 1/L_p^3)$	m^{-1}
R_I	Resistência irreversível	$R_I = 1/\mu_w (1/L_p^3 - 1/L_p^0)$	m^{-1}
L_p^3	Coefficiente de permeância hidráulica após limpeza química	$L_p^3 = J_w^3/\Delta P$	$m.Pa^{-1}.s^{-1}$
$F.I$	<i>Fouling index</i>	$F.I = \left[1 - \left(\frac{L_p^1}{L_p^0} \right) \right] \times 100$	%

* μ_w = viscosidade da água (1,0 mPa.s)

** ΔP = pressão transmembrana do sistema (kPa)

Fonte: adaptado de CASSANO et al. (2007); CONIDI et al. (2014); ENOURI et al. (2015); VIANA et al. (2021).

O *fouling index* ($F.I$) é um parâmetro que mensura a porcentagem de incrustação da membrana ao final de cada processamento, sendo um parâmetro

importante para otimização do processo de limpeza e dos próprios parâmetros de controle do sistema de filtração, como pressão e temperatura. O $F.I$ consiste na razão entre as permeabilidades hidráulicas após e antes do processamento (CONIDI et al., 2014; ENOURI et al., 2015).

Os modelos de filtração baseados nas leis de bloqueio elucidadas por Hermans e Bredée (1936) são geralmente aplicados para descrever os mecanismos de obstrução dos poros das membranas, o que ocorre durante o processo de filtração. Desta forma, o modelo de Hermia (Hermia, 1982) é um modelo bem conhecido, sendo representado pela Equação 6, que é utilizada especialmente para os sistemas operados a pressão constante, e pode ser reformulada para a Equação 7 quando o foco é a análise do fluxo permeado nos sistemas de filtração tangencial.

$$d^2t/dJ^2 = k \left(dt/dJ \right)^n \quad (06)$$

$$dJ/dt = -kJ^{3-n} \quad (07)$$

onde,

n = constante do mecanismo de incrustação (adimensional)

J = fluxo permeado ($L.h^{-1}.m^{-2}$)

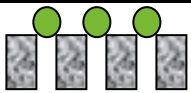

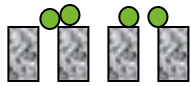
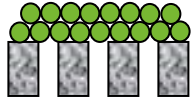
t = tempo de processo (h)

k = coeficiente de transferência de massa (adimensional)

Pela constante “ n ”, é provável que o fluxo diminua constantemente durante o processo em que ocorre a formação da torta ($n = 0$). Para $n = 2$, a redução do fluxo é exponencial devido ao bloqueio completo dos poros. A diminuição do fluxo de permeado será entre estes dois extremos com a constante de bloqueio interno e parcial, onde os valores de “ n ” são 1,5 e 1,0, respectivamente. Os quatro mecanismos de bloqueio são descritos abaixo e as equações expressas na Tabela 3.

- Bloqueio completo dos poros ($n = 2,0$): ocorre quando os tamanhos das partículas na solução de alimentação são maiores do que as aberturas dos poros da membrana, bloqueando-a completamente, mas sem sobrepor os solutos. Assim, fica completamente bloqueada. O bloqueio aumenta a resistência à filtração, resultando numa redução do fluxo permeado exponencialmente com o tempo (Ng et al., 2014).
- Bloqueio interno dos poros ($n = 1,5$): o bloqueio padrão ou interno dos poros ocorre quando pequenas partículas são adsorvidas nas paredes dos poros da membrana. Acontece apenas quando os solutos são menores que as aberturas dos poros.
- Bloqueio parcial dos poros ($n = 1,0$): isto acontece quando os diâmetros das partículas são muito semelhantes ao tamanho do poro da membrana. Neste caso, algumas partículas podem entupir os poros que cobrem algumas áreas ativas da membrana ou fixar-se firmemente aos solutos previamente depositados.
- Formação de camada gel ($n = 0,0$): acontece quando as partículas são maiores do que os poros da membrana, pelo que se sobrepõem, formando uma camada polarizada na superfície da membrana, também chamada de formação de bolos/tortas (*cake layers*).

Tabela 3. Resumo dos mecanismos de incrustação dos PSM.

Mecanismos do <i>fouling</i>	n	Modelo	Constante	Representação
Bloqueio completo dos poros	2,0	$\ln J = \ln J_0 - \varepsilon_C t$	$\varepsilon_C = K_C v_0$	
Bloqueio padrão dos poros	1,5	$J^{-1/2} = J_0^{-1/2} + \varepsilon_P t$	$\varepsilon_P = K_P v_0 / J_0$	
Bloqueio intermediário dos poros	1,0	$J^{-1} = J_0^{-1} + \varepsilon_I t$	$\varepsilon_I = K_C v_0 / J_0^{1/2}$	
Formação de camada gel	0,0	$J^{-2} = J_0^{-2} + \varepsilon_{CG} t$	$\varepsilon_{CG} = (2R_R) K_{CG} v_0 / J_0^2$	

Fonte: adaptado de HERMIA (1982); NG et al. (2014); RABELO et al. (2016).

onde,

J = fluxo permeado ($L.h^{-1}.m^{-2}$)

J_0 = fluxo inicial do permeado ($L.h^{-1}.m^{-2}$)

T = tempo (h)

R_R = razão da resistência da torta sobre a resistência da membrana limpa (adimensional).

v_0 = velocidade inicial por unidade de superfície por superfície da membrana ($m.h^{-1}$)

K_C = área de superfície bloqueada pela membrana pelo número total de permeado na unidade de membrana (m^{-1})

K_P = redução da área da secção transversal dos poros por unidade total do fluxo de permeado (m^{-1})

K_{CG} = área de bolo formado por unidade de volume de permeado (m^{-1})

\mathcal{E}_C = constante do bloqueio completo (s^{-1})

\mathcal{E}_i = constante do bloqueio padrão dos poros (m^{-1})

\mathcal{E}_P = constante do bloqueio intermediário dos poros ($s^{-1/2}.m^{-1/2}$)

\mathcal{E}_{CF} = constante da formação de torta ($s.m^{-2}$)

2.2.3 Microfiltração (MF) na agroindústria de alimentos

A microfiltração tangencial (MFT) vem sendo aplicada nas indústrias de processamento de suco de maçã desde 1980, em países como Estados Unidos, Alemanha, França e África do Sul. A tecnologia de membranas no Brasil é utilizada em algumas indústrias que tem como matéria prima sucos de maçã, uva e limão, sendo a obtenção de um suco clarificado o objetivo final dessas indústrias.

A utilização de MFT em sucos polposos vem apresentando a alguns anos um interesse crescente por parte das indústrias, devido às vantagens dos processos de separação por membranas, já citados. No campo do processamento de sucos de frutas, a MFT pode ser utilizada para obtenção de suco clarificado, para produzir suco estabilizado do ponto de vista microbiológico, sem a necessidade de realizar um tratamento térmico de pasteurização no permeado. O

processo de clarificação com utilização de membranas é considerado bastante competitivo quando comparado aos métodos tradicionais, representando uma alternativa para os sucos tropicais.

Conforme Cheryan et al. (1995), a microfiltração tangencial é uma alternativa interessante aos métodos de filtração convencionais principalmente aqueles que utilizam os coadjuvantes de filtração como, por exemplo, as terras diatomáceas e gelatinas. A MFT pode reduzir significativamente a duração das operações, limitando o tempo de residência do produto nos tanques de decantações ou nos filtros convencionais, pois ocorre de um modo contínuo ou semi-contínuo.

A separação dos sólidos insolúveis em suspensão, dos outros compostos presentes em um suco polposo, pode ser realizada utilizando diferentes técnicas, tais como a centrifugação, decantação, filtração frontal e ainda os tratamentos enzimáticos, geralmente em combinação com métodos físicos. No entanto, para certos produtos a técnica da microfiltração tangencial têm surgido nos últimos anos nas indústrias de sucos para clarificação e estabilizar de sucos ou produzir novos produtos com diversas aplicações. A Tabela 4 apresenta exemplos de aplicação da MFT no segmento agroindustrial.

A microfiltração tangencial também é utilizada na clarificação de néctares e bebidas alcoólicas, produzidos a partir de frutas e grãos. Pode-se citar como exemplo o néctar de baobá, xarope de milho, vinho de arroz, e da cerveja sem álcool (CISSÉ et al., 2009; ALMANDOZ et al., 2010; HAJIPOUR; SOLTANIEH; YAZDANSHENAS, 2010).

Tabela 4. Revisão de alguns estudos de processos agroindustriais com microfiltração – MF.

Alimentação (Produto)	MEMBRANA		PARÂMETROS DE PROCESSO			Fluxo permeado (L h ⁻¹ m ⁻²)	Resistências limitantes (m ⁻¹)	Referências
	Tipo (Material)	Diâmetro (µm)	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	FRV (Adimensional)			
Abacaxi	Polisulfona (Fibra oca)	0,10	100	20	1,0	22	R _R > R _I > R _M	LAORKO et al., 2010
		0,22				24	R _R > R _I > R _M	
							R _I > R _R > R _M	
Framboesa	Éster de celulose	0,22	100	–	1,0	–	R _I > R _R > R _M	HOJJATPANAH et al., 2011
			150				R _I > R _R > R _M	
			200				R _I > R _R > R _M	
			100				R _R > R _I > R _M	
Ameixa vermelha	Éster de celulose PVDF	0,22	-	20	1,0	–	R _C > R _I > R _R	NOURBAKSHSH et al., 2014
		0,22		30			R _C > R _I > R _R	
Melancia	PVDF	0,22	100	20	1,0	–	R _R > R _C > R _I	NOURBAKSHSH et al., 2014
			250	50			R _C > R _R > R _I	
Cenoura roxa	PVDF	0,22	180	25	1,0	–	R _R > R _I > R _M	ENNOURI et al., 2015
							1,8	
Amora preta	Polisulfona (Fibra oca)	0,10	70	30	1,0	5,0	R _C > R _R > R _M > R _I	GHOSH; PRADHAN; MISHRA, 2018
		0,22	100				R _C > R _R > R _I > R _M	
		0,45	140				R _C > R _R > R _M > R _I	
Morango	Poliamida	0,40	300	20	–	–	R _I > R _R > R _M	AREND et al., 2019
Gelatina	Acetato de celulose	0,22	50	40	1,0	–	R _F > R _C > R _M	BRETANHA et al., 2020
Banana	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	0,22	300	40	1,0	143	R _R > R _C > R _M > R _I	VIANA et al., 2021
					4,0	102	R _R > R _C > R _M > R _I	

* R_M = resistência da membrana; R_C = resistência da polarização por concentração; R_R e R_I = resistência do *fouling* reversível e irreversível, respectivamente; R_F = (R_R + R_I).

Fonte: Autor.

2.3 Metabolômica

A análise global dos sistemas biológicos tem se apresentado como um grande desafio na caracterização dos sistemas biológicos em geral. Nesse contexto podemos avaliar as ciências ômicas como uma alternativa que ajuda a solucionar esses desafios, tendo estas o objetivo de analisar de forma qualitativa e/ou quantitativa compostos proteicos, genéticos, metabólicos primários e secundários provenientes de células (SUSSULINI, 2017; CANUTO et al., 2018). Os sistemas estatísticos (bioestatística e bioinformática) para a análises dos dados oriundos das ciências ômicas.

Podemos ramificar as ciências ômicas em áreas específicas de cada estudo, ou seja, de acordo com as especificidades dos compostos estudados, como por exemplo, a genômica (estudo dos genes), a proteômica (estudo dos sistemas proteicos), a transcriptômica (estudo dos transcritos genéticos, RNA's), e a metabolômica (estudo dos metabolomas). De acordo com os relatos de Oliver et al. (1998) o termo metabolômica é uma relação da análise de concentração dos metabólitos com as modificações no padrão de expressão gênica. O Estudo da metaboloma está diretamente relacionado ao estudo das moléculas que constituem um organismo.

A Metabolômica pode ser definida como a aplicação de métodos analíticos de comparação qualitativa e/ou quantitativa que apresenta sinais espectroscópicos ou cromatográficos de expressão química dos organismos. Dessa forma os componentes de que podem ser considerados marcadores químicos funcionam como impressões digitais dos compostos estudados (MADSEN; LUNDSTEDT; TRYGG, 2010; ABDELNUR, 2011; FUNARI et al., 2013; SUSSULINI, 2017; CANUTO et al., 2018).

O estudo metabolômico pode ser direcionado (*Targeted* ou *Untargeted*), ou seja, o estudo de moléculas já identificadas/conhecidas, e não direcionado (*Non – Targeted*), sendo feito ,portanto um perfil geral de todos os metabólitos presentes no organismo, também dividido em análise qualitativa ou quantitativa, *targeted* e *untargeted*, respectivamente. Observa-se que podem ser obtidas as impressões

digitais (*metabolite fingerprinting*) que determinam diferenças entre as moléculas e perfil metabólico (*metabolite profiling*) (DUDLEY et al., 2010; DE VOS et al., 2007; LIN et al., 2011; ABDELNUR, 2011, ROCCHETTI, et al., 2018).

As técnicas normalmente utilizadas para expressar o perfil metabólico são: espectros de infravermelho médio, ou transformada de *Fourier* (FTIR), espectroscopia vibracional do infravermelho próximo (NIR) e de RAMAN, cromatografia líquida (LC), cromatografia gasosa (GC), normalmente essas duas técnicas acopladas à espectrometria de massas (MS). Além disso, podem ser usadas técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) em suas abordagens uni e bidimensionais e quantitativas (QRMN). As análises citadas (Tabela 5) produzem cromatogramas e espectros fundamentais para uma possível identificação do perfil químico das amostras em estudo (MARACHIN et al., 2017).

Tabela 5. Técnicas analíticas, especificidades e aplicações.

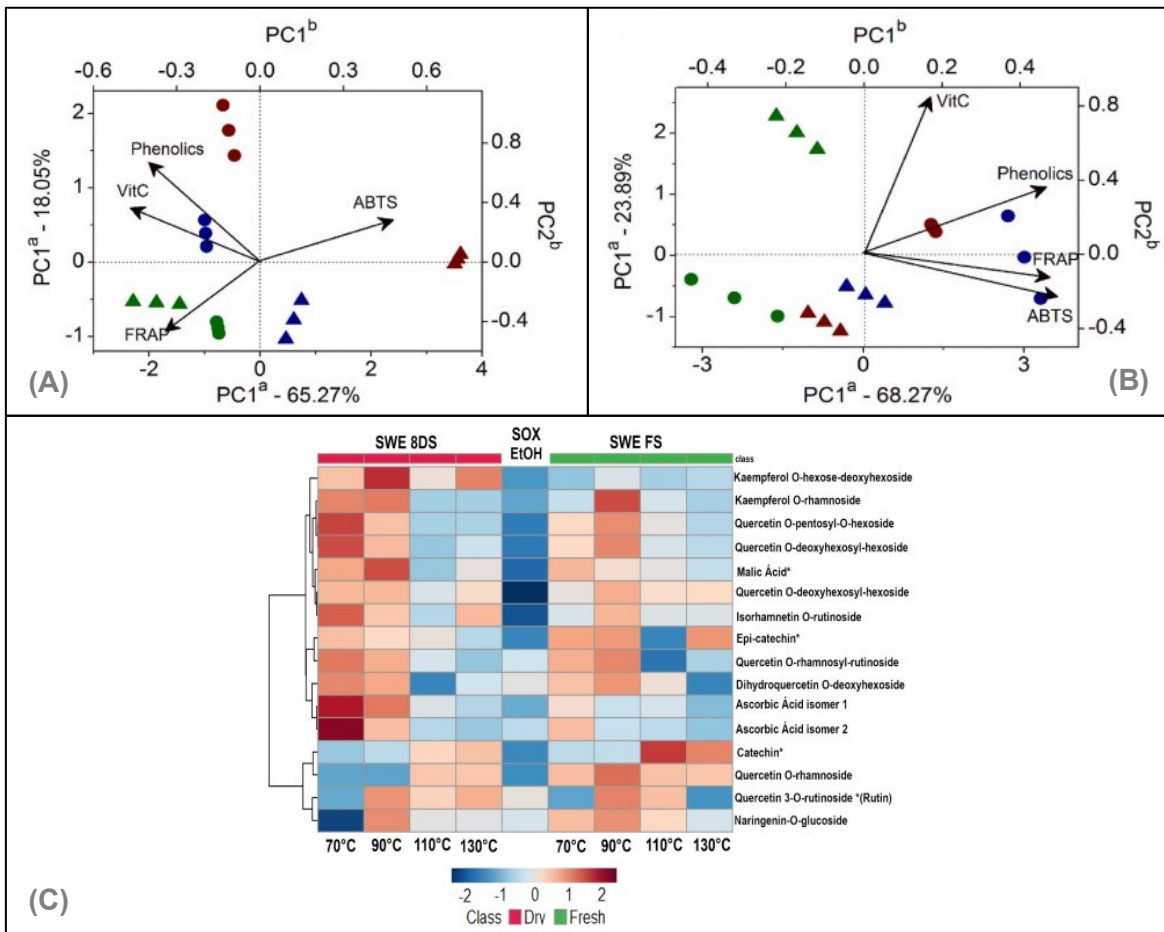
Técnica analítica	Características	Aplicações
GC – MS	Alta sensibilidade, analitos voláteis somente, baixo custo.	Metabólico(s) alvo(s) e metabolômica
LC – MS	Alta sensibilidade, analitos não voláteis/termoinstáveis, alto custo.	Metabólico(s) alvo(s), perfil metabólico e metabolômica.
EM	Baixa sensibilidade, alta reprodutibilidade destrutiva, alto custo.	Perfil metabólico, padrão metabólico (<i>fingerprint</i>) e fluxo metabólico.
NMR	Alta sensibilidade, alta reprodutibilidade não destrutiva, alto custo, usualmente acoplada á técnica de separação	Metabólico(s) alvo(s), perfil metabólico, padrão metabólico (<i>fingerprint</i>), metabolômica e fluxo metabólico.
FTIR NIR RAMAN	Baixa resolução, alta reprodutibilidade e rendimento, não destrutiva, baixo custo	Padrão metabólico (<i>fingerprint</i>)

Fonte: adaptado de Marachin et al. (2017); Santos (2019).

A quimiometria é a definição estatística para a análise de dados do perfil químico de determinadas amostras. Os dados são obtidos de técnicas já citadas anteriormente como GC – MS e NMR e agrupados em matrizes que quando relacionadas matematicamente produzem informações que explicitam os biomarcadores, conseqüentemente suas semelhanças e diferenças entre as amostras estudadas analiticamente (KHAKIMOV, GÜRDENIZ, ENGELSEN, 2015; MARACHIN et al., 2017).

As análises multivariadas incluem as análises não supervisionada e supervisionadas. As análises não supervisionadas agrupam as amostras por semelhança entre elas, sendo realizada a visualização por meio de dendrogramas (análise de hierárquica de agrupamentos – HCA), a análise de componentes principais (PCA) que serve para identificar grupos de variáveis inter-relacionadas. Podemos visualizar e apresentar os resultados de HCA em *Heatmaps* que são mapas de calor. São exemplos de análises supervisionadas as análises de mínimos quadrados parciais (PLS), a análise de mínimos quadrados parciais ortogonais (OPLS), sendo observado que as análises (PCA, PLS e OPLS) são descritas por vetores de pontuação (*score vector*) e vetores de carga (*loadings vectors*). A Figura 8 expressa gráficos de PCA (A – B) e HCA por *heatmaps* (C).

Figura 8. (A – B) Gráficos *biplots* de PCA, (C) e análise de HCA por *heatmap*.



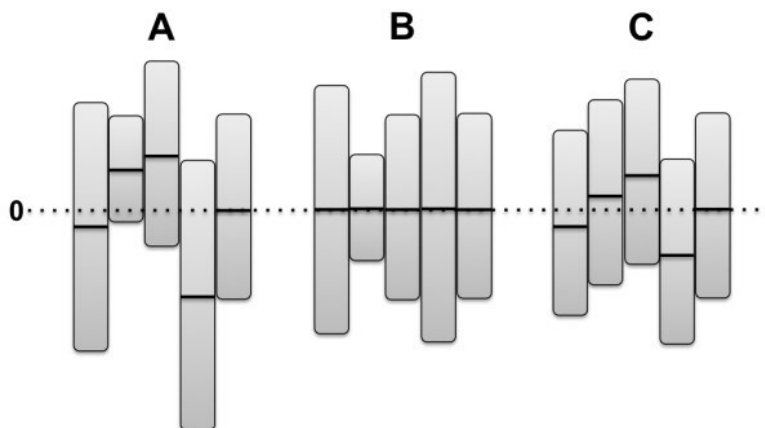
* **a**: eixo dos *scores*; **b**: eixo dos *loadings*.

Fonte: adaptado de FONTELES et al. (2021); MESQUITA et al. (2022).

Para realização das análises quimiométricas é necessário a utilização dos pré tratamentos quimiométricos que nada mais são do que tratamentos estatísticos com o objetivo de minimizar e até eliminar informações irrelevantes do conjunto de dados a ser analisado.

Existem algumas alternativas de pré tratamentos antes de realizar as análises de PCA e HCA, dentre essas, as mais utilizadas são a centralização dos dados na média o autoescalamento. A centralização dos dados consiste em subtrair cada variável pelo vetor média, resultando na soma de seus valores igual a zero. O autoescalamento iguala a influência de cada variável sobre o conjunto de dados pela divisão de cada elemento da coluna (vetor variável) pelo desvio padrão da mesma (Figura 9).

Figura 9. Pré tratamentos: (A) sem tratamento; (B) centrado na média; (C) autoescalamento.



Fonte: adaptado de ALVES FILHO (2016).

2.4 Considerações finais

O processo por separação com membranas vem a cada dia tendo suas aplicações expandidas e a indústria de sucos tem se mostrado muito adepta a tais processos mediante os altos índices de qualidade dos produtos em função das características físicas e sensoriais.

O Brasil por sua vez sendo o maior produtor de água de coco do mundo tem como desafio expandir sua zona mercadológica, e a água de coco microfiltrada pode contribuir para essa expansão. Para isso os processos de clarificação devem apresentar o melhor desempenho em relação ao fluxo e seletividade.

Não havendo na literatura trabalhos relacionados a membranas de carbeto de silício para clarificação de água de coco é fundamental a compreensão do comportamento de tais membranas quanto aos parâmetros de desempenho e promoção de qualidade nutricional.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos experimentais foram realizados nos laboratórios da Embrapa Agroindústria Tropical em Fortaleza, envolvendo laboratórios analíticos e de processos agroindustriais.

3.1 Obtenção da água de coco verde (*Cocos nucifera* L.)

A água de coco foi fornecida pela indústria Nosso Coco - Paraipaba Agroindustrial Ltda. Houve adição de 10 ppm de Metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) em todos os lotes, logo em seguida a água de coco foi congelada e mantida assim até os processamentos no Laboratório de Processos Agroindustriais (LPA) da Embrapa Agroindústria Tropical.

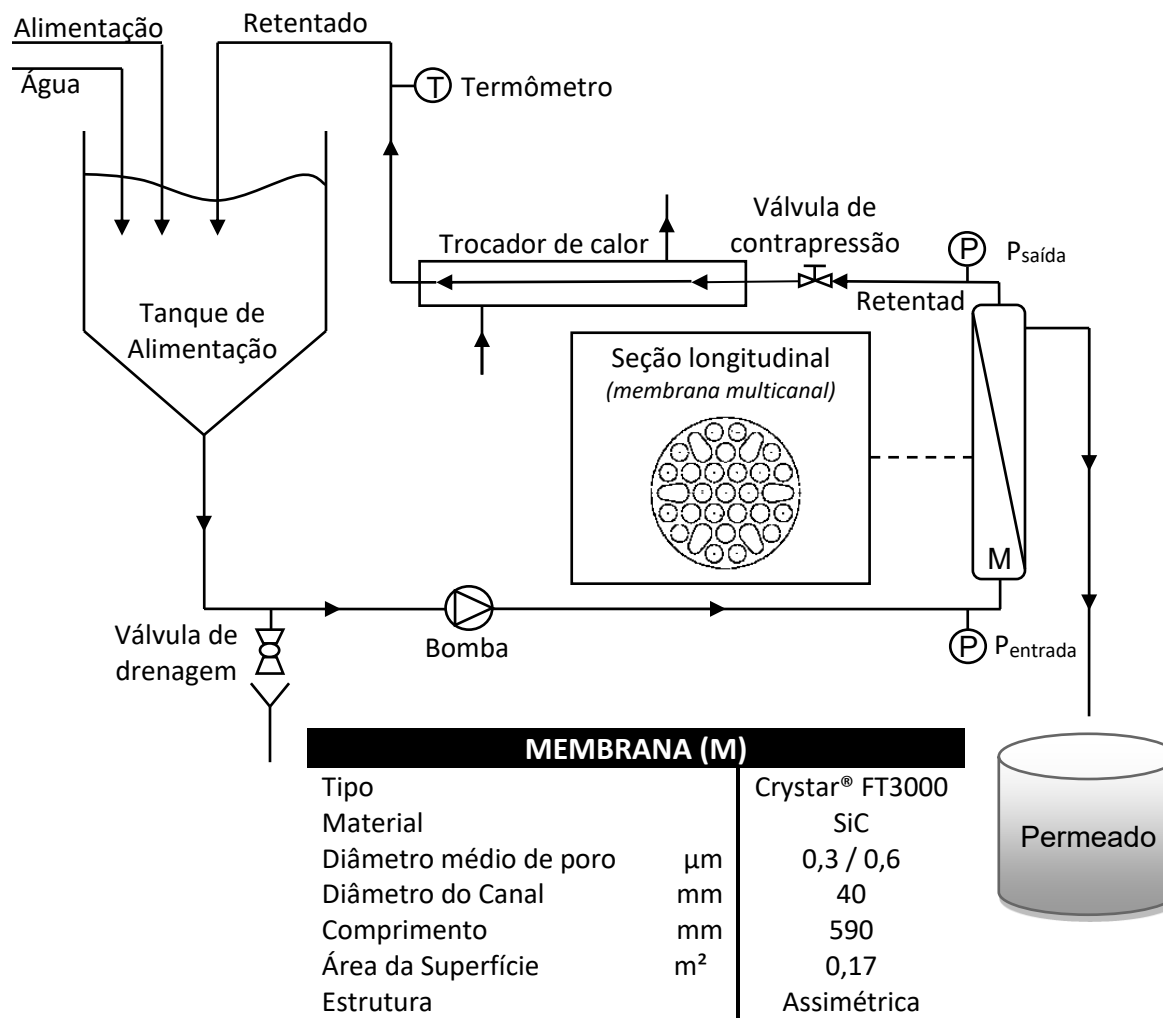
3.2 Sistemas de microfiltração tangencial (MFT)

Os estudos realizados no decorrer da pesquisa foram distribuídos em quatro sistemas distintos de microfiltração, sendo dois deles utilizados com membranas de carbeto de silício (SiC), um com membranas de óxido de alumínio (Al_2O_3) e um com uma membrana de polipropileno (PP).

Dois delineamentos experimentais, explicados na seção a seguir, foram realizados no sistema para membranas de SiC, com alteração apenas do tamanho de poro das membranas de 0,3 μm e 0,6 μm . Outro delineamento experimental foi realizado no sistema em refluxo, porém apenas com a membrana de 0,3 μm . Por fim, os outros dois sistemas (membranas de Al_2O_3 e PP) foram utilizados para comparação, sendo ambas as membranas de 0,2 de diâmetro médio de poro.

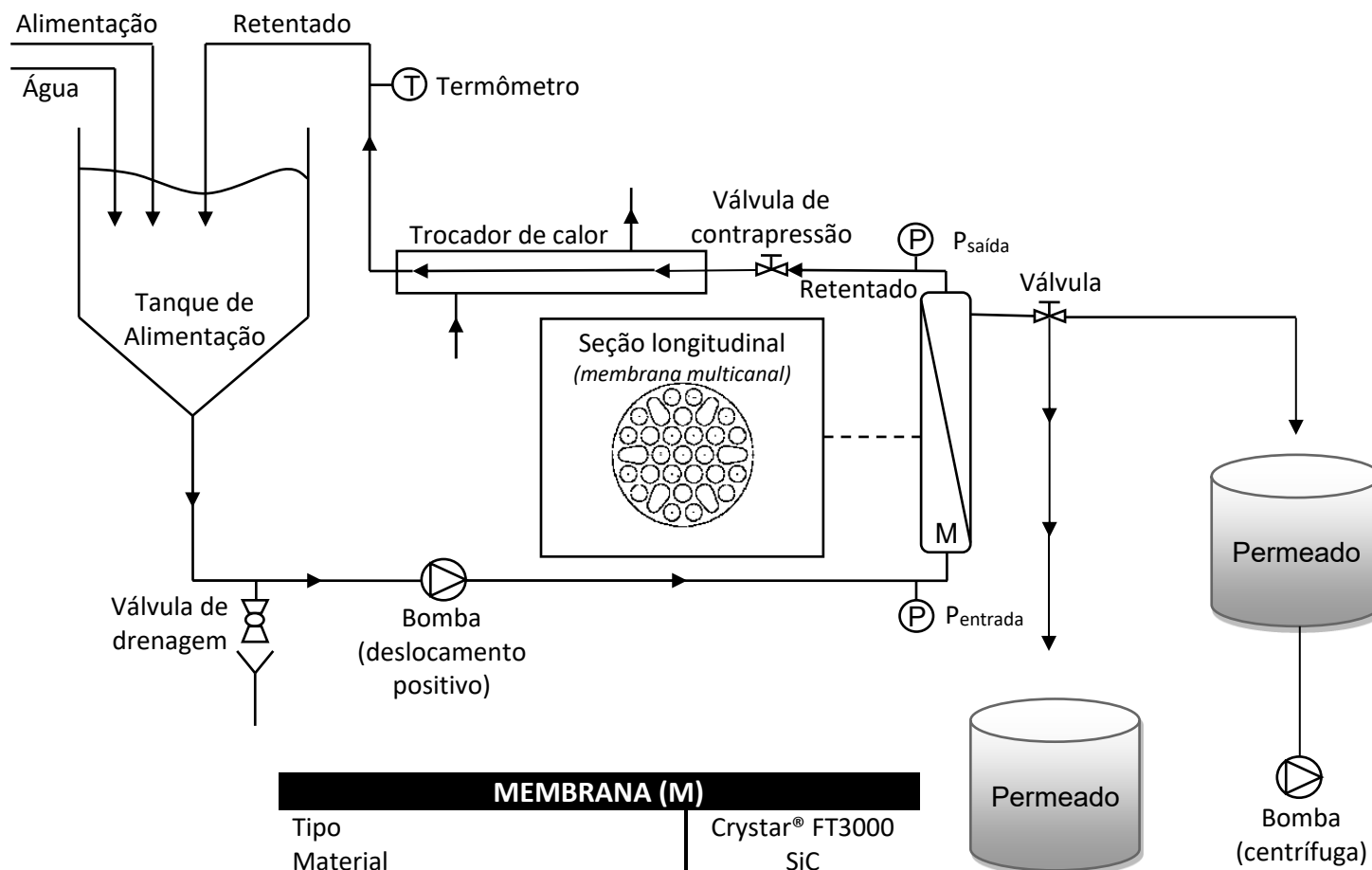
Os sistemas de microfiltração utilizados estão demonstrados na Figura 10.

Figura 10. Sistemas de microfiltração tangencial: (A) sistema para membranas de carbeto de silício (0,3 µm e 0,6 µm); (B) sistema para membranas de carbeto de silício, com contrafluxo; (C) sistema em série de membranas de 0,2 µm de óxido de alumínio; (D) sistema para membranas fibra oca de polipropileno (0,2 µm).



Fonte: Autor.

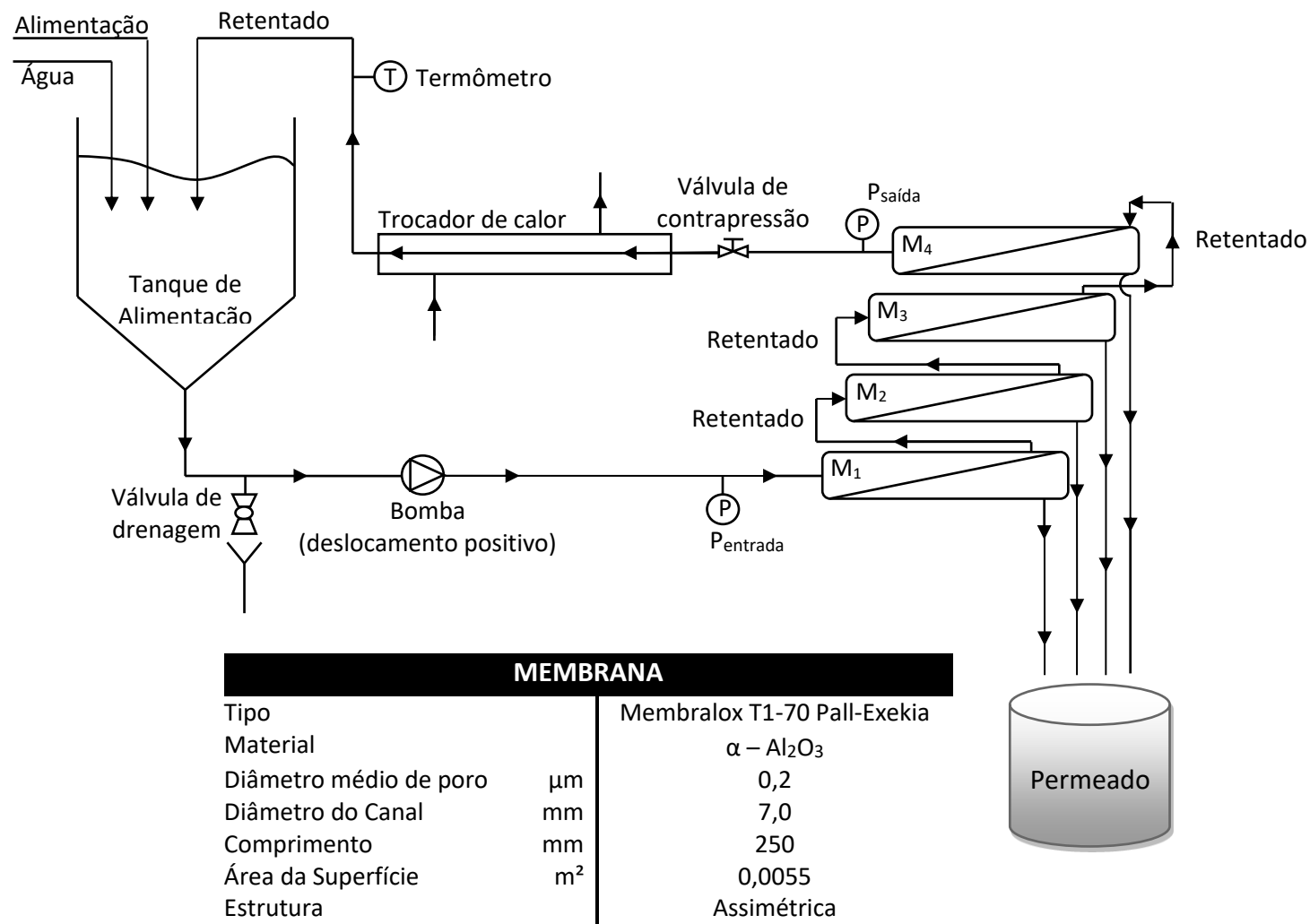
(A)



MEMBRANA (M)		
Tipo		Crystar® FT3000
Material		SiC
Diâmetro médio de poro	µm	0,3 / 0,6
Diâmetro do Canal	mm	40
Comprimento	mm	590
Área da Superfície	m²	0,175
Estrutura		Assimétrica

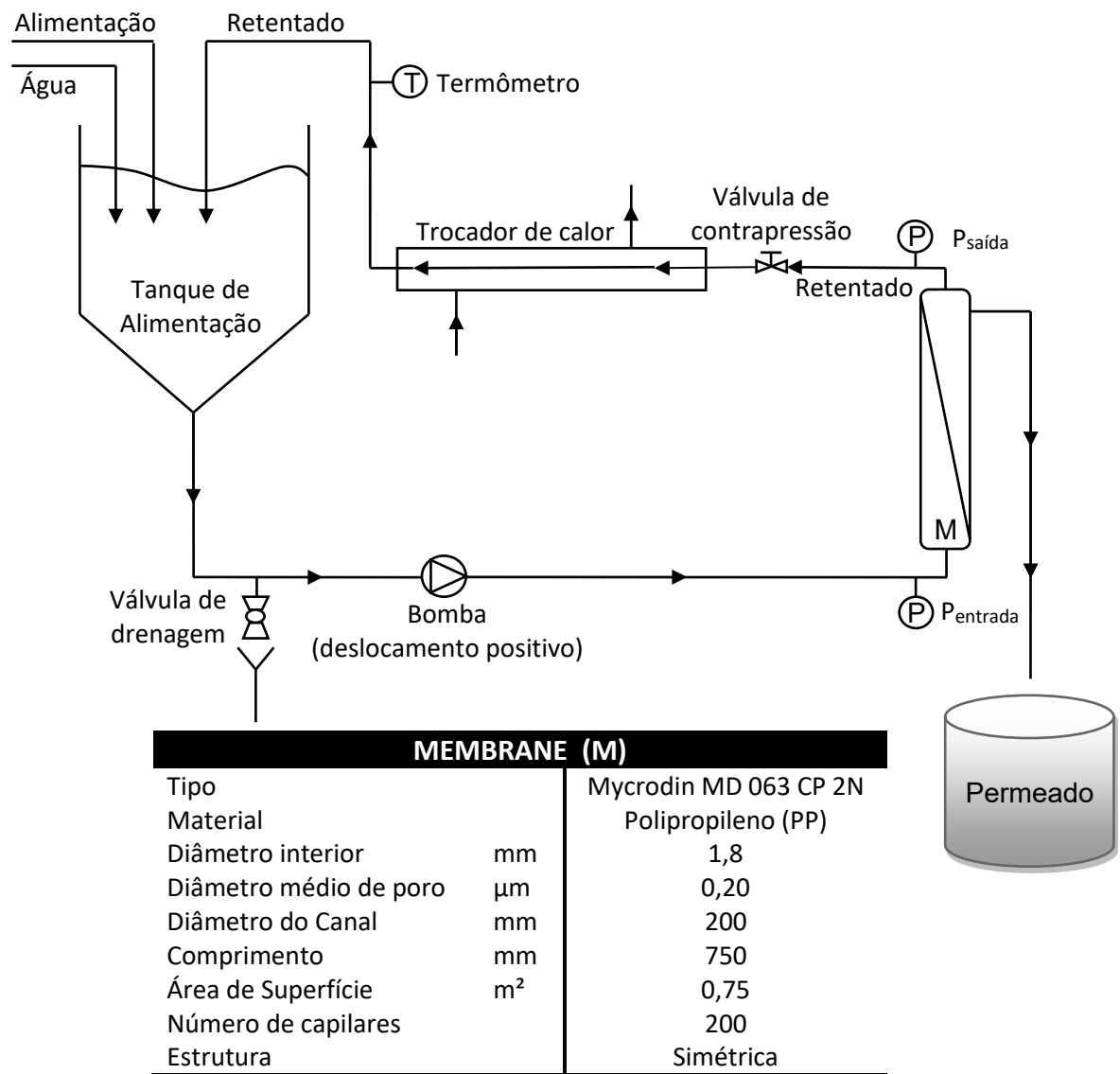
Fonte: Autor.

(B)



Fonte: adaptado de SILVA et al. (2018); SERVENT et al. (2020); VIANA et al. (2021).

(C)



Fonte: Autor.

(D)

Os sistemas de microfiltração foram operados com a mesma bomba. A unidade possui um tanque de alimentação de 5,0 L e uma bomba de deslocamento positivo, tipo helicoidal NEMO 1,0 CV, cuja vazão foi ajustada para obter velocidade média de 6 m/s no escoamento do tubo, o mesmo tanque e a mesma bomba foram utilizados para todos os testes dos desenhos experimentais e em modo concentração.

Para o sistema com refluxo uma segunda bomba, tipo centrífuga, foi adicionada ao sistema.

3.3 Planejamentos experimentais – Otimização das condições de operação

Os planejamentos experimentais realizados foram divididos em dois grupos;

- Grupo 1: otimização de parâmetros de operação com membranas de diâmetro de poro de 0,3 μm e 0,6 μm – desenhos experimentais realizados em triplicata.
- Grupo 2: otimização dos parâmetros do processo acoplado a um sistema de refluxo com a membrana de diâmetro de poro de 0,3 μm .

3.3.1 Otimização dos parâmetros de operação

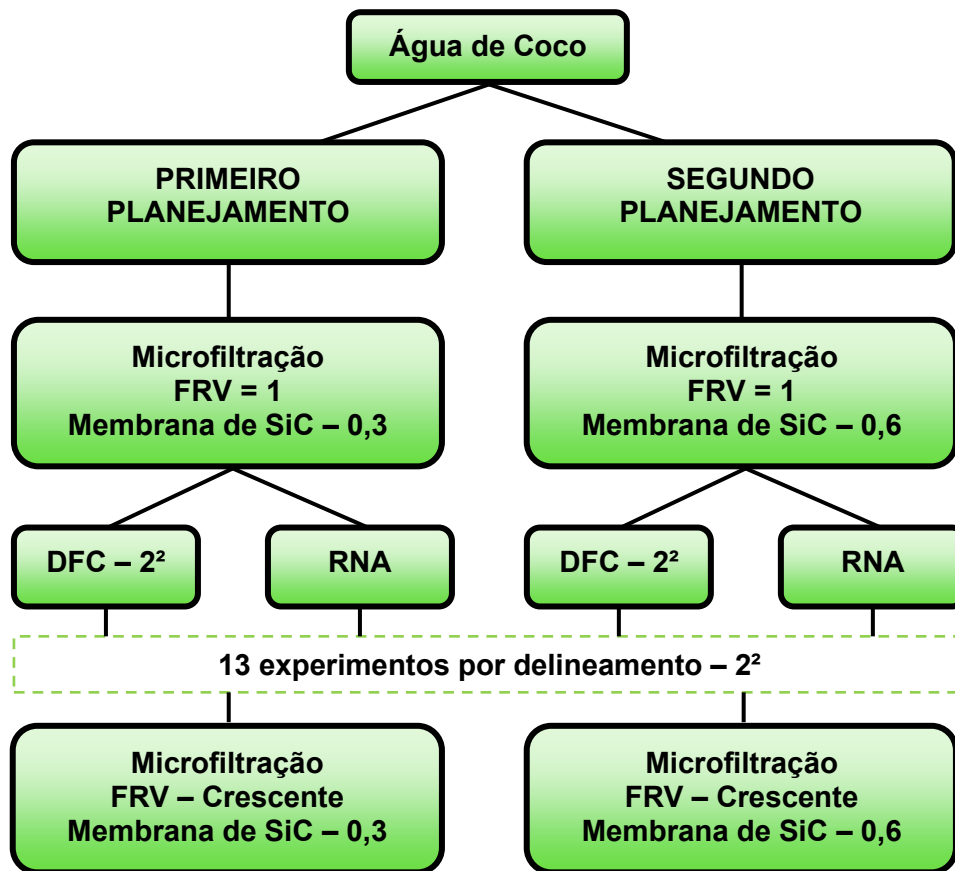
Os estudos iniciaram perante dois planejamentos experimentais que visaram otimizar os parâmetros operacionais (pressão e temperatura) do processo de microfiltração, sendo, portanto, as variáveis independentes dos planejamentos. Nos testes do primeiro planejamento experimental foi utilizado uma membrana de carbeto de silício (SiC) com diâmetro médio de poro de 0,3 μm e no segundo planejamento também uma membrana de SiC, porém de 0,6 μm de diâmetro médio de poro. As variáveis dependentes de ambos os desenhos experimentais foram o fluxo permeado ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e o *fouling index* (%).

Diante do exposto foi avaliado que um delineamento de faces centradas (DFC) seria o mais adequado para otimizar os parâmetros de pressão e temperatura, pois tal planejamento foca a otimização dentro das faixas

estabelecidas por tal metodologia, ou seja, o mínimo (-1), o ponto central (0) e o máximo (+1) – valores codificados. Diferente da metodologia empregada pelo delineamento composto central rotacional (DCCR) que utiliza extrapolações como, por exemplo, em delineamentos 2^2 onde as extrapolações são (-1,41) e (+1,41) – valores codificados.

As metodologias de redes neurais artificiais (RNA) e algoritmos genéticos foram empregues com os mesmos experimentos e objetivos de otimização do DFC em ambos os planejamentos. A Figura 11 demonstra o fluxograma inicial do estudo.

Figura 11. Fluxograma dos estudos e otimizações dos processos de MFT.



Fonte: Autor.

3.3.1.1 Otimização dos parâmetros de operação pelo DFC

O primeiro e segundo delineamento proposto foram realizados com membranas multicanais de SiC com diâmetro médio de poro de 0,3 μm e 0,6 μm respectivamente. Os delineamentos foram do tipo 2^2 com 5 pontos centrais, totalizando 13 experimentos cada, sendo o primeiro e segundo desenho experimental realizados em triplicata. As variáveis independentes de ambos os planejamentos foram as mesmas - pressão (kPa) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) – com os mesmos níveis e as variáveis dependentes estudadas foram fluxo permeado ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e *fouling index* (%), sendo cada experimento realizado em recirculação com tempo de processo total de 2 horas. A Tabela 6 expressa os níveis dos delineamentos realizados.

Tabela 6. Desenho experimental com os níveis das variáveis independentes dos planejamentos com membranas de 0,3 μm e 0,6 μm .

Níveis	Variáveis independentes	
	Pressão (kPa)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
-1,0	50	20
0,0	125	30
+1,0	200	40

Fonte: Autor.

O terceiro delineamento proposto foi realizado com um sistema composto apenas por uma membrana multicanal de SiC com diâmetro médio de poro de 0,3 μm com sistema de refluxo acoplado ao sistema de MFT, tendo como objetivo permear em refluxo por um curto intervalo de tempo (tempo de pulso – segundos) em determinados intervalos de tempo (frequência de pulso – minutos) no decorrer do processo, uma descolmatação momentânea da membrana. O delineamento proposto foi do tipo 2^2 com 5 pontos centrais, totalizando 13 experimentos. As variáveis independentes do desenho experimental foram tempo de pulso (s) e frequência de pulso (minutos) e as variáveis dependentes estudadas foram fluxo permeado ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e *fouling index* (%). A Tabela 7 expressa os níveis dos delineamentos realizados.

Tabela 7. Desenho experimental com os níveis das variáveis independentes do planejamento com membranas de 0,3 µm e sistema com retrofluxo.

Níveis	Variáveis independentes	
	Tempo de pulso (segundos)	Frequência de pulso (minutos)
-1,0	6	10
0,0	13	15
+1,0	20	20

Fonte: Autor.

Os DFC seguem um modelo matemático que indica o efeito de variáveis em termos de linear, quadrática e os termos de interações foi relacionado às variáveis (X_i , $i = 1, 2$) por um polinômio de segundo grau dado pela Equação 8, sendo Y as duas respostas experimentais, X_i e X_j são os níveis de variáveis, β_0 é o termo constante, β_i são os coeficientes dos termos lineares, β_{ii} são os coeficientes dos termos quadráticos, e β_{ij} são os coeficientes dos termos de interações. Dados experimentais foram realizados por análise de variância (ANOVA) a um nível de significância de $p < 0,05$.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^j \beta_i X_j + \sum_{i=1}^j \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^j \beta_{ij} X_i X_j \quad (08)$$

Utilizou-se o *software Protimiza Experimental Design* (RODRIGUES, 2020) para o DFC dos três desenhos experimentais realizados.

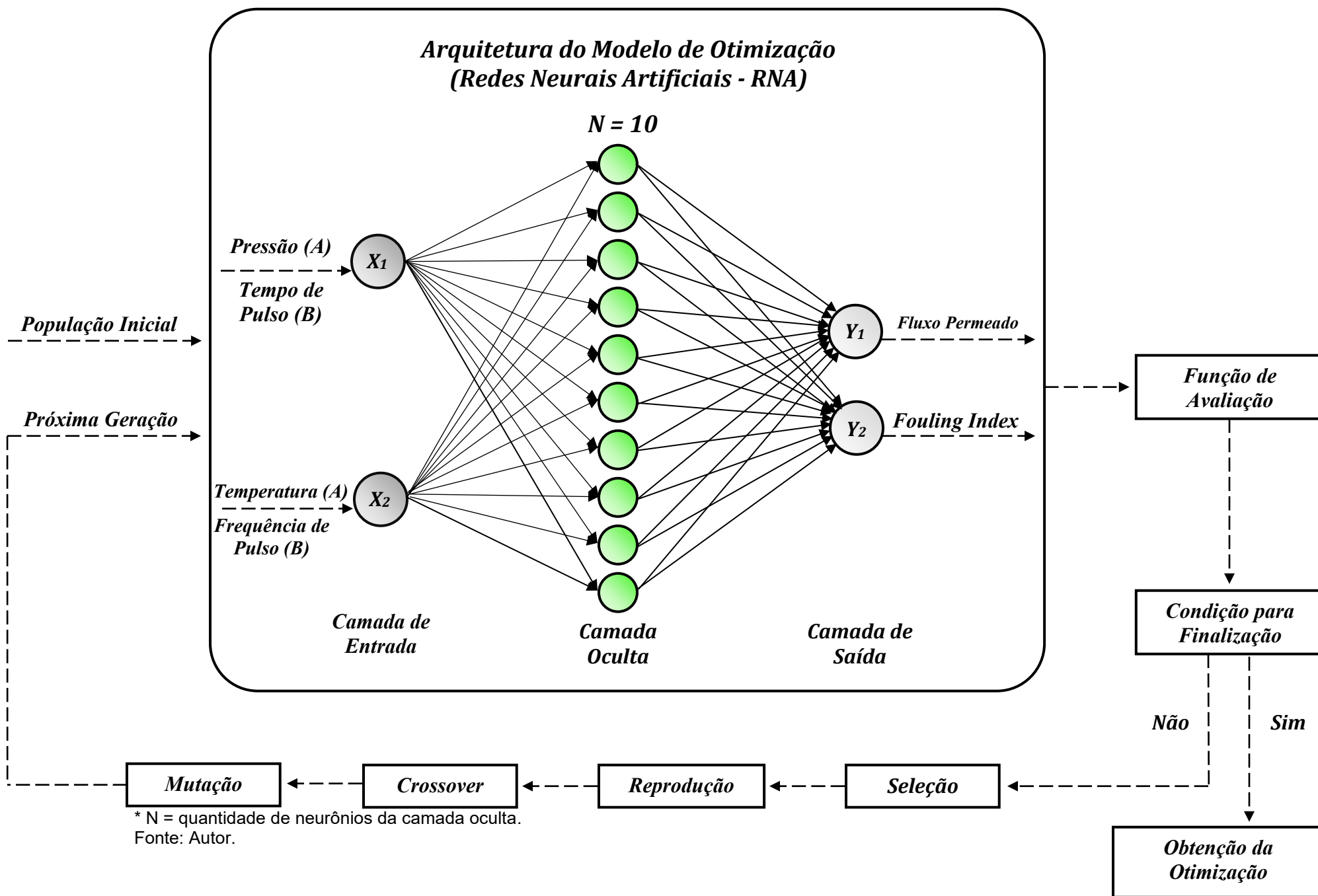
3.3.1.2 Otimização dos parâmetros de operação pelas RNA

Para a modelagem e otimização dos parâmetros do processo, a RNA e o algoritmo genético (GA) foram realizados utilizando a aplicação de adaptação neural e a ferramenta de otimização, respectivamente, do *software MatLab®* (Versão R2021a, *The MathWorks, Inc., Natick USA*). Em RNA, uma rede de alimentação de multicamadas (*multilayer feed forward - MFF*) foram utilizados neurônios de saída e neurônios sigmóides ocultos. A alimentação de multicamadas compreende uma cadeia de camadas e a camada inicial está ligada com a entrada da rede. A Figura 12 representa o esquema de otimização de RNA e algoritmo

genético para os três delineamentos realizados pela metodologia de superfície de resposta.

Os neurônios de cada camada sucessiva contêm um valor de “*bias*” e estão ligados aos neurônios da camada anterior com a interligação de linhas de interconexão e de pesos, sendo a camada final a responsável pela saída da rede.

Figura 12. (A) Diagrama esquemático dos modelos de RNA e do algoritmo genético desenvolvidos para o primeiro e segundo delineamento, (B) e para o terceiro delineamento.



O MFF pode ser utilizado para o mapeamento de qualquer tipo de entradas e saídas. O MFF selecionado tinha uma camada de entrada, uma camada oculta, e uma camada de saída. Apenas uma camada oculta foi utilizada nesta rede para que os problemas de sobreposição e erros de generalização possam ser evitados (XI et al., 2013).

A camada de entrada contém dois neurônios [pressão (X_1) e temperatura (X_2)] para o primeiro e segundo delineamento e [tempo de pulso (X_1) e frequência de pulso (X_2)] para o terceiro delineamento, a camada de saída foi formada com dois neurônios [fluxo permeado (Y_1) e *fouling index* (Y_2)], em todos os desenhos experimentais. O algoritmo de treino utilizado foi o algoritmo de retropropagação *Levenberg-Marquardt* (*trainlm*), uma vez que é o mais rápido modelo proposto pela ferramenta. O “*trainlm*” divide a totalidade dos dados de entrada-saída em três subconjuntos: formação, validação, e testes, que compreendem 70%, 15%, e 15% dos dados, respectivamente. A função de transferência utilizada para a camada oculta foi a função hiperbólica tangente sigmoide (*tansig*) e para a camada de saída foi uma função linear (*purelin*). Uma vez que a função “*tansig*” é limitada entre -1. e +1, o ajuste neural normaliza os dados reais para o intervalo entre -1 e +1, antes do treino utilizando uma função chamada “*mapminmax*”. Estes valores normalizados são convertidos de volta aos valores reais após a passagem pela camada de saída. Os algoritmos para *tansig* e *purelin* são dados nas Equações 9 - 10, respectivamente. Não foi utilizada nenhuma função de transferência para a camada de entrada.

$$tansig(n) = \frac{1}{[1+\exp(-2 \times n)]-1} \quad (09)$$

$$purelin(n) = n \quad (10)$$

sendo “*n*” o número de neurônios.

3.4 Microfiltração tangencial - MFT

A etapa de microfiltração tangencial foi realizada em uma unidade piloto de microfiltração dotada de uma membrana multicanal de SiC. A Figura 10 (pág. 54) apresentada na sessão 3.2 esquematizou o sistema de MFT utilizado. A unidade possui um tanque de alimentação de 10 L e uma bomba de deslocamento positivo, tipo helicoidal NEMO 1,0 CV que permite recircular sob pressão a água de coco no sistema de microfiltração tangencial. O piloto possui um volume morto de 1,0 L que corresponde ao volume do produto retido na bomba, dutos e nas membranas, no final do processo.

3.4.1 Cálculos dos modelos do processo de MFT

O fluxo permeado (J_p) foi calculado a cada 2 minutos de processo. O fluxo de permeado, a razão de redução volumétrica e o coeficiente de retenção foram calculados de acordo com as Equações 11–13.

$$J_P = \frac{V_P}{t \times A_M} \quad (11)$$

$$FRV = \frac{V_F}{V_R} \quad (12)$$

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_A} \times 100 \quad (13)$$

Em relação ao fluxo permeado, V_P corresponde ao volume de permeado recolhido em litros, " A_M " a área da membrana em m^2 e " t " o intervalo de tempo ao qual o permeado foi recolhido em segundos. Em relação à razão de retenção volumétrica (FRV), " V_F " e " V_R " correspondem ao volume total da alimentação e o volume do retentado, respectivamente. Em relação ao índice de retenção (R), " C_P " e " C_A " correspondem a concentração de um composto no permeado e a concentração de um composto na alimentação.

3.4.2 Cálculos dos parâmetros de fouling da membrana

As resistências do processo de microfiltração foram calculadas pelas permeâncias hidráulicas de acordo com a literatura (CASSANO; DONATO; DRIOLI, 2007; ONSEKIZOGLU, 2013; VIANA et al., 2021). A resistência total é o resultado da soma de todas as resistências, como descrito na Equação 14:

$$R_t = R_M + R_C + R_R + R_I \quad (14)$$

A resistência intrínseca da membrana, R_m , foi calculada como:

$$R_M = \frac{1}{\mu_w L_p^0} \quad (15)$$

$$L_p^0 = \frac{J_w^0}{\Delta P} \quad (16)$$

sendo (μ_w) a viscosidade da água (1.0 mPa.s) e (L_p^0) a permeância hidráulica da membrana limpa, salientando que (J_w^0) equivale ao fluxo permeado da água com a membrana limpa e (ΔP) a pressão transmembrana do sistema (50 kPa).

A resistência total à membrana (R_T) foi calculada usando a permeância hidráulica medida após o processo com água de coco (L_p^1):

$$R_T = \frac{1}{\mu_w L_p^1} \quad (17)$$

$$L_p^1 = \frac{J_w^1}{\Delta P} \quad (18)$$

sendo (J_w^1) o fluxo permeado da água após o processo com água de coco.

A resistência de polarização por concentração (R_C) foi calculada utilizando as permeâncias hidráulicas do processo, após o processo com água de coco (L_p^1) e, após limpeza física do sistema (L_p^2):

$$R_C = \frac{1}{\mu_w} \left(\frac{1}{L_p^1} - \frac{1}{L_p^2} \right) \quad (19)$$

$$L_p^2 = \frac{J_w^2}{\Delta P} \quad (20)$$

sendo (J_w^2) o fluxo permeado da água após limpeza física da membrana que ocorreu com recirculação de água a 60°C durante 15 minutos.

A R_F é a soma de dois componentes: R_R , uma camada adsorvida reversível que pode ser removida limpando com detergentes, e R_I uma resistência à incrustação irreversível que não pode ser removida por limpeza química. Portanto, esses valores podem ser determinados usando a permeância hidráulica medida após a limpeza química com ácido nítrico (HNO_3) (L_p^3):

$$R_R = \frac{1}{\mu_w} \left(\frac{1}{L_p^2} - \frac{1}{L_p^3} \right) \quad (21)$$

$$R_I = \frac{1}{\mu_w} \left(\frac{1}{L_p^3} - \frac{1}{L_p^0} \right) \quad (22)$$

$$L_p^3 = \frac{J_w^3}{\Delta P} \quad (23)$$

sendo (J_w^3) o fluxo permeado da água após limpeza química.

Para as membranas de Al_2O_3 , o processo de limpeza química ocorreu com um ciclo de recirculação total de solução aquosa alcalina (NaOH a 5,0% (w/v) + NaClO 1,0% (w/v)) durante 20 minutos a 80°C, enxágue até pH 7,0, outro ciclo de recirculação total com ácido nítrico (HNO_3) a 1,0 % (w/v) durante 20 minutos e novamente enxágue até pH 7,0.

Para as membranas de PP o processo de limpeza ocorreu com um ciclo de recirculação total de solução aquosa de NaOH a 2,0 % (w/v) durante 20 minutos a 50°C, enxágue até pH 7,0, outro ciclo de recirculação total com ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) a 1,0 % (w/v) durante 20 minutos e novamente enxágue até pH 7,0.

Para as membranas de SiC o processo de limpeza ocorreu com um ciclo de recirculação total de solução aquosa alcalina (NaOH a 3,0% (w/v) + NaClO 1,0% (w/v)) durante 10 minutos a 80°C, retrolavagem alcalina (NaOH a 3,0% (w/v) +

NaClO 1,0% (w/v)) durante 10 minutos a 80°C, enxágue até pH 7,0 , outro ciclo de recirculação total com ácido nítrico (HNO₃) a 1,0 % (w/v) durante 20 minutos e novamente enxágue até pH 7,0.

Todos os reagentes utilizados foram puros (P.A) e os enxagues foram realizados com água a uma condutividade elétrica controlada (<10 µS).

Os procedimentos de limpeza para as membranas de SiC foram obtidos após a realização de pré testes, já para as membranas de alumina e polipropileno os procedimentos seguiram as informações dos fornecedores.

O *fouling index* (F.I) do processo de microfiltração de água de coco foi calculado de acordo com a Equação 24 como demonstrado por (CONIDI et al., 2014; ENNOURI et al., 2015):

$$F.I = \left[1 - \left(\frac{L_p^1}{L_p^0} \right) \right] \times 100 \quad (24)$$

Os modelos propostos por Hermia (1982) foram utilizados para identificar o mecanismo de incrustação predominante nos processos avaliados; estes modelos incorporam quatro mecanismos de incrustação (bloqueio completo de poros, bloqueio interno dos poros, bloqueio parcial dos poros e formação de bolos/torta), que são descritos na Tabela 8 de acordo com Ng et al., (2014) e Rabelo et al., (2016).

Tabela 8. Resumo dos mecanismos de incrustação dos PSM.

Mecanismos do <i>fouling</i>	n	Modelo	Constante	Representação
Bloqueio completo dos poros	2,0	$\ln J = \ln J_0 - \varepsilon_C t$	$\varepsilon_C = K_C v_0$	
Bloqueio padrão dos poros	1,5	$J^{-1/2} = J_0^{-1/2} + \varepsilon_P t$	$\varepsilon_P = K_P v_0 / J_0$	
Bloqueio intermediário dos poros	1,0	$J^{-1} = J_0^{-1} + \varepsilon_i t$	$\varepsilon_i = K_C v_0 / J_0^{1/2}$	
Formação de camada gel	0,0	$J^{-2} = J_0^{-2} + \varepsilon_{CG} t$	$\varepsilon_{CG} = (2R_R) K_{CG} v_0 / J_0^2$	

“ J ” fluxo permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$); “ J_0 ” fluxo permeado inicial ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$); “ t ” tempo (h); “ R_R ” razão da resistência da torta sobre a resistência da membrana limpa; “ v_0 ” velocidade inicial por unidade de superfície por unidade de superfície da membrana; “ K_C ” área de superfície bloqueada pela membrana pelo número total de permeado na unidade de membrana (m^{-1}); “ K_P ” redução da área da seção transversal dos poros por unidade total do fluxo de permeado (m^{-1}); “ K_{CG} ” área de bolo formado por unidade de volume de permeado (m^{-1}); “ ε_C ” constante do bloqueio completo (s^{-1}); “ ε_P ” constante do bloqueio interno dos poros ($s^{-1/2} \cdot m^{-1/2}$); “ ε_i ” constante do bloqueio parcial dos poros (m^{-1}); “ ε_{CG} ” constante da formação de torta ($s \cdot m^{-2}$).

Fonte: Adaptado de HERMIA (1982); NG et al. (2014); RABELO et al. (2016).

3.4.2.1 Análises estatísticas dos planejamentos experimentais e mecanismos do *fouling*

De acordo com Patra et al. (2021) o desempenho dos modelos desenvolvidos utilizados nos DFC e RNA, bem como para os modelos dos mecanismos de colmatação (*fouling*) devem ser comparados utilizando parâmetros estatísticos tais como desvio médio absoluto (AAD), erro quadrático médio (MSE), erro quadrático médio normalizado (NMSE), erro percentual médio (MPE), raiz quadrada média do erro (RSME), raiz quadrada média normalizado (NRMSE), e coeficiente de determinação (R^2) utilizando as fórmulas dadas na Equação 25 – 31. O modelo com os mínimos valores de AAD, MSE, NSME, RSME, NRSME, e o maior R^2 foi escolhido como o melhor modelo para expressar as respostas.

$$AAD = \frac{\sum |X_P - X_A|}{n} \quad (25)$$

$$MSE = \frac{\sum (X_P - X_A)^2}{n} \quad (26)$$

$$NMSE = \frac{MSE}{X_M} \quad (27)$$

$$MPE = \frac{100}{n} \sum \left| \frac{X_P - X_A}{X_P} \right| \quad (28)$$

$$RSME = \sqrt{MSE} \quad (29)$$

$$NRSME = \frac{RSME}{X_M} \quad (30)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (X_P - X_A)^2}{\sum (X_P - X_M)^2} \quad (31)$$

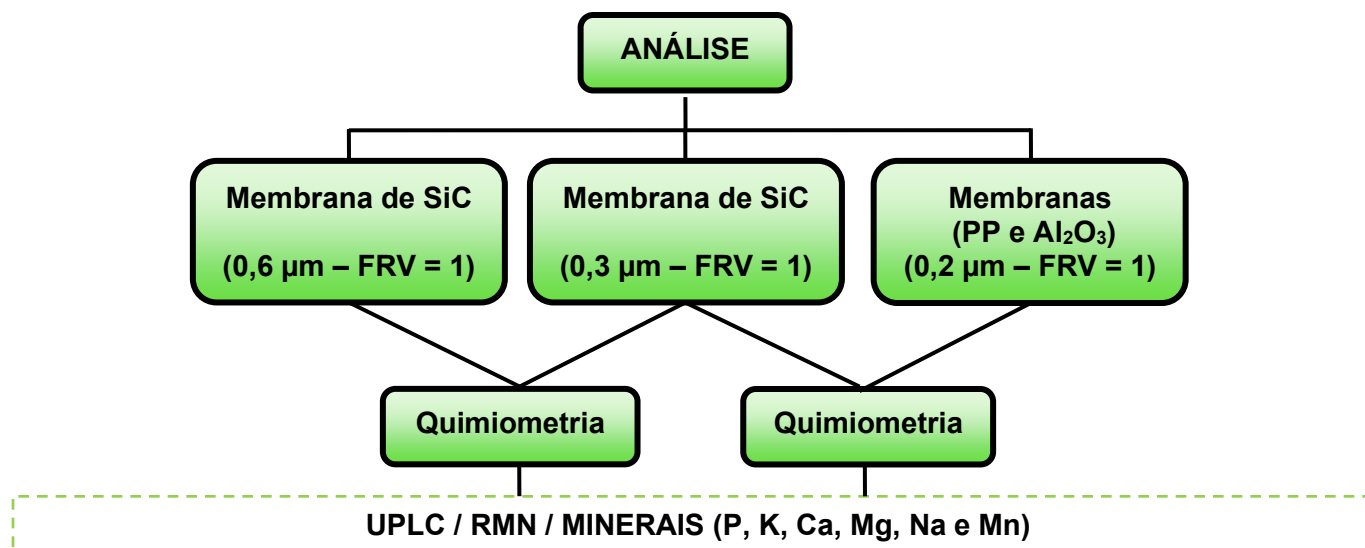
onde, “ X_P ” são os dados previstos, “ X_A ” são os dados experimentais, “ X_M ” são os dados experimentais médios e “ n ” o número de experimentos realizados.

3.5 Análises químicas e físico-químicas

As análises químicas e físico químicas realizadas para os delineamentos propostos são de metabólitos secundários por cromatografia líquida de ultra eficiência (UPLC – QToF/QDa), de metabólitos primários por ressonância magnética nuclear (RMN) e de análise de minerais (fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio e manganês) por espectrometria de emissão ótica de plasma acoplado indutivamente (ICP–OES), tendo como objetivo um estudo do perfil dos metabólitos primários e secundários da água de coco in natura e após processos de microfiltração. Na Figura 13 esta demonstrado especificamente como ocorreram as análises quimiométricas nas frações (água de coco integral, clarificada e retido).

Nas subseções adiante (3.5.1 – 3.5.4) é apresentado a metodologia analítica/experimental de cada análise.

Figura 13. Fluxograma das avaliações quimiométricas realizadas em todas as frações de água de coco (integral, clarificado e retido) nas análises de UPLC, RMN e Minerais (P, K, Ca, Mg, Na e Mn).



Fonte: Autor.

3.5.1 Determinação de metabólitos secundários

Cromatografia líquida de alta eficiência – alta resolução acoplado a um espectrômetro de massa (UPLC-HRMS) foi realizada em um sistema *Acquity® UPLC* (Waters Co., EUA) acoplado a um sistema QToF (Waters, EUA). Foi utilizada uma coluna UPLC BEH *Acquity™* (150 × 2,1 mm, 1,7 µm) com temperatura definida a 40°C. As fases móveis foram água com 0,1% de ácido fórmico (A) e acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico (B). O gradiente utilizado consistiu: (0-15) min, 2-95% B; (15,01-17,0) min, 100% B; (17,01-19,01) min, 2% B. O volume de injeção da amostra foi de 5 µL. As amostras foram dissolvidas na razão água/metanol (1:1) à concentração de 1 mg.mL⁻¹, e filtradas através de membranas de teflon com 0,22 µm poros (Millipore™). A análise utilizou a interface de ionização por eletrospray (ESI) nos modos de íons negativos adquiridos de 110 a 1180 Da. A temperatura da fonte foi de 120 °C, a temperatura de desolvatação foi de 350°C e o fluxo de gás de desolvatação foi de 500 L.h⁻¹. A enkephalina leucina foi utilizada como massa de bloqueio. O modo de aquisição era MSE e o instrumento controlado pelo software Masslynx 4.1 (Waters Co., EUA). As análises foram realizadas em triplicata.

3.5.2 Quantificação dos metabólitos secundários

Após a identificação dos metabólitos no UPLC-QToF, houve a quantificação desses compostos. As amostras foram analisadas através de um sistema *Acquity UPLC®* constituído por um sistema de cromatografia, detector de massas do tipo quadrupolo e célula de arranjo de diodos (UPLC-QDa, Waters, Milford, MA, EUA). Amostras foram previamente filtradas através de membranas de PTFE de 0,22 µm (Millipore®) com as corridas cromatográficas realizadas em uma coluna BEH C18 (150 mm x 2,1 mm, 1,7 µm) a 40°C e volume injeção de 5µl. A fase móvel foi composta por 0,1% de ácido fórmico em água (A) e 0,1% de ácido fórmico em acetonitrila (B), fluxo de 0,3 mL/min. O gradiente de eluição apresentou a seguinte performance: 0 min, 2% (B); 8 min, 38% (B); 9 min, 100% (B); 12 min, 100% (B); 13 min, 2% (B); 16,5 min, 2% (B). O modo de ionização foi realizado por ESI

negativo em modo SIR com os seguintes parâmetros dos íons: ácido málico, m/z 133; trans-zeatina, m/z 1100; ácido ferúlico hexosídeo, m/z 355; swerosídeo, m/z 357; procianidina B dímero, m/z 577; ácido dactilífrico, m/z 335; todos com tensão do cone em 15V. O gás de dessolvatação, N₂, apresentou fluxo de 600 L/h, tensão do cone de extração de 10V e tensão capilar de 1,2 kV.

3.5.3 Determinação de metabólitos primários

Uma alíquota de 160 μ L das amostras de água de coco foi diretamente misturada com 400 μ L D₂O (99,9%) e 40 μ L D₂O contendo 14 mM de EDTA e 1% de propionato de sódio-3-trimetilsililo (TMSP-d₄), e inserida em tubos de 5 mm RMN. Como a água de coco é um isotônico natural (rico em sais minerais), o EDTA (um agente quelante de íons) foi adicionado para minimizar o efeito da força iônica nas mudanças de frequência nos espectros de RMN (SUCUPIRA et al., 2017).

Os experimentos de RMN foram realizados no espectrómetro Agilent 600-MHz equipado com uma detecção inversa de 5 mm (H-F/15N-31P) Um Probe™ com um grau Z. Os espectros de RMN foram adquiridos em triplicata sob parâmetros quantitativos, utilizando a sequência de impulsos PRESAT para supressão de água em δ 4,86: controlada a 298 K; pulso duro calibrado a 90° (8.2 s de comprimento de impulso a 58 dB de potência); tempo de aquisição de 5.0 s e atraso de relaxamento de 15 s suficientemente correspondente a 7T₁ (99,9% de relaxamento) (HOLZGRABE; MALET-MARTINO, 2011; SPRAUL et al., 2009). Um número de transientes de 32, 48k de pontos de domínio de tempo com uma janela espectral de 16 ppm também foram utilizados para a aquisição de espectros. Um valor pré-fixado do ganho do receptor a 40 foi utilizado para todas as aquisições, o que foi conseguido por comparação entre espectros utilizando a mesma relação sinal-ruído. O TMSP-d₄ foi utilizado como padrão interno (δ 0,0). Os decaimentos de indução livre foram multiplicados por uma função exponencial equivalente a 0,3 Hz de revestimento de linha antes da aplicação da transformada de Fourier para 32k pontos. A correção de fase foi realizada manualmente e a correção de base foi aplicada ao longo de toda a gama espectral.

A identificação dos constituintes foi realizada através de avaliação 2D-RMN utilizando a espectroscopia de correlação (COSY), coerência quântica heteronuclear única (HSQC), correlação heteronuclear múltipla de ligação (HMBC), avaliações utilizando uma base de dados de acesso aberto, e relatórios de literatura (CUNHA et al., 2020; PORTO et al., 2020; SUCUPIRA et al., 2017; WISHART et al., 2012).

3.5.3.1 Quantificação dos metabólitos primários

Os compostos com sinais não sobrepostos foram quantificados pelo método de referência externo fornecido pelo programa V_{nmj}^{TM} (versão 4.2, Agilent): uma solução padrão de sacarose (5,0 mg/L) foi utilizada para calibrar o espectrômetro, e o perfil da sonda foi atualizado com todos os parâmetros quantitativos necessários para a determinação das concentrações (SUCUPIRA et al., 2017). A Equação 32 descreve o princípio matemático aplicado para a quantificação dos compostos.

$$P_X = \left(I_X / I_{std} \right) \times \left(N_{std} / N_X \right) \times \left(M_X / M_{std} \right) \times \left(m_{std} / m_X \right) \times P_{std} \quad (32)$$

sendo P_X a concentração do composto de quantificação, P_{std} (não necessariamente a mesma molécula quantificada), I_X e I_{std} a área integrada do composto estudado e do padrão, N_{std} e N_X sendo o número de núcleos correspondente ao sinal do padrão e do composto estudado, M_X e M_{std} a massa molecular do composto estudado e do padrão, m e m_{std} sendo os pesos da amostra e do padrão (HOLZGRABE; MALET-MARTINO, 2011; MALZ; JANCKE, 2005).

3.5.4 Análise de minerais

As amostras foram digeridas seguindo os procedimentos descritos por Miyazawa et al., (2009) com algumas modificações. Uma alíquota (1,0 g) foi colocada num tubo de digestão e reagiu durante 12h com ácido nítrico e ácido

perclórico (3:1, v/v). A digestão foi realizada utilizando um bloco seco digestor a 250°C por 4 h.

Após arrefecimento, o volume foi elevado até 50 mL com água deionizada e filtrado através de um papel filtro quantitativo. As amostras foram analisadas por espectrometria de emissão ótica de plasma acoplado indutivamente – ICP/OES (Agilent, modelo 5100, Mulgrave, Austrália) para fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), e manganês (Mn).

3.5.5 Análise quimiométrica do conjunto de dados do UPLC – QDa, RMN e ICP – OES.

A análise quimiométrica não supervisionada por Análise de Componentes Principais (PCA) foi desenvolvida utilizando ambas as matrizes adquiridas nos modos de ionização negativa e positiva, em triplicata. O programa *PLS Toolbox™* (versão 8.6.2 *Eigenvector Research Inc., EUA*) foi utilizado para tratar os dados multivariados. A análise de PCA foi realizada para determinar a relação entre a água de coco com base em metabolitos primários e secundários, com 95% de nível de confiança. O pré-tratamento das variáveis foi realizado com correção de base (algoritmo de ajuste linear) e normalização, e as amostras foram auto escalonadas, uma vez que este pré-tratamento proporcionou melhores diferenças entre as amostras de água de coco. A primeira fase da análise multivariada consistiu na aplicação do HCA, que se baseia na redução da dimensionalidade dos dados, para obter clusters entre amostras contendo variáveis. A análise de HCA foi apresentada por metodologia de *heatmap*. O algoritmo de *Ward's* e distância euclidiana foram utilizados para análise de PCA e HCA (*heatmap*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise dos efeitos da pressão e da temperatura sobre o fluxo permeado e o *fouling index*.

Na Tabela A₁ e A₂ (apêndice; pág. 138 - 139) são expressos os resultados das variáveis dependentes do primeiro (membrana de 0,3 µm) e segundo (membrana de 0,6 µm) planejamento, respectivamente.

É sabido não haver um estudo na literatura de clarificação de água de coco em membranas de SiC com condições de processo (pressão e temperatura) otimizados, o que torna viável um estudo que vise os melhores parâmetros mediante as respostas estudadas (fluxo permeado e *fouling index*) pela perspectiva do diâmetro médio de poro de tais membranas.

Dessa forma, os planos experimentais realizados permitiram identificar os efeitos significativos de cada parâmetro estudado e a sua influência nas variáveis de resposta. Os resultados brutos do primeiro (membrana de 0,3 µm) e do segundo (membrana de 0,6 µm) planejamento encontram-se na Tabela A₁ e A₂ do apêndice, respectivamente. Aqui, discutiremos a partir das superfícies de resposta geradas (Figura 13) ao tratar estatisticamente os dados, os quais indicam que o fluxo permeado e o *fouling index* sofrem influência da pressão e da temperatura, porém essa influência possui uma dissimilar idade referente ao diâmetro médio de poro, ou seja, existe uma diferença de comportamento das respostas mediante as membranas avaliadas (0,3 e 0,6 µm).

As membranas com diâmetro médio de poro de 0,3 µm sofreram uma influência positiva e negativa a uma variação de temperatura, e uma influência negativa referente a um aumento da pressão. Tais influências podem ser demonstradas pela tabela de efeitos (Tabela 9) para as variáveis dependentes estudadas.

Para a resposta de fluxo de permeado apenas o termo linear (L) e a interação não foram considerados significativos a um nível de significância de $p < 0,05$, porém apenas o coeficiente de regressão do termo linear da temperatura teve influência média positiva. Já na resposta relacionada ao *fouling*, o termo linear (L) da

temperatura e o termo quadrático (Q) da pressão não foram considerados significativos.

O aumento do fluxo permeado somente até o ponto de máxima de 125 kPa e 33°C (Figura 14) é o significado prático dos efeitos estimados para essa reposta, sendo a temperatura o fator de maior influência no fluxo, pois há também uma correlação positiva do termo linear dessa resposta que se soma ao modelo apresentado na equação 33.

Tabela 9. Coeficientes de regressão das variáveis dependentes do primeiro desenho experimental (membrana de diâmetro médio de poro de 0,3 μm), antes e após reparametrização.

Fluxo Permeado ($Y_1, \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)					Fouling Index ($Y_2, \%$)				
Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor	Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor
Média	660,59	12,21	54,10	0,00	Média	85,43	0,48	178,21	0,00
x_1 (L)	-12,78	7,83	-1,63	0,11	x_1 (L)	5,81	0,31	18,91	0,00
x_1^2 (Q)	-110,48	12,81	-8,63	0,00	x_1^2 (Q)	-0,23	0,50	-0,45	0,65
x_2 (L)	79,86	7,83	10,20	0,00	x_2 (L)	0,09	0,31	0,29	0,77
x_2^2 (Q)	-141,86	12,81	-11,08	0,00	x_2^2 (Q)	3,75	0,50	7,45	0,00
$x_1 \cdot x_2$	19,35	9,59	2,02	0,05	$x_1 \cdot x_2$	0,75	0,38	2,00	0,05
Coeficientes Significativos (Reparametrização)					Coeficientes Significativos (Reparametrização)				
Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor	Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor
Média	660,59	13,32	46,60	0,00	Média	85,31	0,38	224,79	0,00
x_1^2 (Q)	-110,48	13,97	-7,91	0,00	x_1 (L)	5,81	0,30	19,59	0,00
x_2 (L)	79,86	8,54	9,35	0,00	x_2^2 (Q)	3,72	0,48	7,72	0,00
x_2^2 (Q)	-141,86	13,97	-10,16	0,00	$x_1 \cdot x_2$	0,75	0,36	2,07	0,05

* (L): termo linear; (Q): termo quadrático.

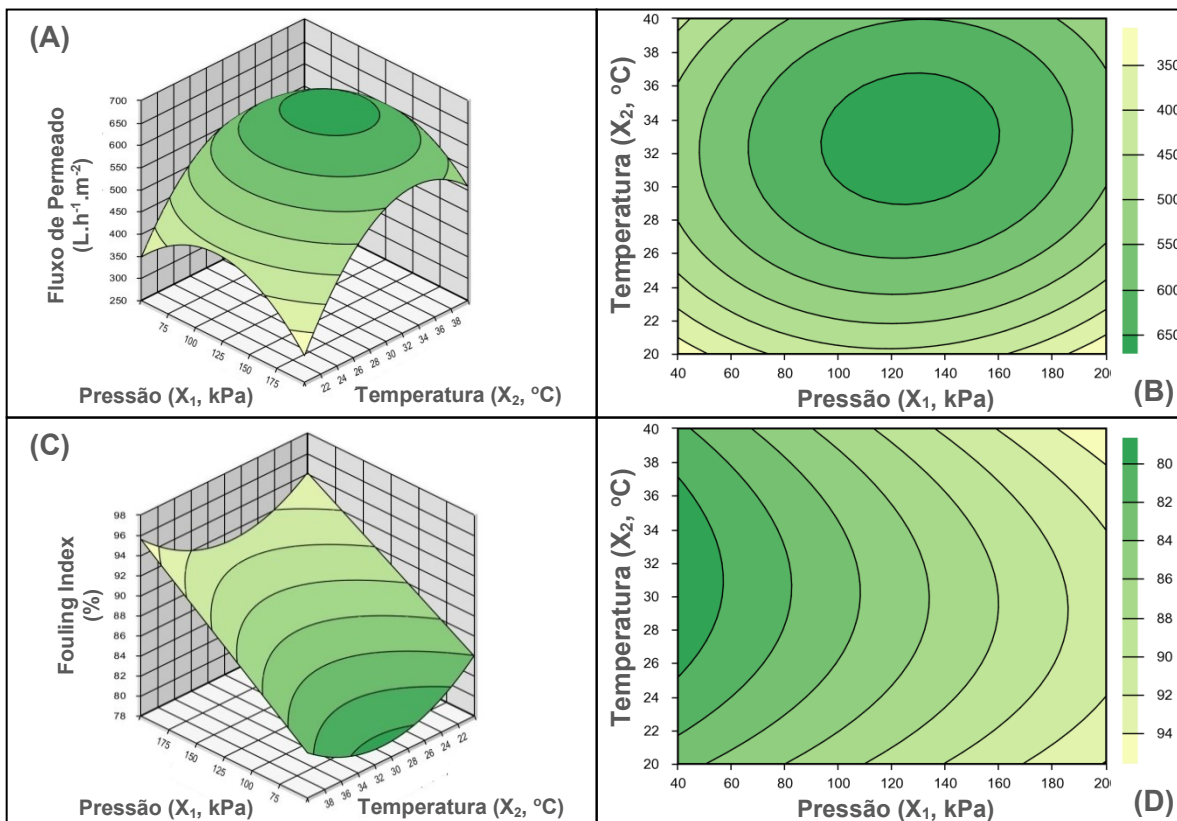
Fonte: gerado e adaptado do software *Protimiza Experimental Design* (autor).

De acordo com (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006) um aumento nas faixas de pressão transmembrana baixas estudadas ocasionam aumentos de fluxo permeado. Aceita-se a hipótese de que o fluxo aumentaria até uma determinada condição de pressão, pois a camada gel seria formada e a partir desse ponto

apenas a camada gel sofreria um aumento em sua densidade (CASSANO; DONATO; DRIOLI, 2007; CHERYAN, 1998).

Para a resposta de *fouling index*, o aumento da pressão irá ocasionar o aumento de incrustações na membrana, porém o termo quadrático da temperatura demonstra que existe um ponto de mínima de 31°C e 40 kPa, logo o menor limite de incrustação só ocorrerá nessas condições. É possível afirmar que a relação entre um fator (pressão ou temperatura) e a resposta (*fouling*) depende do outro fator (pressão ou temperatura).

Figura 14. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do primeiro desenho experimental, para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e *fouling index* (C – D).



Fonte: gerado adaptado do software *Protimiza Experimental Design* (autor).

Os parâmetros ótimos, de acordo com a zona ótima demonstrada pelo software para a resposta de fluxo de permeado seria uma pressão de 125 kPa e uma temperatura de 33 °C o que corresponderia um fluxo de $672 \pm 14 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, já para a resposta de *fouling index* a melhor pressão seria de 41 kPa e 31 °C o que

corresponderia a um *fouling* de $79 \pm 0,5\%$.

Os experimentos 1 – 2 e 3 – 4 da Tabela A₁ (apêndice; pág. 143), onde o fluxo de permeado praticamente não se altera com o aumento da pressão, porém a colmatação é significativamente maior nos experimentos onde há esse aumento. Avaliando o efeito da temperatura, é notável um comportamento oposto se confirmando quando se compara os experimentos 1 – 3 e os experimentos 2 – 4, onde a pressão se mantém, mas há o aumento da temperatura, o que ocasiona fluxos maiores e não há uma alteração significativa do *fouling*.

Podemos confirmar que o aumento da temperatura tem uma influência maior a um aumento da pressão nos experimentos referentes ao ponto central (9 – 15), onde os fluxos foram os maiores ($656,11 \pm 15,25$) e a colmatação também foram as mais baixas ($85,19 \pm 1,06$), confirmando um forte indício de que parâmetros mais próximos ao ponto central são os melhores para as respostas avaliadas.

Na Tabela A₄ (apêndice; pág. 141) vê-se que $F_{cal} > F_{tab}$ e os coeficientes de correlação (R^2) são superiores a 0,90 para ambas variáveis dependentes, dessa forma pode-se afirmar que os modelos propostos (Equação 33 e 34) se ajustam bem aos dados experimentais.

$$Y_1 = 660,59 - 110,48x_1^2 + 79,86x_2 - 141,86x_2^2 \quad (33)$$

$$Y_2 = 85,31 + 5,81x_1 + 3,72x_2^2 + 0,75x_1x_2 \quad (34)$$

sendo Y_1 e Y_2 fluxo permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) e *fouling index* (%) respectivamente e x_1 e x_2 são a pressão (kPa) e temperatura ($^{\circ}C$), respectivamente.

Quando se avalia o comportamento dos fluxos permeado e do *fouling* referentes à membrana com diâmetro médio de poro de $0,6 \mu m$ é visto que a pressão exerce uma influência maior e positiva em relação ao fluxo, porém negativa em relação ao *fouling*. A correlação das condições ótimas da temperatura é positiva apenas em pressões mais brandas, próximas da pressão de mínima de 40 kPa, existindo prejuízo no fluxo quando a pressão está acima dos parâmetros do ponto central.

Pode-se observar mais claramente essas afirmações quando se compara os experimentos 1 – 3 e 1 – 5 da Tabela A₂ (apêndice; pág. 139), tendo um aumento

do fluxo de acordo com o aumento da temperatura em uma pressão de 50 kPa, e o *fouling* se mantendo praticamente sem variação significativa. Já quando buscamos uma comparação dos experimentos (2 e 4) e (4 e 6) vê-se que fluxo praticamente não se altera em uma pressão de 200 kPa, mostrando que a temperatura só possui um efeito positivamente significativo em uma faixa de pressão variando da mínima (50 kPa) para o ponto central (125 kPa).

Tabela 13. Coeficientes de regressão das variáveis dependentes do segundo desenho experimental (membrana de diâmetro médio de poro de 0,6 μm), antes e após reparametrização.

<i>Fluxo Permeado ($Y_1, L.h^{-1}.m^{-2}$)</i>					<i>Fouling Index ($Y_2, \%$)</i>				
Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor	Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor
Média	912,37	15,39	59,28	0,00	Média	85,55	0,39	226,32	0,00
x_1 (L)	109,67	9,87	11,11	0,00	x_1 (L)	5,72	0,25	22,81	0,00
x_1^2 (Q)	54,97	16,14	3,41	0,00	x_1^2 (Q)	0,35	0,41	0,86	0,40
x_2 (L)	193,11	9,87	19,57	0,00	x_2 (L)	0,84	0,25	3,33	0,00
x_2^2 (Q)	-15,48	16,14	-0,96	0,35	x_2^2 (Q)	-0,13	0,41	-0,31	0,76
$x_1 \cdot x_2$	-230,60	12,09	-19,08	0,00	$x_1 \cdot x_2$	-0,39	0,31	-1,26	0,22
<i>Coeficientes Significativos (Reparametrização)</i>					<i>Coeficientes Significativos (Reparametrização)</i>				
Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor	Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor
Média	903,92	12,60	71,73	0,00	Média	88,69	0,20	454,22	0,00
x_1 (L)	109,67	11,66	11,13	0,00	x_1 (L)	5,72	0,25	23,09	0,00
x_1^2 (Q)	53,09	16,00	3,32	0,00					
x_2 (L)	193,11	9,85	19,60	0,00	x_2 (L)	0,84	0,25	3,37	0,00
$x_1 \cdot x_2$	- 230,60	12,07	- 19,11	0,00					

* (L): termo linear; (Q): termo quadrático.

Fonte: gerado e adaptado do software *Protimiza Experimental Design* (autor).

De acordo com Cheryan (1998) pode-se esperar que ocorra diminuição da viscosidade de determinado fluido em decorrência do aumento da temperatura, pois haveria um melhor escoamento na superfície da camada polarizada e da membrana. O aumento da temperatura deve ser avaliado mediante as

características do material da membrana, do produto a ser escoado, pois o aumento de temperatura pode afetar as características organolépticas e isso é particularidade de cada produto, além de avaliar o custo energético, se existe viabilidade econômica ou não (ABREU, 2009).

Pode-se observar também o efeito positivo da pressão no fluxo permeado e negativo para o *fouling*, quando comparamos os experimentos 1 – 2, 3 – 4 e 5 – 6, onde varia-se a pressão da mínima (50 kPa) para a máxima (200 kPa) e o fluxo aumenta significativamente, e o *fouling* também aumenta, como esperado.

Uma explicação relacionada ao diâmetro de poro é viável, tendo em vista que não há um bloqueio tão nítido, pelo menos não tão rápido quando comparado com o bloqueio que há em uma membrana com poro menor, no caso 0,3 μm , dessa forma justifica-se uma pressão maior prejudicar mais rapidamente o fluxo na membrana de menor poro.

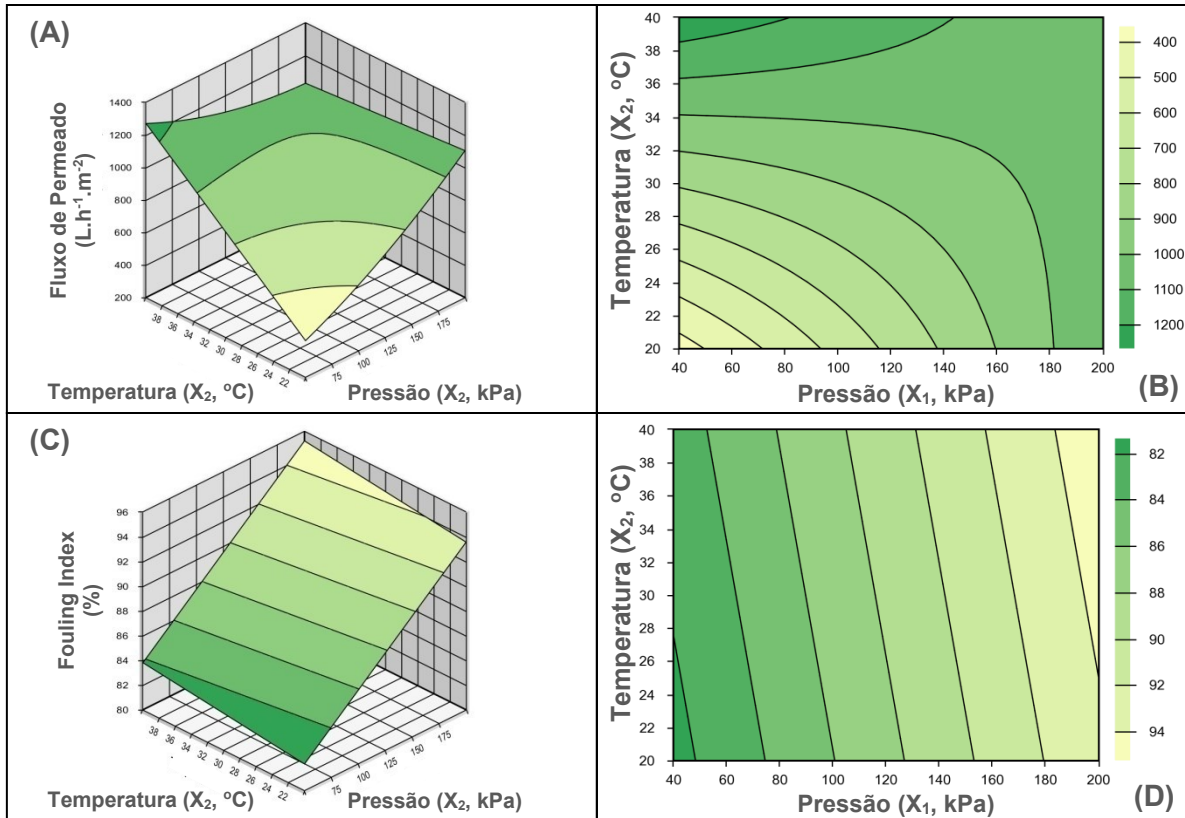
Na Tabela 10 (página anterior) pode-se observar que para a resposta de fluxo permeado apenas o termo quadrático (Q) da temperatura não foi considerado significativo a um nível de significância de $p < 0,05$. Já na resposta relacionada ao *fouling* o termo linear (L) da temperatura e o termo quadrático (Q) da pressão não foram considerados significativos.

A influência da interação das repostas, como já mencionado, é significativo - a relação de um fator (pressão ou temperatura) e a resposta (fluxo permeado) depende do outro fator (pressão ou temperatura) - e de magnitude alta, o que ocasiona zonas ótimas isoladas nas extremidades das condições estudadas, como pode ser melhor visualizado na Figura 15.

Para a variável dependente *fouling index*, o aumento da pressão e da temperatura irão ocasionar o aumento de incrustações na membrana, sendo a zona ótima de temperatura variando de 20 a 27°C e a zona ótima da pressão variando de 40 a 47 kPa, logo o menor limite de incrustação só ocorrerá nessas condições.

Os parâmetros ótimos para a resposta de fluxo de permeado correspondem a uma pressão de 40 kPa e temperatura de 40°C, sendo, portanto, o fluxo ótimo de $1257 \pm 25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Os parâmetros ótimos para a resposta de *fouling index* são 40 kPa e 20 °C, o que corresponderia a um ponto ótimo de 81,42%.

Figura 15. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do segundo desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e *fouling index* (C – D).



Fonte: gerado e adaptado do software *Protimiza Experimental Design* (autor).

Na Tabela A₅ (apêndice; pág. 142) $F_{cal} > F_{tab}$ e os coeficientes de correlação (R^2) são superiores a 0,90 para ambas variáveis dependentes, dessa forma pode-se afirmar que os modelos propostos (Equação 35 e 36) se ajustam bem aos dados experimentais.

$$Y_1 = 903,92 + 109,67x_1 + 53,09x_1^2 + 193,11x_2 - 230,60x_1x_2 \quad (35)$$

$$Y_2 = 88,69 + 5,72x_1 + 0,84x_2 \quad (36)$$

sendo Y_1 e Y_2 fluxo permeado ($L.h^{-1}.m^{-2}$) e *fouling index* (%) respectivamente e x_1 e x_2 referentes a pressão (kPa) e temperatura (°C), respectivamente.

Após os estudos e otimizações das membranas de carbeto de silício com diâmetro médio de poro de 0,3 e 0,6 μm , foi proposto um terceiro desenho

experimental com as membranas de diâmetro médio de poro de 0,3 μm , porém com um sistema de refluxo acoplado ao sistema de microfiltração para investigar a influência da frequência e do tempo de fluxo. Os experimentos do terceiro desenho experimental foram realizados com os parâmetros de 30°C e 75 kPa, pois foram as condições ótimas escolhidas no primeiro desenho experimental dentro da zona ótima já apresentada, a discussão complementar das condições otimizadas estão na subseção 4.1.2 (pág.95).

Na Tabela A₃ (apêndice; pág. 140) são expressos os resultados das variáveis dependentes do terceiro desenho experimental (membrana de 0,3 μm com sistema de refluxo). Por não existir nenhum estudo na literatura com sistema de refluxo em membranas de carbeto de silício e clarificação de água de coco verde é viável e pertinente o estudo realizado a seguir.

Dessa forma pode-se observar que o fluxo permeado e o *fouling index* sofrem influência dos tempos de pulso e da frequência com que esses pulsos são realizados, essa influência é praticamente linear quando a análise é referente ao fluxo permeado e não linear quando a análise é referente ao *fouling index*, como podemos observar na tabela de efeitos (Tabela 11).

Na prática isso significa que uma variável independente, no caso, tempo de pulso possui um ponto de mínima, referente à resposta de *fouling index*, onde até 14 segundos de pulso haverá diminuição das incrustações em uma frequência média de 10 minutos, ou seja, um pulso de 14 segundos realizado a cada 10 minutos de processo.

A linearidade assumida para a resposta de fluxo de permeado não é lógica, não podendo afirmar que sempre que o aumento ou diminuição de alguma variável independente ocorrer haverá um aumento ou diminuição proporcional do fluxo de permeado, isso se deve ao termo de interação ser significativo no modelo proposto. Dessa forma, pode-se afirmar que a relação entre um fator (tempo de pulso ou frequência de pulso) e a resposta (fluxo permeado) depende do outro fator (tempo de pulso ou frequência de pulso).

Para a resposta de fluxo permeado os termos lineares (L) e a interação foram considerados significativos a um nível de significância de $p < 0,05$. Já na resposta

relacionada ao *fouling* apenas o termo referente a interação não foi considerada significativo a um nível de significância de 5%. A tabela de efeitos (Tabela 11), expressa os coeficientes de regressão mencionados.

Tabela 11. Coeficientes de regressão das variáveis dependentes do terceiro desenho experimental (membrana de 0,3 μm com sistema de retrofluxo), antes e após reparametrização.

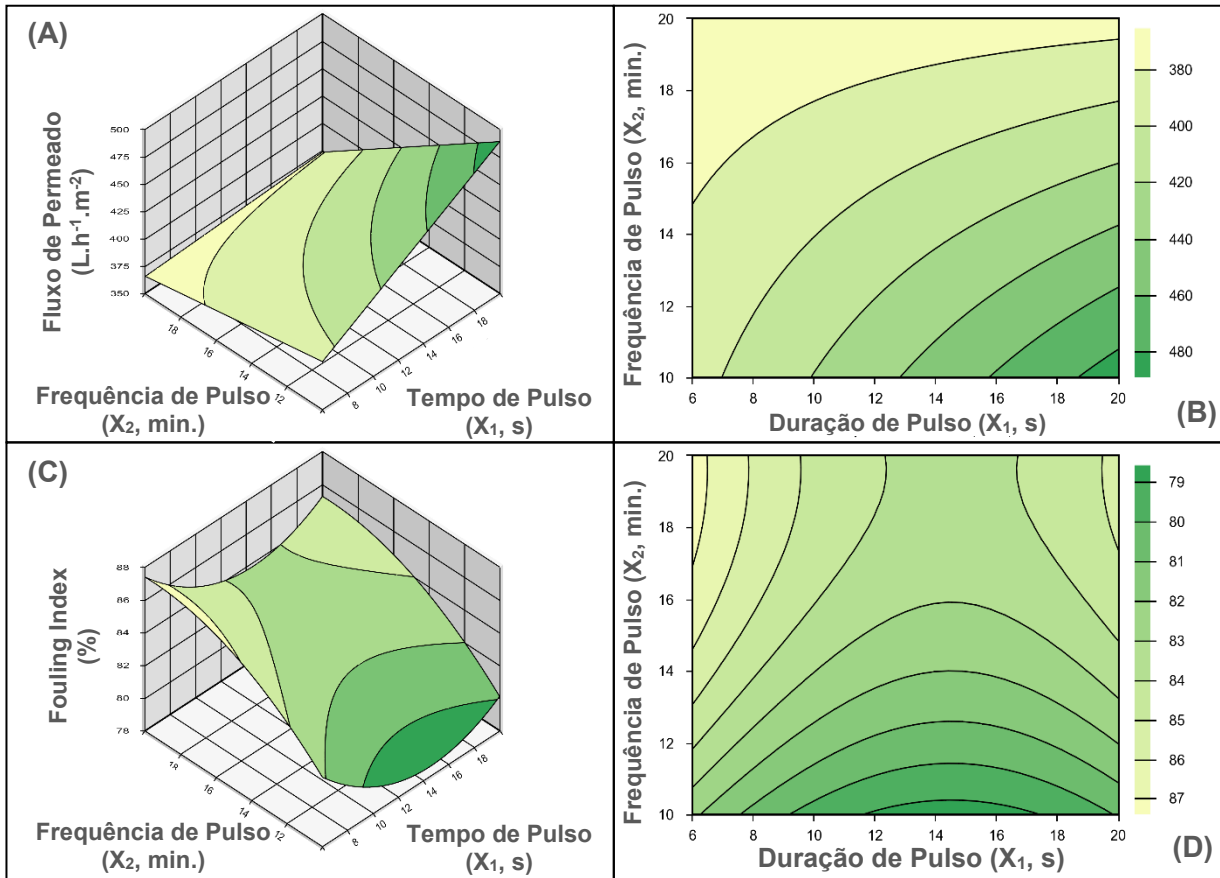
Fluxo Permeado (Y_1 , $L.h^{-1}.m^{-2}$)					Fouling Index (Y_2 , %)				
Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor	Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor
Média	412,20	4,49	91,76	0,00	Média	82,73	0,25	326,93	0,00
x_1 (L)	25,83	4,42	5,85	0,00	x_1 (L)	-1,06	0,25	-4,25	0,00
x_1^2 (Q)	-14,45	6,51	-2,22	0,06	x_1^2 (Q)	2,43	0,37	6,63	0,00
x_2 (L)	-35,89	4,42	-8,13	0,00	x_2 (L)	2,59	0,25	10,41	0,00
x_2^2 (Q)	5,28	6,51	0,81	0,44	x_2^2 (Q)	-1,43	0,37	-3,91	0,00
$x_1 \cdot x_2$	-21,95	5,41	-4,06	0,00	$x_1 \cdot x_2$	0,55	0,30	1,79	0,11
Coeficientes Significativos (Reparametrização)					Coeficientes Significativos (Reparametrização)				
Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor	Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t_{cal}	p - valor
Média	407,96	3,45	118,08	0,00	Média	82,73	0,29	289,56	0,00
x_1 (L)	25,83	5,09	5,08	0,00	x_1 (L)	-1,06	0,28	-3,77	0,00
x_2 (L)	-35,89	5,09	-7,06	0,00	x_1^2 (Q)	2,43	0,41	5,88	0,00
$x_1 \cdot x_2$	-21,95	6,23	-3,52	0,00	x_2 (L)	2,59	0,28	9,22	0,00
					x_2^2 (Q)	-1,43	0,41	-3,46	0,00

* (L): termo linear; (Q): termo quadrático.

Fonte: gerado e adaptado do software *Protimiza Experimental Design* (autor).

A Figura 16 expressa graficamente o comportamento das variáveis independentes em relação às variáveis dependentes, podendo ser visualizado o ponto de mínima referente à resposta de *fouling index* e a interação linear das variáveis independentes em relação ao fluxo permeado.

Figura 16. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do terceiro desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo de permeado (A – B) e *fouling index* (C – D).



Fonte: gerado e adaptado do software *Protimiza Experimental Design* (autor).

Os parâmetros ótimos para a resposta de fluxo permeado correspondem a um tempo de pulso de 20 segundos e frequência de pulso de 10 minutos, sendo, portanto, o fluxo ótimo de $490 \pm 10 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Os parâmetros ótimos para a resposta de *fouling index* são de 16 segundos e 10 minutos, o que corresponderia a $78 \pm 0,6\%$ de *fouling index*.

Na Tabela A6 (apêndice; pág. 143) $F_{cal} > F_{tab}$ e os coeficientes de correlação (R^2) são superiores a 0,90 para ambas variáveis dependentes, dessa forma pode-se afirmar que os modelos propostos (Equação 37 e 38) se ajustam bem aos dados experimentais.

$$Y_1 = 407,96 + 25,83x_1 - 35,89x_2 - 21,95x_1x_2 \quad (37)$$

$$Y_2 = 87,73 - 1,06x_1 + 2,43x_1^2 + 2,59x_2 - 1,43x_1x_2 \quad (38)$$

sendo Y_1 e Y_2 fluxo permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) e *fouling index* (%) respectivamente e x_1 e x_2 referentes a tempo de pulso (segundos) e frequência de pulso (minutos), respectivamente.

4.1.1 Análise estatística dos desenhos experimentais – RNA

Os dados experimentais do primeiro planejamento experimental (13 experimentos em triplicata) obtidos utilizando um delineamento de faces centradas foram inicialmente divididos aleatoriamente em 3 conjuntos: 9, 2, e 2 (aproximadamente 70%, 15%, e 15% dos conjuntos de dados) para treino, validação, e testes, respectivamente. Os experimentos “1,2,3,8,9,10,11,12 e 13” foram utilizados para treino, os experimentos “5 e 6” para teste e os experimentos “4 e 7” para validação da rede. O treino determina os parâmetros da rede, a validação indica a robustez dos parâmetros da rede, e os testes controlam o erro nos parâmetros da rede (Khajeh, Moghaddam, & Shakeri, 2012). Um modelo de rede neural com uma única entrada, camada oculta e de saída foi seguido neste estudo, como ilustrado na Figura 12 na subseção 3.3.1.2. (pág. 66). É necessário finalizar o número de neurônios na camada oculta para construir o melhor modelo de RNA para a previsão das respostas. Isto foi confirmado pelo treino repetido da rede até se atingir o MSE mínimo e o R^2 máximo.

Após os repetidos treinos, o número de neurônios na camada oculta foi selecionado como 10, uma vez que tinha um MSE mínimo e um R^2 máximo para formação dos testes e validação, e todos os conjuntos de dados, respectivamente.

Os valores de *bias* obtidos após a formação foram demonstrados nas matrizes (Equações 39 – 42), que foram utilizados para prever os dados de saída.

$$U = \begin{bmatrix} -3.186 & -3.045 \\ -4.096 & -1.211 \\ 0.509 & 4.352 \\ 3.592 & 2.535 \\ 3.108 & 3.237 \\ 2.853 & -2.916 \\ 2.944 & 3.527 \\ -2.438 & 3.286 \\ 4.420 & -0.054 \\ 1.792 & 4.016 \end{bmatrix} \quad (39)$$

$$TH = \begin{bmatrix} -4.736 \\ -3.207 \\ 2.960 \\ -1.481 \\ -0.094 \\ -0.442 \\ -1.849 \\ 2.466 \\ 3.420 \\ 4.340 \end{bmatrix} \quad (40)$$

$$W = \begin{bmatrix} -0.017 & -0.079 & 0.501 & -0.106 & -0.095 & 0.414 & -0.548 & 0.378 & -0.194 & 0.507 \\ -0.543 & 0.365 & -0.526 & 0.166 & -0.201 & -0.607 & 0.033 & -0.251 & 0.205 & -0.258 \end{bmatrix} \quad (41)$$

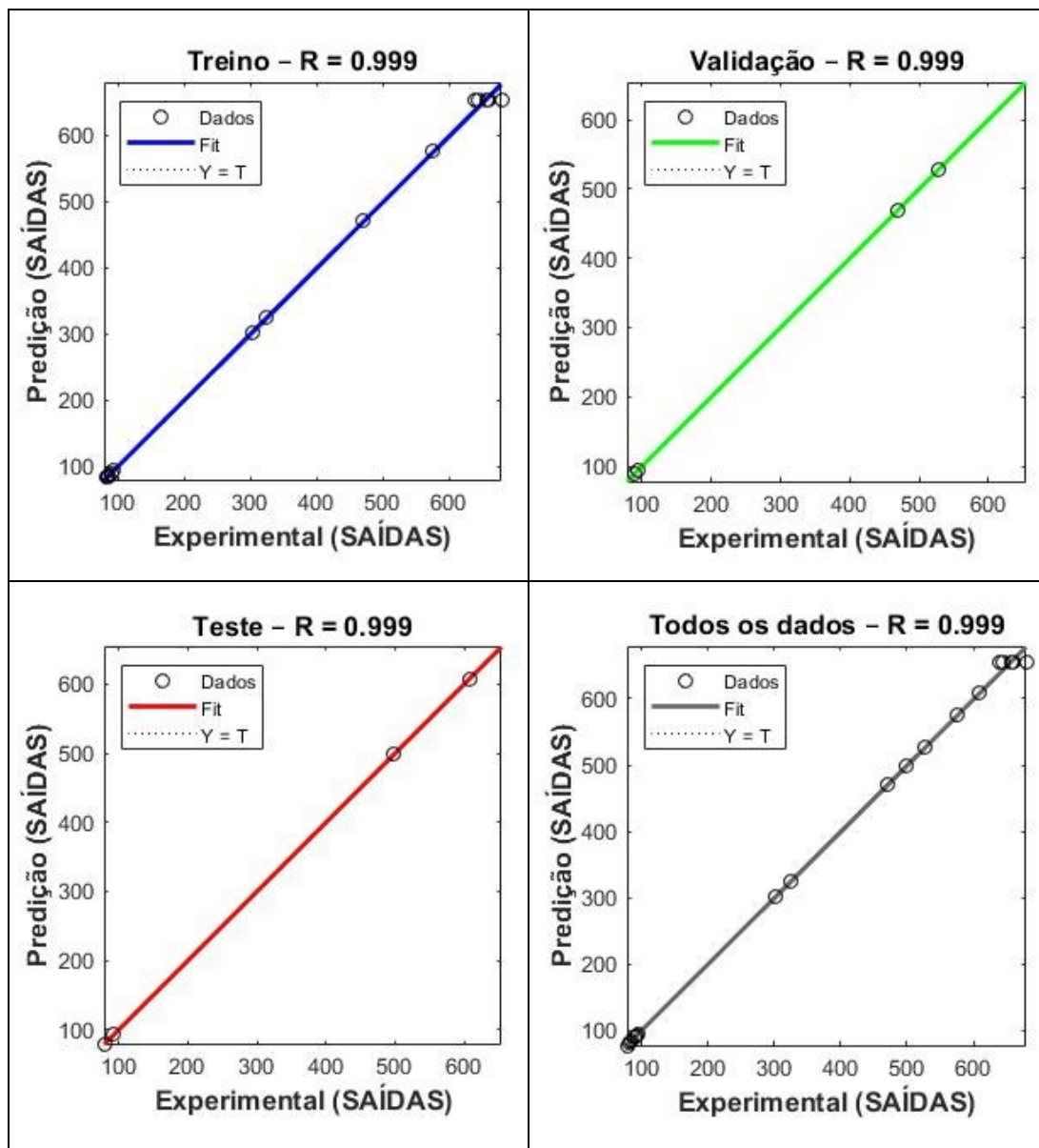
$$TO = \begin{bmatrix} -0.866 \\ 0.386 \end{bmatrix} \quad (42)$$

sendo, U representa o peso das linhas que ligam as camadas de entradas para os da camada oculta, W é o peso das linhas que ligam os neurônios da camada oculta aos da camada de saída, TH é o valor de "bias" dos neurônios da camada oculta e TO é o valor de "bias" dos neurônios da camada de saída.

A análise de regressão apresentada na Figura 17 demonstra quão bem os valores previstos (saída) são ajustados com os valores reais (experimental) para formação dos testes, validação, e todos os conjuntos de dados.

Os valores previstos (saídas) das respostas estudadas obtidas utilizando o modelo das RNA são apresentados na Tabela A₁ (apêndice; pág. 138). O valor de R^2 de todos os quatro parâmetros de regressão é muito próximo de 1,0, o que representa que o modelo de redes neurais explicou em 99% a variação dos dados experimentais.

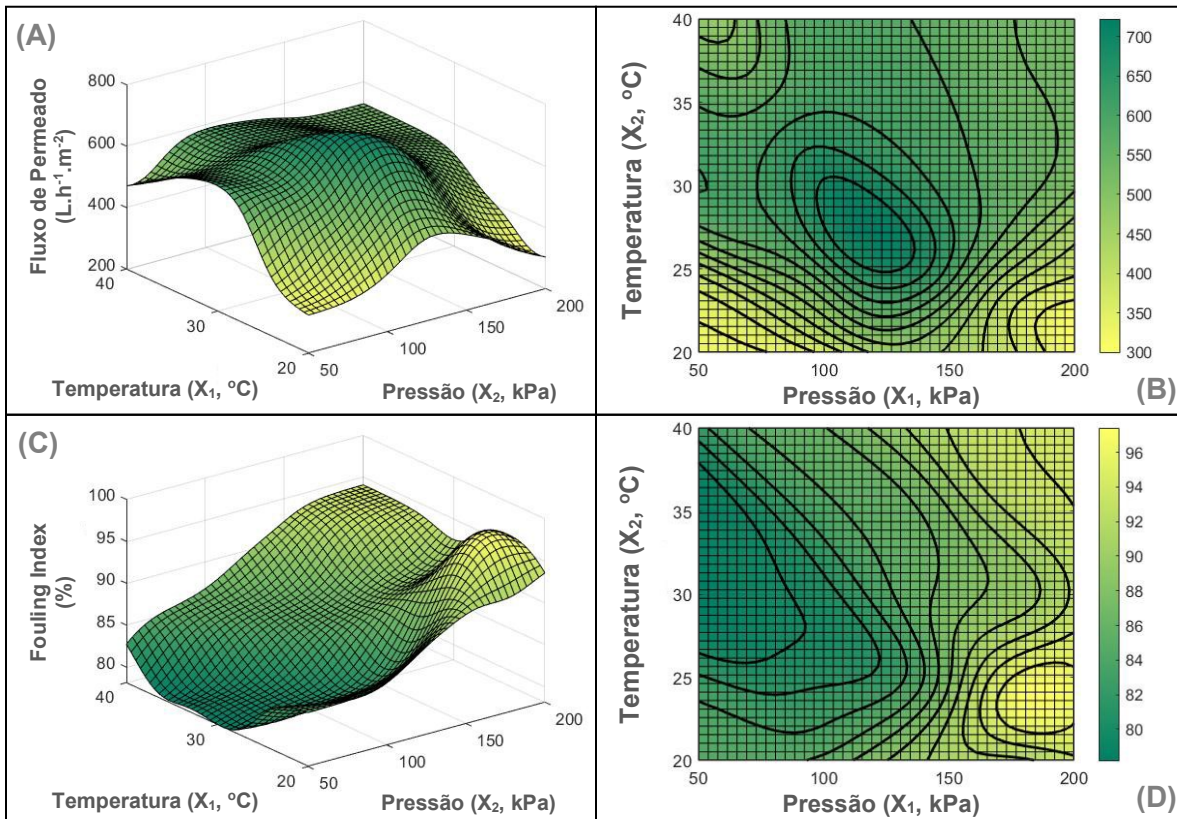
Figura 17. Regressão e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) dos dados (treino, validação, teste e todo o conjunto de dados) das respostas (saídas) da rede neural artificial do primeiro desenho experimental.



Fonte: gerado e adaptado do software *MatLab 2021b* (autor).

De acordo com a Figura 18 podemos observar que existe, assim como na metodologia de faces centradas, uma confluência entre as respostas utilizadas, o que permite identificar um ponto ótimo para obter uma otimização dos parâmetros propostos pelo desenho experimental.

Figura 18. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do primeiro desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e *fouling index* (C – D) na metodologia de RNA.



Fonte: gerado e adaptado do software *MatLab 2021b* (autor).

Os parâmetros ótimos para a resposta de fluxo de permeado na metodologia de redes neurais são uma pressão de 117 kPa e uma temperatura de 27°C o que correspondem um fluxo de 722 L.h⁻¹.m⁻², já para a resposta de *fouling index* a melhor pressão são de 50 kPa e 29°C o que correspondem a um *fouling index* de 78,14%.

Os dados experimentais do segundo delineamento (membrana de 0,6 μm) foram também submetidos à análise estatística de redes neurais repetindo-se a mesma estrutura neural associada a treino, validação e teste (70% - 15% - 15%, respectivamente). Os experimentos “1,5,6,7,8,10,11,12 e 13” foram utilizados para treino, os experimentos “2 e 4” para teste e os experimentos “3 e 9” para validação da rede.

Os valores de *bias* obtidos após a formação foram demonstrados nas

matrizes (Equações 43 – 46), que foram utilizados para prever os dados de saída.

$$U = \begin{bmatrix} 3.056 & -3.154 \\ 3.129 & 3.411 \\ -2.507 & 3.472 \\ 4.420 & -0.149 \\ 1.902 & 4.011 \\ -3.037 & -3.189 \\ -3.987 & -1.608 \\ 0.543 & 4.335 \\ 3.714 & 2.399 \\ 3.038 & 3.300 \end{bmatrix} \quad (43)$$

$$TH = \begin{bmatrix} -4.438 \\ -3.138 \\ 2.718 \\ -1.461 \\ -0.153 \\ -0.571 \\ -1.531 \\ 2.499 \\ 3.424 \\ 4.322 \end{bmatrix} \quad (44)$$

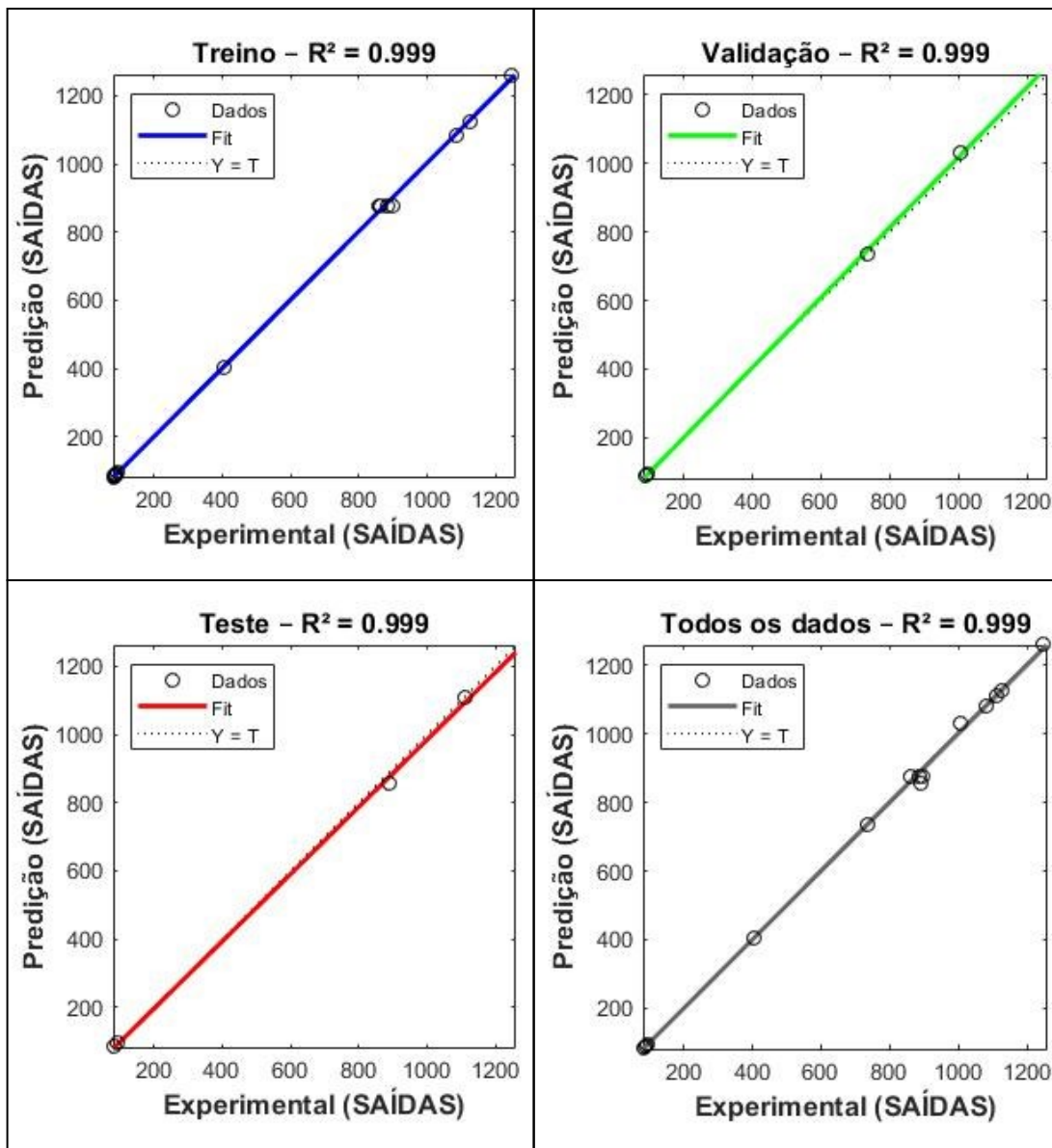
$$W = \begin{bmatrix} 0.539 & -0.157 & -0.072 & -0.083 & 0.731 & 0.063 & 0.052 & -0.024 & -0.430 & 0.812 \\ -0.337 & 0.526 & -0.581 & 0.212 & -0.532 & -0.492 & 0.024 & 0.227 & 0.083 & 0.039 \end{bmatrix} \quad (45)$$

$$TO = \begin{bmatrix} 0.316 \\ 0,229 \end{bmatrix} \quad (46)$$

sendo, U representa o peso das linhas que ligam as camadas de entradas para os da camada oculta, W é o peso das linhas que ligam os neurônios da camada oculta aos da camada de saída, TH é o valor de "bias" dos neurônios da camada oculta e TO é o valor de "bias" dos neurônios da camada de saída.

A análise de regressão apresentada na Figura 19 demonstra quão bem os valores previstos (saída) são ajustados com os valores reais (experimental) para formação dos testes, validação, e todos os conjuntos de dados.

Figura 19. Regressão e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) dos dados (treino, validação, teste e todo o conjunto de dados) das respostas (saídas) da rede neural artificial do segundo desenho experimental.



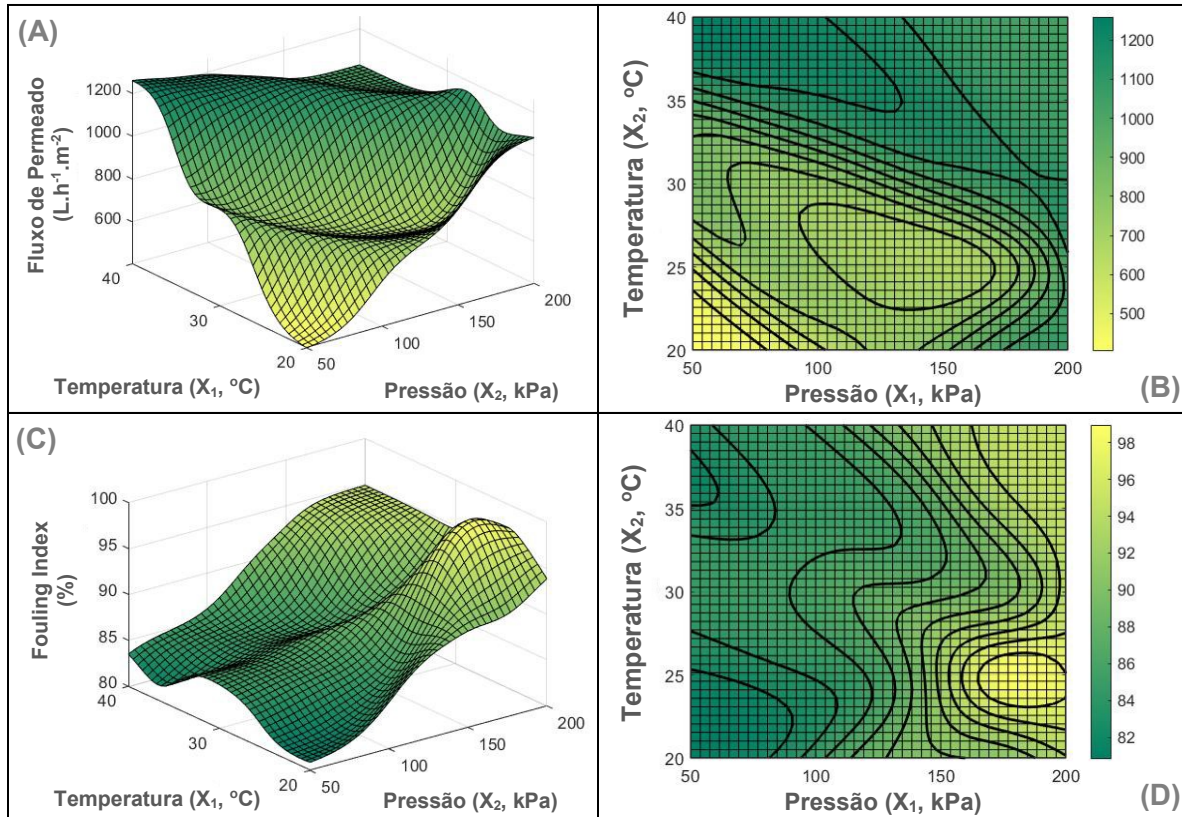
Fonte: gerado e adaptado do software *MatLab 2021b* (autor).

Os valores previstos (saídas) das respostas estudadas obtidas utilizando o modelo das RNA são apresentados na Tabela A₂ (apêndice; pág. 139). O valor R^2 de todos os quatro parâmetros de regressão é muito próximo de 1,0.

De acordo com a Figura 20 pode-se novamente observar que existe, assim como o planejamento anterior, uma confluência entre as respostas utilizadas, o que

se permite identificar um ponto ótimo para, por fim, se obter uma otimização dos parâmetros propostos pelo desenho experimental.

Figura 20. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do segundo desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e *fouling index* (C – D) na metodologia de RNA.



Fonte: gerado e adaptado do software *MatLab 2021b* (autor).

Os parâmetros ótimos para a resposta de fluxo de permeado na metodologia de redes neurais são uma pressão de 50 kPa e uma temperatura de 40°C o que correspondem um fluxo de $1254 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$, já para a resposta de *fouling index* a melhor pressão são de 50 kPa e 21°C o que correspondem a um *fouling index* de 80,81%.

Os dados experimentais do terceiro desenho experimental (membrana de 0,3 μm com sistema de retrofluxo) foram também submetidos à análise estatística de redes neurais repetindo-se a mesma estrutura neural associada a treino, validação e teste (70% - 15% - 15%, respectivamente). Os experimentos

“1,5,6,7,8,10,11,12 e 13” foram utilizados para treino, os experimentos “2 e 4” para teste e os experimentos “3 e 9” para validação da rede.

Os valores de *bias* obtidos após a formação foram demonstrados nas matrizes (Equações 47 – 50), que foram utilizados para prever os dados de saída.

$$U = \begin{bmatrix} 3.485 & 2.615 \\ -4.568 & 1.124 \\ 4.218 & 1.605 \\ 3.535 & -2.303 \\ -1.470 & -4.109 \\ 2.596 & 3.653 \\ -1.779 & 3.954 \\ -1.687 & -4.235 \\ 3.144 & 3.569 \\ 4.239 & -0.359 \end{bmatrix} \quad (47)$$

$$TH = \begin{bmatrix} -4.488 \\ 3.033 \\ -2.201 \\ -1.732 \\ 0.489 \\ -0.189 \\ -1.688 \\ -2.188 \\ 2.980 \\ 4.598 \end{bmatrix} \quad (48)$$

$$W = \begin{bmatrix} -0.169 & -0.205 & 0.269 & 0.203 & 0.015 & -0.397 & -0.001 & 0.484 & 0.703 & 0.337 \\ 0.133 & -0.443 & -0.054 & -0.429 & -0.413 & -0.255 & -0.123 & -0.461 & -0.322 & -0.817 \end{bmatrix} \quad (49)$$

$$TO = \begin{bmatrix} -0.826 \\ 0.853 \end{bmatrix} \quad (50)$$

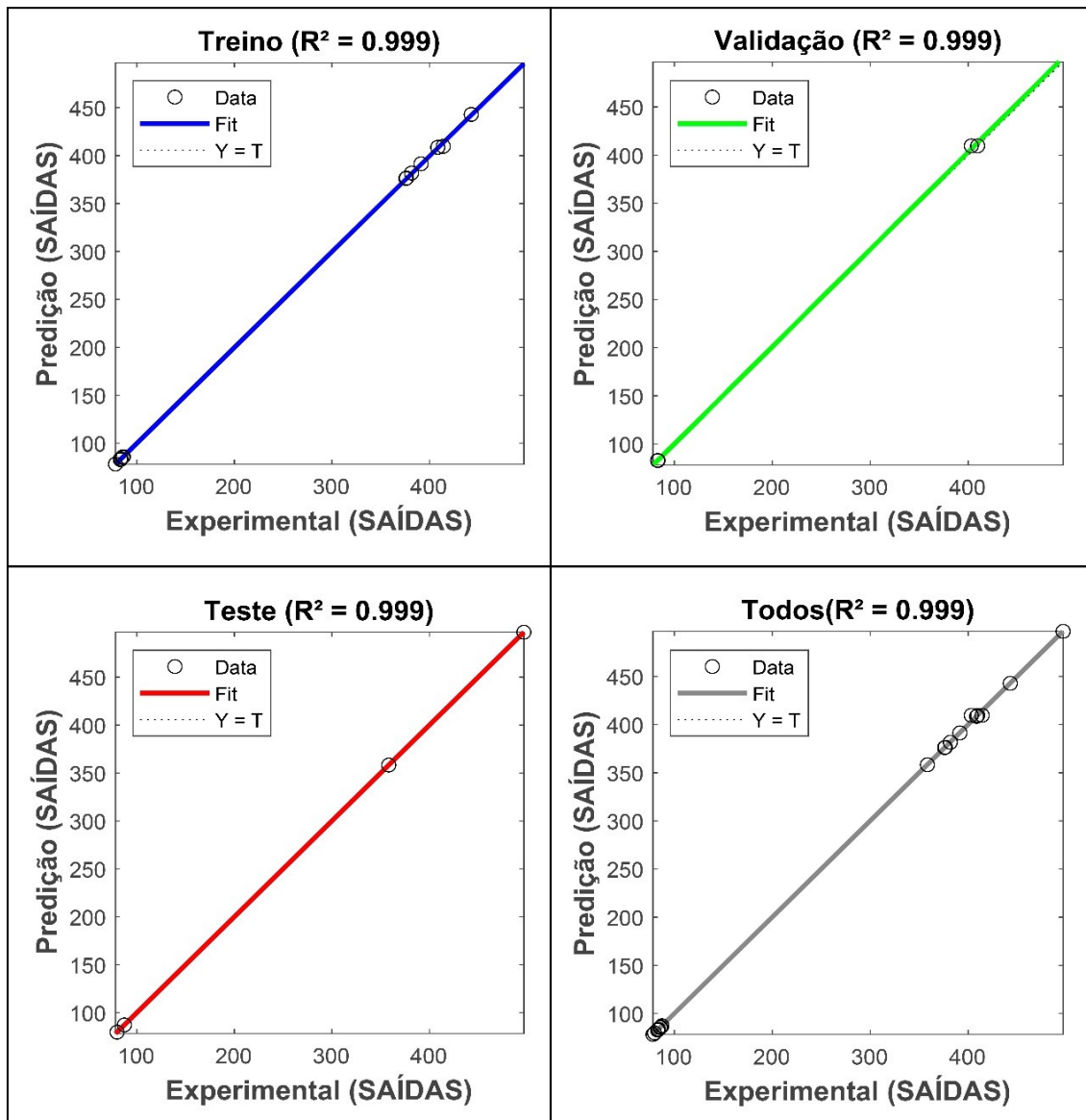
sendo, U representa o peso das linhas que ligam as camadas de entradas para os da camada oculta, W é o peso das linhas que ligam os neurônios da camada oculta aos da camada de saída, TH é o valor de "*bias*" dos neurônios da camada oculta e TO é o valor de "*bias*" dos neurônios da camada de saída.

A análise de regressão apresentada na Figura 21 demonstra quão bem os valores previstos (saída) são ajustados com os valores reais (experimental) para formação dos testes, validação, e todos os conjuntos de dados.

Os valores previstos (saídas) das respostas estudadas obtidas utilizando o

modelo das RNA são dadas na Tabela A₃ (apêndice; pág. 140). O valor de R^2 de todos os quatro parâmetros de regressão é muito próximo de 1,0.

Figura 21. Regressão e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) dos dados (treino, validação, teste e todo o conjunto de dados) das respostas (saídas) da rede neural artificial do terceiro desenho experimental.

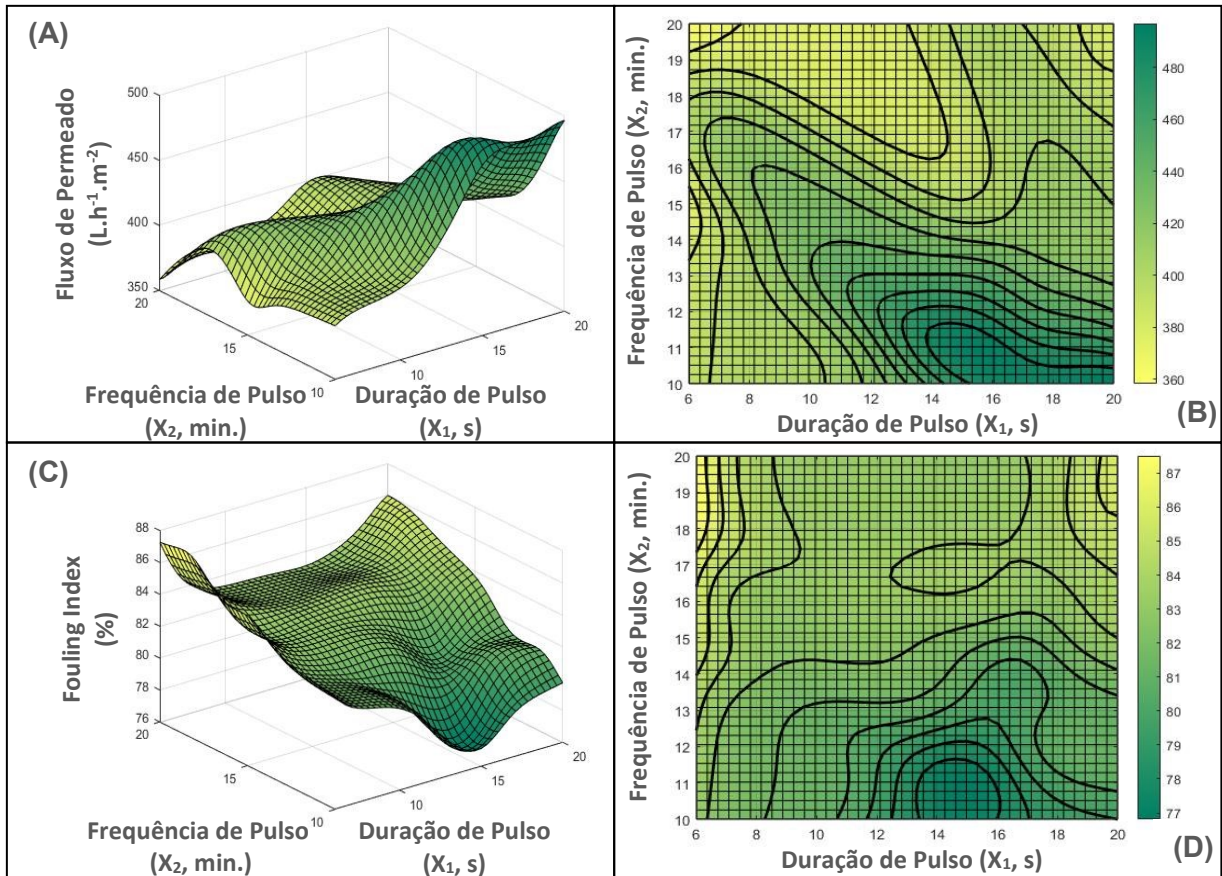


Fonte: gerado e adaptado do software *MatLab 2021b* (autor).

De acordo com a Figura 21 pode-se observar que existe sinergia entre as respostas avaliadas, ou seja, é conveniente e possível identificar pontos ótimos comum em ambas curvas de respostas. Assim uma otimização dos parâmetros

propostos é realizada mediante o desenho experimental.

Figura 22. Superfícies de resposta (A – C) e contorno (B – D) do terceiro desenho experimental para as variáveis independentes, fluxo permeado (A – B) e *fouling index* (C – D) na metodologia de RNA.



Fonte: gerado e adaptado do software *MatLab 2021b* (autor).

Os parâmetros ótimos para a resposta de fluxo de permeado na metodologia de redes neurais são uma frequência de pulso de 10 minutos em uma duração de tempo de 20 segundos o que corresponde um fluxo de $997 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, já para a resposta de *fouling index* a melhor frequência de pulso ocorre em 10 minutos em uma duração de tempo de 15 segundos o que corresponde a um *fouling index* de 77%.

4.1.2 Comparação entre as metodologias estatísticas (DFC – RNA)

Para comparar os modelos desenvolvidos usando DFC e RNA, os valores

preditos foram comparados estatisticamente usando parâmetros como R^2 , AAD, MSE, NSME, RSME, NRSME, e MPE, descritos na Tabela 12. Essa comparação se assemelha ao trabalho de Patra et al. (2021), que utilizaram alguns parâmetros estatísticos para comparar modelos de redes neurais artificiais com modelos de superfície de resposta em seu estudo de otimização de UV pulsado para extração de compostos fenólicos do suco de caju

Tabela 12. Valores de todos os parâmetros estatísticos do primeiro, segundo e terceiro desenho experimental nas metodologias estudadas (DFC – RNA).

1º DESENHO EXPERIMENTAL			MAD	MSE	RMSE	MPE	NMSE	NRMSE	R^2
MEMBRANA (0,3 μm)	DFC	<i>Fluxo Permeado</i>	23,81	856,01	29,26	4,65	1,58	0,05	0,92
		<i>Fouling Index</i>	0,72	0,71	0,84	0,83	0,01	0,01	0,95
	RNA	<i>Fluxo Permeado</i>	6,67	143,28	11,97	1,04	0,26	0,02	0,99
		<i>Fouling Index</i>	0,11	0,04	0,19	0,13	0,00	0,00	0,99
2º DESENHO EXPERIMENTAL			MAD	MSE	RMSE	MPE	NMSE	NRMSE	R^2
MEMBRANA (0,6 μm)	DFC	<i>Fluxo Permeado</i>	29,42	1014,87	31,86	3,35	1,10	0,03	0,97
		<i>Fouling Index</i>	0,74	0,89	0,95	0,85	0,01	0,01	0,95
	RNA	<i>Fluxo Permeado</i>	11,59	255,66	15,99	1,26	0,28	0,02	0,99
		<i>Fouling Index</i>	0,23	0,10	0,32	0,27	0,00	0,00	0,99
3º DESENHO EXPERIMENTAL			MAD	MSE	RMSE	MPE	NMSE	NRMSE	R^2
Membrana (0,3 μm) (RETROFLUXO)	DFC	<i>Fluxo de Permeado</i>	7,88	107,43	10,36	1,94	0,26	0,03	0,91
		<i>Fouling Index</i>	2,81	30,62	5,53	0,67	0,07	0,01	0,94
	RNA	<i>Fluxo de Permeado</i>	2,18	8,94	2,99	2,63	0,11	0,04	0,98
		<i>Fouling Index</i>	0,10	0,03	0,18	0,12	0,00	0,00	0,99

Fonte: Autor.

Pode-se observar que todos os parâmetros estatísticos demonstram que ambos os modelos têm uma boa previsibilidade. No entanto, ao comparar, os valores globais de R^2 dos modelos de RNA observa-se que são superiores aos modelos dos DFC, aproximando-se de 1,0. Além disso, outros parâmetros como AAD, MSE, NSME, RSME, NRSME, e MPE são menores para o modelo das RNA, em comparação aos modelos dos DFC.

Estudos que compararam a metodologia de superfície de resposta (RSM) com as redes neurais artificiais (RNA) em diferentes processos, como na extração de compostos fenólicos de suco de caju (PATRA; ABDULLAH; PRADHAN, 2021), na eficiência da maceração enzimática de suco de caju (ABDULLAH et al., 2020), na otimização do tempo de secagem de mosambi (CHAURASIA et al., 2019) e na otimização de HS-SPME para determinação dos compostos voláteis de suco pêra obtiveram melhor explicação da variabilidade dos dados experimentais pelo método de redes neurais artificiais.

Estes resultados indicam que a metodologia de redes neurais é mais indicada a metodologia de faces centradas na predição das respostas em todos desenhos experimentais estudados.

A partir das análises estatísticas das metodologias empregadas foi possível determinar as condições de processo em que se obtém simultaneamente o menor índice de *fouling* e o maior fluxo permeado para os delineamentos (membrana de 0,3 e 0,6 μm e membrana de 0,3 μm com sistema de retrofluxo). As condições são apresentadas na Tabela 13, tendo como objetivo demonstrar que os modelos propostos para as respostas de todos os desenhos experimentais são válidos para direcionar um futuro processo industrial.

Para as respostas avaliadas, o resultado se assemelha aos valores preditos em ambas metodologias estudadas no primeiro e no segundo desenho experimental.

Apesar da existência de erros calculados entre os resultados preditos e experimentais, pode-se considerar que os resultados obtidos nos ensaios de validação foram satisfatórios.

Tabela 13. Resultados previstos e experimentais do primeiro, segundo e terceiro desenho experimental nas metodologias estudadas (DFC – RNA).

Desenho Experimental	Condições de operação ótimas	Variável Dependente	Predição (DFC)	Predição (RNA)	Resultado experimental
1º DESENHO EXPERIMENTAL (Membrana de 0,3 µm)	75 kPa	Fluxo Permeado (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	611,48 ± 13,93	609,50 ± 0,00	605,32 ± 15,34
	30°C	Fouling Index (%)	81,43 ± 0,43	79,50 ± 0,00	82,79 ± 1,35
2º DESENHO EXPERIMENTAL (Membrana de 0,6 µm)	60 kPa	Fluxo Permeado (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	1075,69 ± 16,35	1065,60 ± 0,00	1060,23 ± 23,12
	35°C	Fouling Index (%)	84,15 ± 0,32	82,90 ± 0,00	83,56 ± 1,56
3º DESENHO EXPERIMENTAL (RETROFLUXO) (Membrana de 0,3 µm)	14 segundos	Fluxo Permeado (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	450,28 ± 6,21	458,43 ± 0,00	451,53 ± 14,89
	10 minutos	Fouling Index (%)	78,66 ± 0,57	76,29 ± 0,00	76,70 ± 1,22

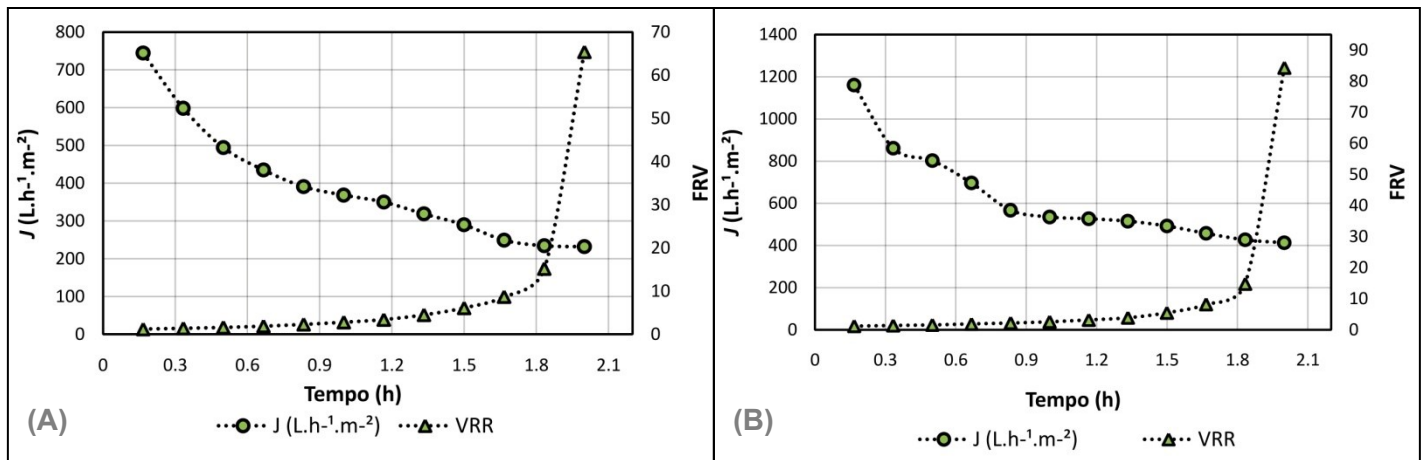
Fonte: Autor.

4.2 Estudo do *fouling* nos processos realizados

Experimentos em modo concentração e em modo recirculação foram realizados para investigar os efeitos do *fouling* sobre as membranas de SiC e comparar o material da membrana, respectivamente.

4.2.1 Processos em modo concentração – membranas de 0,3 e 0,6 µm de SiC

Após a obtenção dos pontos ótimos de operação para filtração de água de coco com membranas multicanais de SiC (diâmetro médio de poros 0,3 e 0,6 µm), foram realizados experimentos nessas condições para avaliar a evolução do fluxo permeado (J) e do fator de redução volumétrico (FRV) ao longo do tempo e identificar a formação de *fouling*. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 23.

Figura 23. Evolução do fluxo permeado e do FRV nas membranas de 0,3 μm (A) e 0,6 μm (B).

Fonte: Autor.

O fluxo permeado obtido com as membranas de diâmetro médio de poro de 0,3 μm e 0,6 μm foram respectivamente 394 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e 621 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, em FRV crescente; ambas as membranas apresentaram um declínio similar.

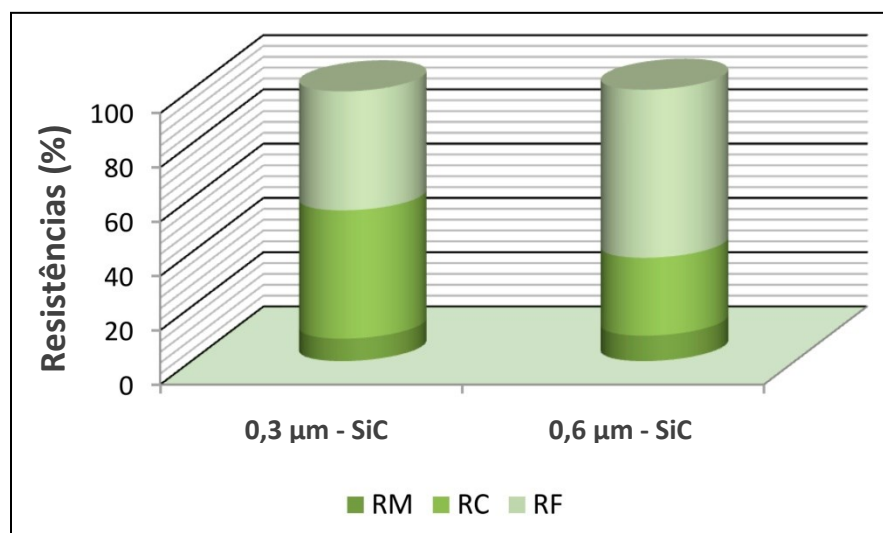
Após realização dos experimentos de microfiltração em FRV crescente, as membranas foram limpas com detergente alcalino e ácido (subsessão 3.4.2, pág. 67). A partir dos valores das permeâncias hidráulicas calculou-se as resistências ao fluxo permeado de cada membrana estudada, havendo também um estudo do perfil de colmatação a partir dos modelos de Hermia (Hermia, 1982).

De acordo com a Figura 23 pode-se verificar que o processo de clarificação de água de coco ocorreu até atingir um FVR de 64 (0,3 μm) e 82 (0,6 μm). Durante os processos, pode-se perceber estágios clássicos dos processos de separação por membranas: o primeiro está relacionado ao declínio acentuado do fluxo permeado nos primeiros 20 minutos de processo, devido ao acúmulo rápido de soluto na zona interna (interior) e externa da membrana (superfície); o segundo estágio é a consolidação do bloqueio dos poros da membrana que ocorre devido ao início da precipitação de macromoléculas na superfície da membrana; e o terceiro estágio estaria relacionado a um estágio pseudoestacionário, onde haveria a formação de uma camada gel proveniente de material orgânico, inorgânico e colóides, esse estágio não foi alcançado de forma genuína por não ter havido um esgotamento de permeação da membrana, ou seja, a membrana suportava filtrar

um volume maior de água de coco.

Na Figura 24 e na Tabela A7 (apêndice - pág. 144) pode-se observar que a resistência preponderante no sistema com membrana de $0,3 \mu\text{m}$ é a polarização por concentração (R_C). Uma das hipóteses para o ocorrido é o fato da membrana de SiC ser altamente porosa ($\pm 70\%$) e eventualmente ser facilmente limpa fisicamente (com enxágue de água a altas temperaturas). Ainda, é possível que o tempo de operação não tenha sido suficiente para o esgotamento de permeação da membrana, como já mencionado, o que ocasionaria na concentração de material que causaria o *fouling* na superfície da membrana. Tal hipótese relaciona-se a uma menor resistência total, uma possível maior resistência da polarização por concentração, resultante de uma eficiência maior da limpeza física e uma menor resistência do *fouling* pela formação incompleta da torta, mediante a alta permeação da membrana no processo de microfiltração. Ghosh et al. (2018) obteve a mesma sequência de resistências ($R_C > R_F > R_M$) para suco de amora preta em estudos com membranas de diâmetro médio de poro de $0,1$, $0,22$ e $0,45 \mu\text{m}$, em processos de recirculação total ($FRV = 1$), o que corrobora com a hipótese mencionada acima relacionando uma grande margem de permeação total da membrana com uma menor resistência do *fouling*, reversível e irreversível.

Figura 24. Percentual da influência das resistências R_M (resistência da membrana), R_C (resistência da polarização por concentração), R_F (resistência da camada gel – *fouling*), nas membranas de carbeto de silício (SiC) com diâmetro médio de poro de $0,3 \mu\text{m}$ e $0,6 \mu\text{m}$.



Fonte: Autor.

Para o sistema com membrana de 0,6 μm a resistência preponderante está relacionada ao *fouling* (R_F). Considera-se que a utilização de baixa pressão transmembrana (no referido estudo: 60 kPa) e alta velocidade tangencial de escoamento tenham sido responsáveis pela menor resistência à polarização por concentração em comparação com o *fouling* devido à formação de torta (MIRSAEEDGHAZI et al., 2010; SILVA, 2009). Ainda, o impacto do aumento da temperatura pode ser considerável, uma vez que leva à maior difusividade e mobilidade molecular, acarretando em uma menor sedimentação de moléculas na superfície da membrana, diminuindo, assim, a resistência a polarização por concentração. Em estudos com microfiltração de suco de melancia Nourbakhsh et al., (2014) comprovou essa hipótese quando alterou a temperatura da alimentação de 20 para 50 $^{\circ}\text{C}$, o que ocasionou em uma mudança da resistência preponderante do sistema de R_F para R_C . Outros estudos com microfiltração de suco de banana em um FRV máximo de 4,0 Viana et al. (2021) apresentaram resultados semelhantes tendo a mesma sequência de resistências ao fluxo permeado ($R_F > R_C > R_M$).

Os valores de *fouling index* (91% e 90% para membranas 0,3 μm e 0,6 μm , respectivamente) mostram que houve uma incrustação maior em FRV crescente, o que é esperado, pois nesse modo haverá uma concentração maior de sólidos na camada da membrana, agindo como uma segunda membrana, consequentemente aumentando a colmatação.

Dessa forma os modelos foram aplicados para identificar os mecanismos de incrustação predominantes durante os processos. Com base na fase inicial da filtração, houve, como já mencionado, um declínio do fluxo devido à polarização por concentração (MARSHALL, A.D.; DAUFIN, G., 1996).

A Tabela 14 demonstra os parâmetros dos modelos de incrustação, sendo eles a constante de mecanismo de incrustação (n), o fluxo permeado inicial (J_0), as constantes de bloqueio (\mathcal{E}_C , \mathcal{E}_P , \mathcal{E}_i , \mathcal{E}_{CG}) e os coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 14. Valores dos parâmetros ajustados pelo modelo de Hermia e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) relacionados com o *fouling* nas membranas de 0,3 μm e 06 μm .

MEMBRANA (SiC – 0,3 μm)	Tipo de Bloqueio	n	J_0	$\mathcal{E}_C; \mathcal{E}_P; \mathcal{E}_i; \mathcal{E}_{CG}$	R^2
	Bloqueio Completo	2,0	793,70	0,60	0,97
	Bloqueio Intermediário	1,5	0,04	0,01	0,99
	Bloqueio Padrão	1,0	0,00	0,00	0,99
	Formação da Camada Gel	0,0	0,00	0,00	0,98
Condições de Processo:		75 kPa		30°C	
MEMBRANA (SiC – 0,6 μm)	Tipo de Bloqueio	n	J_0	$\mathcal{E}_C; \mathcal{E}_P; \mathcal{E}_i; \mathcal{E}_{CG}$	R^2
	Bloqueio Completo	2,0	1101,49	0,59	0,94
	Bloqueio Intermediário	1,5	0,03	0,01	0,96
	Bloqueio Padrão	1,0	0,00	0,00	0,98
	Formação da Camada Gel	0,0	0,00	0,00	0,99
Condições de Processo:		60 kPa		35°C	

* n : constante do mecanismo de incrustação; J_0 : fluxo permeado inicial; R^2 : coeficiente de correlação; \mathcal{E}_C : constante do bloqueio completo; \mathcal{E}_P : constante do bloqueio intermediário; \mathcal{E}_i : constante do bloqueio padrão; \mathcal{E}_{CG} : constante da formação da camada gel.

Fonte: gerado e adaptado do software *STATÍSTICA 14* (autor).

Os parâmetros “ \mathcal{E}_C ” e “ \mathcal{E}_P ” estão ligados à resistência causada pela incrustação; \mathcal{E}_i , está relacionada com a resistência da absorção de partículas de soluto no interior do poro, e “ \mathcal{E}_{CG} ” é associado à resistência devida à formação de torta (VELA et al., 2008).

O coeficiente para o bloqueio completo de poros é calculado em função dos valores de área bloqueada por volume de permeado e da porosidade da superfície, parâmetros esses que se alteram com o passar do tempo, dessa forma a área disponível para ser bloqueada é menor em longos períodos de processo, logo a porosidade da superfície é também reduzida (BRIÃO; TAVARES, 2012).

A constante de bloqueio padrão “ \mathcal{E}_P ”, assim como a constante do bloqueio intermediário “ \mathcal{E}_i ” apresentam o mesmo comportamento que o apresentado pelo mecanismo de bloqueio completo, ou seja, períodos maiores de processo acarretarão em valores reduzidos de ambas constantes.

Já para a constante de formação de torta é visto que tempos mais prolongados de processos irão acarretar em valores maiores da constante “ \mathcal{E}_{CG} ” e da resistência da torta, pois com o decorrer do tempo ocorreria cada vez mais

formação de uma segunda camada, conhecida como camada gel ou torta.

Avaliando os coeficientes de determinação (R^2) é coerente afirmar que bons ajustes da variabilidade dos dados aos modelos correspondem a dominância do fenômeno envolvido durante a microfiltração de água de coco.

Para o processo em membrana de 0,3 μm houve bons ajustes de todos os modelos propostos ($R^2 > 0,97$), havendo uma indicação de que todos os mecanismos de bloqueio ocorreram, porém, os dois melhores ajustes estão relacionados com o modelo de bloqueio padrão seguido do bloqueio intermediário dos poros, com coeficientes de correlação de 0,99 e 0,99, respectivamente. Alguns estudos definem que o bloqueio padrão está relacionado com a adsorção de partículas no interior dos poros da membrana (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010). Já o bloqueio intermediário é definido como um fenômeno complexo/dinâmico em que há o bloqueio e desbloqueio dos poros de forma simultânea havendo uma razoável obstrução dos poros, mas não de forma completa (FIELD et al., 1995).

Para a membrana de 0,6 μm há, também, um bom ajuste dos coeficientes de correlação de todos os modelos ($R^2 > 0,94$), com predominância do mecanismo de formação de torta ($R^2 = 0,98$) seguido por bloqueio padrão dos poros ($R^2 = 0,97$).

Pode-se relacionar os modelos de bloqueio de poro com as resistências do processo de microfiltração. Como apresentado anteriormente a resistência preponderante do processo com membranas de 0,3 μm é a polarização por concentração, o que corrobora com a afirmação de Mello (2013) que relaciona diretamente a polarização por concentração com o bloqueio completo, intermediário e padrão dos poros. Relatos de Lin et al. (2007) demonstram que o declínio acentuado no início do processo de filtração se relaciona com o bloqueio intermediário dos poros, declínio esse que é consideravelmente visto na Figura 23 (pág. 99).

Para o processo com a membrana de 0,6 μm o declínio gradual do fluxo de permeado ficou melhor explicado pelo ajuste do modelo de formação de torta, o que corrobora com a resistência preponderante do *fouling* (R_F). Na Figura A1 (apêndice; pág. 146) é demonstrado graficamente os ajustes dos processos com

membranas de 0,3 e 0,6 μm de carbeto de silício (SiC).

4.2.2 Processos em modo recirculação

Estudos em modo recirculação (FRV = 1,0) foram realizados tendo como foco um estudo relacionando membranas de materiais convencionais (polipropileno e alumina), comumente utilizados na indústria com membranas de carbeto de silício (SiC). Também foi realizado um estudo comparativo com sistema de retrofluxo (membrana de SiC com diâmetro médio de poro de 0,3 μm) como já explicado nas subseções 3.2 – 3.3 (pág. 53 – 58).

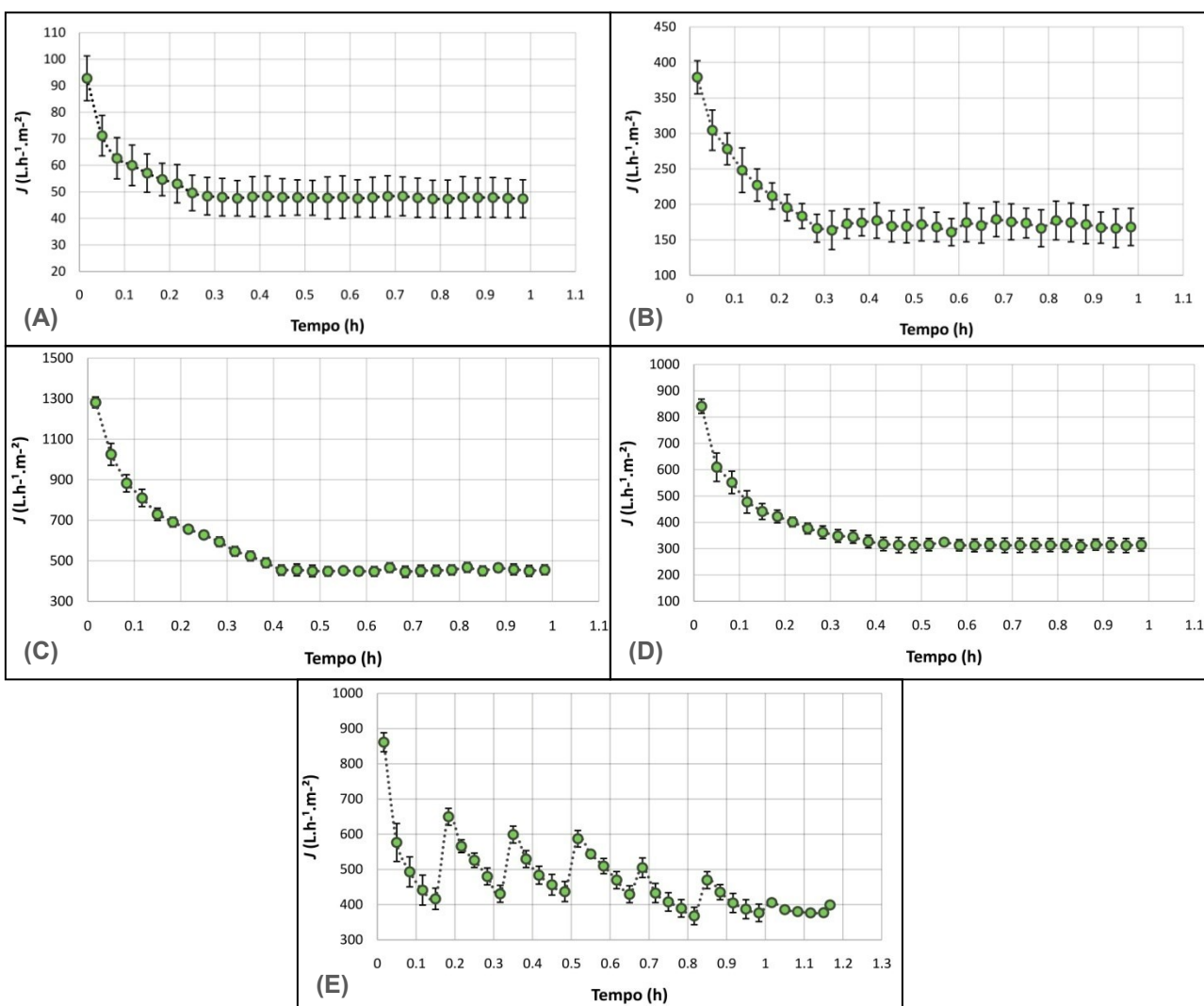
Os experimentos foram conduzidos a 30°C e 75 kPa, para as membranas de 0,3 de SiC e 0,2 μm (PP - Alumina) e 35°C e 60 kPa para a membrana com diâmetro médio de poro de 0,6 μm de SiC. Os fluxos permeados foram medidos a cada 2 minutos de forma manual até o fim de cada processamento.

4.2.2.1 Estudo das resistências – processos em recirculação total

Os processos em recirculação total (FRV = 1) tem como objetivo apresentar uma base do comportamento da membrana em relação a determinado produto. Alguns estudos, dos mais variados produtos, foram realizados com objetivo de estudar o processo de clarificação em recirculação total, como por exemplo a microfiltração do chá de hibisco, suco de framboesa, suco de tomate, suco de maracujá, suco de ameixa vermelha, suco de cenoura roxa, suco de amora preta, suco de yacon, suco de caju, suco de banana entre outros (CISSE et al., 2011; HOJJATPANAH et al., 2011; RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012; DOMINGUES et al., 2014; NOURBAKHSH et al., 2014; ENNOURI et al., 2015; GHOSH; PRADHAN; MISHRA, 2018; SILVA et al., 2018; SERVENT et al., 2020; VIANA et al., 2021). É importante ressaltar que os processos em recirculação total têm como objetivo direcionar estudos posteriores para possíveis escalonamentos industriais.

Na Figura 25 é apresentado o comportamento do fluxo permeado em todas as membranas citadas.

Figura 25. Fluxo de permeado da microfiltração de água de coco com ensaios em membranas com diâmetro médio de poro de 0,2 μm : polipropileno (A), óxido de alumínio (B) e membranas de SiC com diâmetro médio de poro de 0,6 μm (C) e de 0,3 (D), respectivamente, sendo o (E) o processamento com membranas de 0,3 μm acoplado ao sistema com refluxo.



Fonte: Autor.

Na Figura 25, pode-se observar um comportamento usual de processos de microfiltração durante a clarificação da água de coco, visto o declínio acentuado no início do processo (20 – 30 minutos) seguido de um declínio gradual e menor até um estágio de saturação (pseudoeestacionário). Como já bem mencionado, tal comportamento se deve aos efeitos da polarização por concentração e posteriores incrustações conhecidas como *fouling*. Os declínios de fluxo seguiram tendência similar para as membranas cerâmicas Figura 25 (B, C, D, E) e, apenas no processo

com membranas de polipropileno (A), que o declínio ocorreu de forma mais rápida (10 – 15 minutos), o que é esperado devido à hidrofobicidade razoável do material (polipropileno) e à morfologia da membrana (simétrica) quando comparada as outras que são assimétricas.

É visto que as membranas de SiC apresentam um desempenho melhor de fluxo ($J_{\text{médio}} > 300 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para membranas de $0,3 \mu\text{m}$ e $J_{\text{médio}} > 500 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para membranas de $0,6 \mu\text{m}$ em $\text{FRV} = 1$) em relação a membranas de polipropileno ($J_{\text{médio}} < 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) e óxido de alumínio ($J_{\text{médio}} < 200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) o que é um grande indicativo de viabilidade econômica/industrial para esse tipo de membrana. Estudos relacionados à clarificação de água de coco verde com membranas de microfiltração ($0,1 \mu\text{m}$) de fibra oca (Polisulfona) a 200 kPa, apresentaram $J_{\text{médio}} < 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e estudos com membranas de fibra oca de ultrafiltração (44 kDa) com variação de pressão de 21, 138 e 193 kPa apresentaram $J_{\text{médio}} < 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (KARMAKAR; DE, 2017; MAGALHÃES et al., 2005). Importante ressaltar que em processos de separação por membranas, a rentabilidade do processo depende fortemente do valor do fluxo de permeado e, portanto, é desejável ter um fluxo de permeado o mais alto possível (MUGNIER; HOWELL; RUF, 2000).

Quando se compara os processos de microfiltração com e sem refluxo (membranas com diâmetro médio de poro de $0,3 \mu\text{m}$) verifica-se um aumento considerável no desempenho do processo em relação ao fluxo de permeado, pois existe um ganho de aproximadamente 25% ao utilizar a técnica, mostrando assim que existe, no mínimo, viabilidade de estudo desse tipo de processo. Como visto no tópico 4.1.2 (pág. 98) houve uma otimização dos parâmetros do processo de refluxo (duração de pulso e frequência de pulso), sendo o tempo de duração otimizado para 14 segundos em uma frequência otimizada para 10 minutos.

Sistemas de retrolavagem são estudados e conhecidos, tais estudos possuem um objetivo em comum de aumentar o fluxo de permeado do processo.

É visto que cada ciclo de refluxo os fluxos tendem a retornar a valores bem próximos ao do pulso anterior, porém esse retorno/ciclo não é perfeito, devido à incrustações “irreversíveis” a membrana, ou seja, uma forte adesão de partículas à superfície da membrana o qual requer ações de detergentes químicos (CHOI et

al., 2005). Após o terceiro ciclo é visto que os fluxos são restaurados cada vez menos tornando inviável a utilização do sistema de retrofluxo após 1,0 hora de processo.

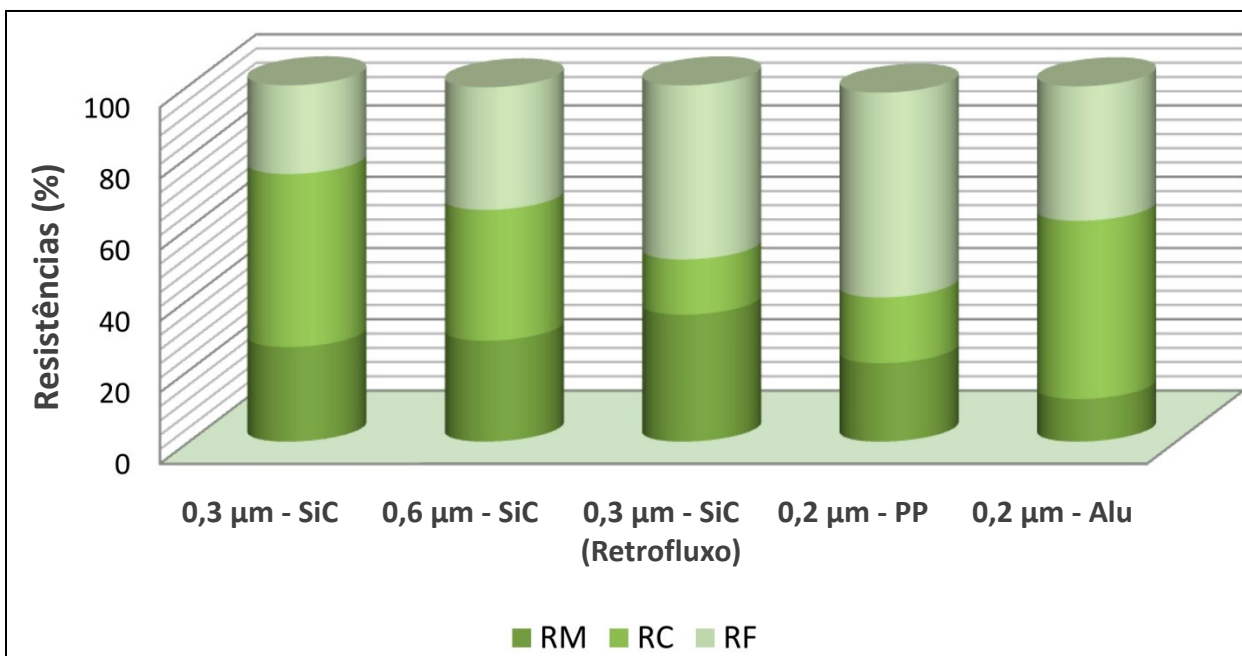
Prisciandaro e Di Celso (2010), em estudos com ultrafiltração de águas superficiais (membrana de óxido de zircônia – 50 kDa), evidenciaram existir pouco ganho de fluxo ao utilizar o retrofluxo após a condição atingir estágio pseudoestacionário; neste caso, os autores denominaram este estágio de zona suja, no qual o retrofluxo perde seu efeito de ganhos no fluxo com o decorrer do tempo devido ao aumento das resistências do *fouling*, principalmente quando águas de elevado índice de sujidades são utilizadas.

Vladislavljević, Vukosavljević e Veljović, (2013) em estudo com suco de framboesa utilizou o processo de microfiltração (FRV = 1) com sistema de retrofluxo de ar comprimido; o processo ocorreu a 100, 200 e 300 kPa a 22 °C em membrana de 0,2 µm com ciclos de retrofluxo a cada 6,0 minutos de duração de 1,0 minuto cada ciclo, tendo 50 kPa de contrapressão. Dessa forma após 5 ciclos houve um retorno de cerca de 90% do fluxo do pulso anterior em todas as pressões estudadas, comprovando um grande aumento de desempenho do processo quando comparado ao processo sem retrofluxo. No mesmo estudo, foi avaliado com evolução do FRV durante 2,0 horas. Nesse caso, o retrofluxo foi realizado durante um minuto a cada 10 minutos a 22°C e 50 kPa de pressão e contrapressão, 12 ciclos foram realizados. Após o décimo segundo ciclo foi visto um ganho de cinco vezes o volume de clarificado em relação ao processo sem retrolavagem, comprovando haver possibilidade/viabilidade de um escalonamento industrial, salientando aqui o uso de ar comprimido como substância de retrolavagem e não o próprio permeado.

No estudo com água de coco, o retrofluxo foi realizado com o próprio permeado, o que sugere algum efeito relacionado às incrustações, tendo em vista as resistências ao fluxo permeado, pode-se aumentar o desempenho do processo por haver diminuição momentânea das resistências, algumas desvantagens e vantagens estão envolvidas no ganho sugerido ao fluxo permeado. Na Figura 26 e na Tabela A₈ (apêndice, pág. 145) pode-se observar o comportamento das

resistências ao fluxo permeado das membranas citadas.

Figura 26. Resistências ao fluxo permeado nas membranas com diâmetro médio de poro de 0,2 μm (polipropileno e óxido de alumínio) e das membranas de SiC com diâmetro médio de poro de 0,6 μm e de 0,3 μm com e sem retrofluxo.



Fonte: Autor.

De acordo com os dados apresentados pode-se observar que a resistência do *fouling* (R_F) foi superior a 50% apenas na membrana de polipropileno, e a resistência ao *fouling* irreversível (R_i) foi duas vezes maior do que os outros processos com as outras membranas estudadas, o que indica um desempenho inferior a evolução do fluxo de permeado no decorrer do tempo de processo.

Viana et al. (2021) obteve resultados muito próximos para o mesmo sistema de membranas de óxido de alumínio em processos de microfiltração de suco de banana, ou seja, uma resistência a polarização por concentração sendo preponderante, seguido da resistência do *fouling*.

Um comportamento similar ocorreu entre as membranas de carbeto de silício (0,3 e 0,6 μm), ambas apresentando uma permeância muito alta com a membrana limpa com uma redução razoável da permeância com a membrana suja, ocasionando em um fouling index inferior a 75% o que extremamente desejável,

tendo em vista um melhor desempenho em FRV crescente, como visto no tópico anterior.

O processo em retrofluxo (membrana de 0,3 μm) diminuiu em 25% a resistência total (R_T) quando comparado ao processo com a mesma membrana sem o sistema de retrofluxo, o que conseqüentemente diminuiu a resistência a polarização por concentração tendo em vista que os pulsos do retrofluxo agem diretamente na resistência de mais fácil remoção, sendo esta a polarização por concentração, porém as incrustações, ou seja, a resistência ao *fouling* (R_F) impede que os fluxos retornem sempre aos valores originais do fluxo permeado do pulso anterior. Dessa forma há uma diminuição da resistência a polarização (R_C) por concentração e um aumento da resistência do *fouling*, porém há também uma diminuição da resistência irreversível (R_I), o que facilita o processo de limpeza. Dessa forma é visto um ganho de 10% em relação ao *fouling index* o que demonstra que os tempos de processo poderão ser ainda maiores em um futuro escalonamento industrial com FRV crescente.

4.3 Estudo dos metabólitos das frações dos processos de microfiltração

Análises de compostos primários, secundários e minerais foram realizadas em equipamentos de RMN, UPLC–QToF/QDa e ICP–OES (plasma), respectivamente, também já descrito nas subseções 3.5.1 – 3.5.5 (pág. 72 – 75).

Para as análises quimiométricas de componentes principais (PCA) foram desenvolvidas matrizes numéricas utilizando os dados semi-quantitativos (área de sinais) da análise UPLC–QDa, os valores quantitativos da análise RMN, e os dados quantitativos de minerais. Cada matriz foi importada separadamente pelo *software PLS-Toolbox* (versão 8.6.2, *Eigenvector Research Incorporated*, Manson, WA, EUA, 2018) para avaliação quimiométrica. O pré-tratamento automático (autoescalamento) foi aplicado nas matrizes, e o algoritmo de Decomposição de Valor Singular (SVD) foi utilizado para decompor os conjuntos de dados complexos em pontuações, carregamentos, e modelos de resíduos sob um nível de confiança de 95%.

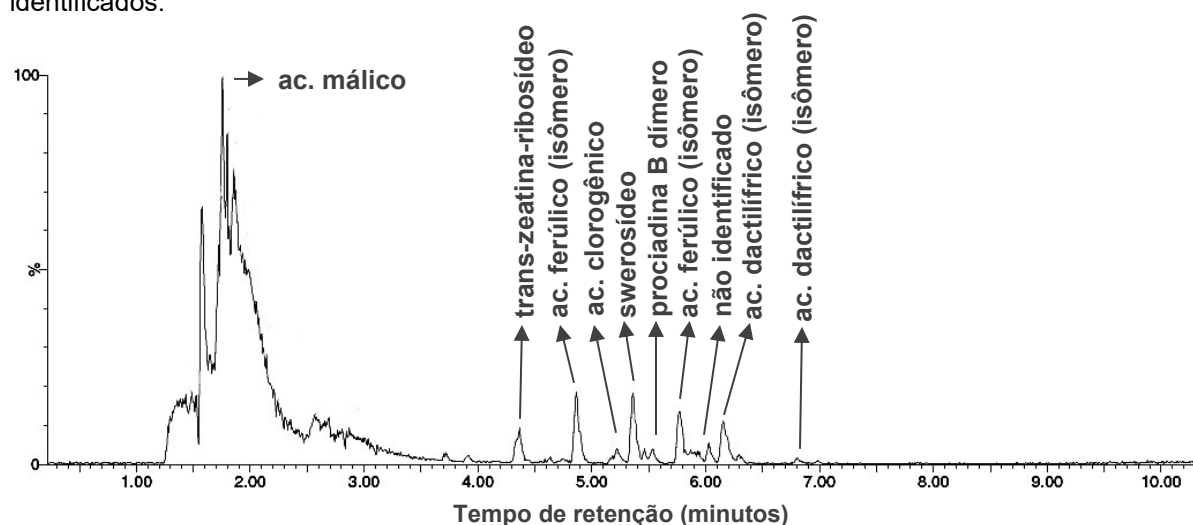
As análises quimiométricas de agrupamentos hierárquicos (HCA) foram realizadas no software online *MetabolAnalyst*, não houve normalização de amostras e nem transformação de dados, sendo o escalonamento de dados realizado por autoescalonamento. A distância euclidiana foi a medida de distância selecionada juntamente com o agrupamento de *ward*, os agrupamentos foram realizados apenas por amostras.

A análise de variância (ANOVA fator único) foi desenvolvida para os resultados quantitativos e semi-quantitativos anteriormente descritos (LC-MS, RMN e ICP-OES), a fim de certificar estatisticamente as diferenças ou igualdade entre as amostras (tratamentos de água de coco), a um nível de significância de 5%.

4.3.1 Estudo quimiométrico dos metabólitos secundários - avaliação por UPLC – QToF/QDa

É fundamental que a indústria de alimentos proporcione cada vez mais produtos industrializados de qualidade sensorial e bioquímica ao produto in natura, dessa forma é fundamental uma avaliação de compostos/metabólitos da água de coco clarificada por processos com membranas, sendo pertinente uma análise quimiométrica mediante o objetivo a ser atingido. Os compostos secundários identificados por UPLC – QToF estão listados na Figura 27 e Tabela A₉ (apêndice; pág. 147).

Figura 27. Espectro representativo UPLC-QToF da água de coco integral com os compostos identificados.



Fonte: Autor.

Segundo a Figura 28A pode-se observar que a variância dos metabólitos primários são quase que totalmente explicados pelo eixo dos escores, ou seja, em PC₁^a e PC₂^a (ambas as análises possuem somatório acima de 95%).

Quando uma análise exploratória de componentes principais é estudada comparando-se apenas as amostras clarificadas pelas membranas de SiC (Figura 28A) é evidente que a água de coco integral apresenta diferenças em relação aos clarificados que por sua vez se diferenciam dos retidos, logo três grandes grupos são formados. Em PC₁^a pode-se afirmar que os clarificados, com exceção do processo com refluxo, são as amostras que mais se aproximam da água de coco integral (autovalores positivos em PC₁^a) e essa variação é explicada em mais de 93%, porém em PC₂^a existe uma correlação explicada em $\pm 6\%$ da água de coco integral com os retidos (autovalores positivos em PC₂). No gráfico da Figura 28A é possível visualizar três grupos bem distintos (tracejados em verde), o grupo das amostras da água de coco integral, o grupo dos clarificados e o grupo dos retidos, apenas as amostras clarificadas com sistema acoplado de refluxo que estão com os autovalores ligeiramente negativos em PC₁, o que significa que os clarificados que não utilizaram o sistema de refluxo se aproximam mais da água de coco integral em concentrações dos metabólitos secundários analisados em PC₁.

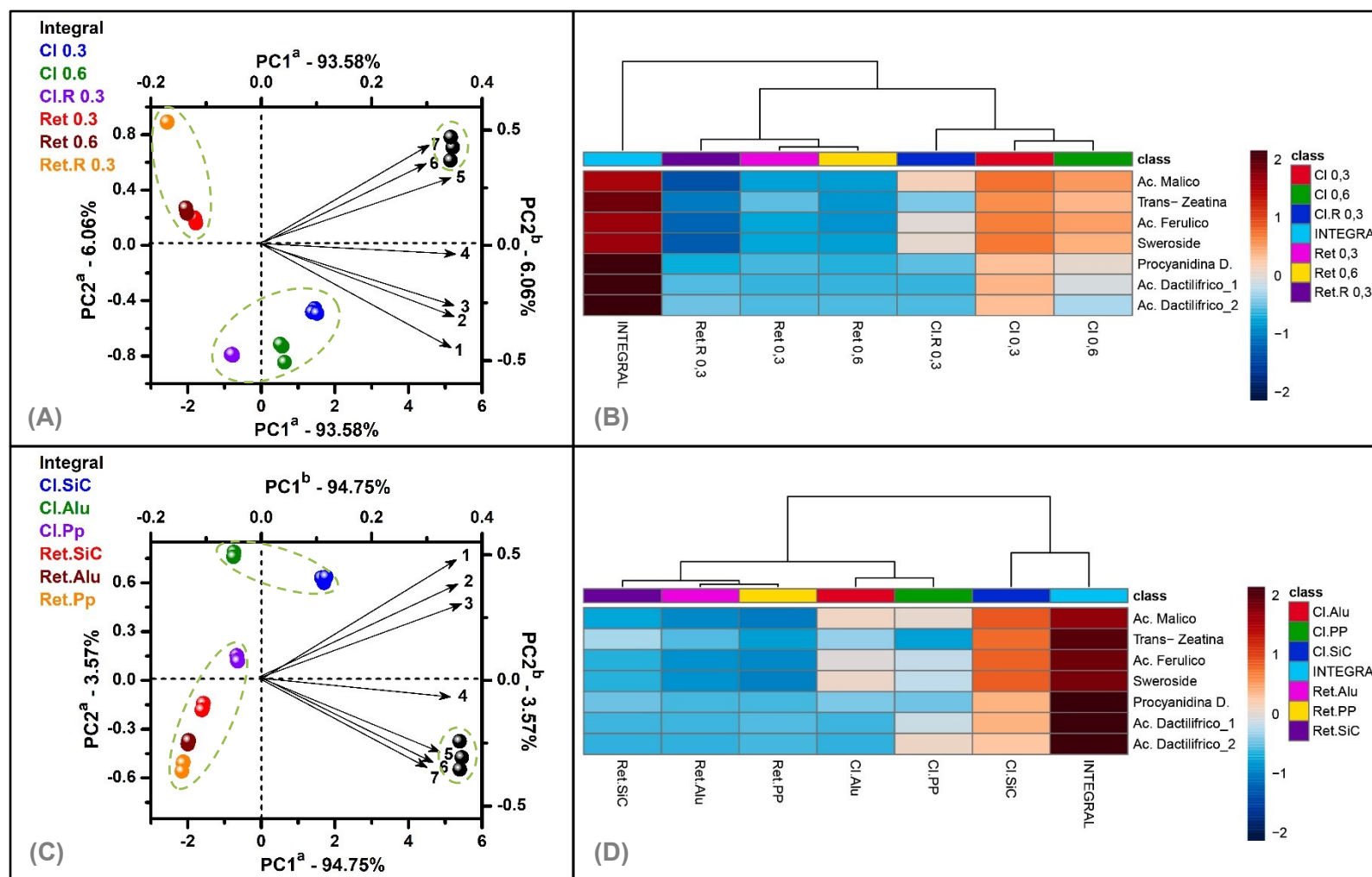
Para se ter uma confiança estatística de forma a mensurar diferenças é necessário avaliar os eixos dos *loadings* (PC₁^b x PC₂^b) juntamente com a análise univariada apresentada na Tabela A₁₂ (apêndice; pág. 151).

Mediante os eixos dos *loadings* (Figura 28A – PC₁^b x PC₂^b) se consegue identificar uma variação dos autovalores muito baixa em PC₁, porém com uma retenção de variância explicada muito alta (>90%), demonstrando que todos os metabólitos secundários estão com seus autovalores positivamente correlacionados em PC₁^b. A Análise univariada (Tabela A₁₁; apêndice; pág. 151) apresentada ressalta que os metabólitos dos clarificados se diferenciam em um nível de significância de 5% da água de coco integral, os retidos se diferenciam também em um nível de significância da água de coco integral e dos clarificados. Segundo a ANOVA existe diferença significativa das concentrações dos clarificados dos processos sem refluxo em comparação aos processos com refluxo, o que

confirma a separação em valores positivos (processos sem retrofluxo) dos valores negativos (processos com retrofluxo) apresentados pela análise multivariada de componentes principais. Vê-se portanto que a água de coco integral possui uma concentração maior de metabólitos, seguido dos clarificados e por último dos retidos.

Os metabólitos relacionados ao ácido ferúlico, swerosídeo, procianidina dímero e trans-zeatina são muito permeáveis nas membranas de 0,3 μm e 0,6 μm , tendo uma diminuição significativa na concentração quando se utiliza o sistema com retrofluxo (membrana de 0,3 μm), o que é corroborado pelos mapas de calor das (Fig. 28B), sendo um estudo complementar a análise de PCA, logo é visto em um índice de similaridade inicial que a água de coco integral se diferencia das demais frações por possuir autovalores superiores, no avançar da similaridade vimos que os clarificados se diferenciam dos retidos, ocasionando três grupos distintos, como já visto na PCA anteriormente.

Figura 28. Gráficos *biplot* da análise de PCA (A – C) e *heatmaps* das análises de HCA (B – D) dos metabólitos secundários nos processos de microfiltração com membranas de SiC (A) e a comparação dos processos com membranas de SiC, PP e Al₂O₃ (C).



* **CI 0,3**: clarificado da membrana de SiC de 0,3 µm; **CI 0,6**: clarificado da membrana de SiC de 0,6 µm; **CI.R 0,3**: clarificado da membrana de SiC de 0,3 µm com retrofluxo; **Ret 0,3**: retido da membrana de SiC de 0,3 µm; **Ret 0,6**: retido da membrana de SiC de 0,6 µm; **Ret.R 0,3**: retido da membrana de SiC de 0,3 µm com retrofluxo; **CI.PP**: clarificado da membrana de polipropileno; **CL.Alu**: clarificado da membrana de Al₂O₃; **Ret.PP**: retido da membrana de polipropileno; **Ret.Alu**: retido da membrana de Al₂O₃.

** **a**: scores do gráfico de PCA ; **b**: loadings do gráfico de PCA.

*** **1**: Ácido Málico; **2**: Swerosídeo; **3**: Ácido Ferúlico; **4**: Trans-Zeatina; **5**: Procianidina B Dímero; **6**: Ácido Dactilífrico (Isômero 1); **7**: Ácido Dactilífrico (Isômero 2).

Fonte: gerado e adaptados dos softwares *PLS-Toobox* e *Metaboanalyst* (autor).

Quando compara-se a membrana de SiC (membrana de 0,3 μm) com as demais membranas (PP e Alumina) pelos eixos de escores de PCA (Figura 28c – $\text{PC}_1^{\text{a}} \times \text{PC}_2^{\text{a}}$) vê-se um comportamento similar ao discutido anteriormente, pois três grupos são formados quando analisamos o eixo em PC_1 (tracejado em verde), o primeiro formado pelas amostras da água de coco integral (positivo em PC_1), o segundo grupo formado pelas amostras clarificadas das membranas cerâmicas (negativo em PC_1), e o terceiro grupo pelos retidos e o clarificado da membrana de PP (negativo em PC_1). Observa-se uma retenção da variância total em mais de 94%. Tendo a água de coco clarificada pela membrana de SiC uma correlação mais forte do que os demais clarificados. O eixo dos *loadings* (Figura 28c – $\text{PC}_1^{\text{b}} \times \text{PC}_2^{\text{b}}$) demonstra que os autovalores de todos os metabólitos estão correlacionados positivamente em PC_1^{b} .

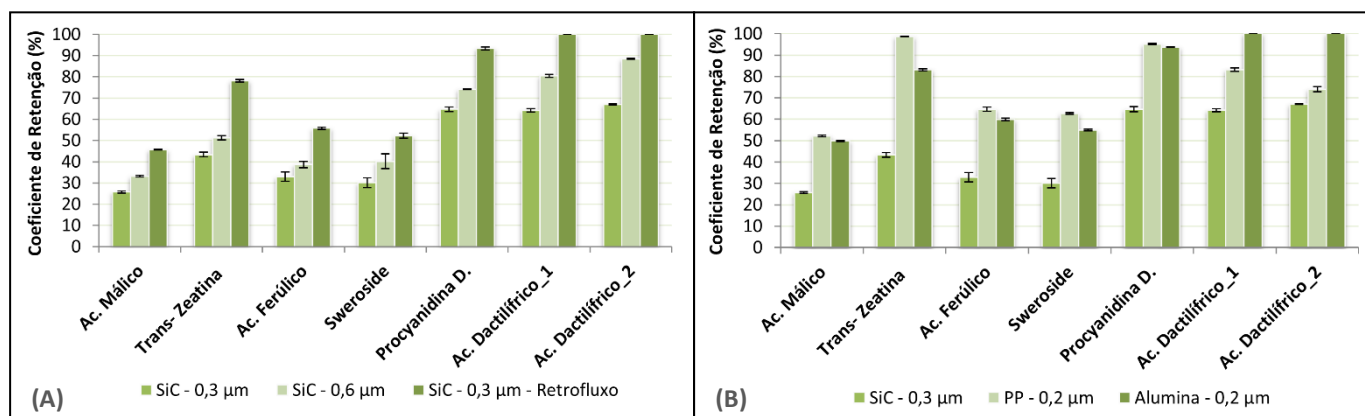
A análise univariada (Tabela A₁₁; apêndice; pág. 151) apresentada ressalta que os metabólitos primários dos clarificados se diferenciam em um nível de significância de 5% da água de coco integral, apenas o ácido málico não se diferencia estatisticamente nas membranas de polipropileno e alumina. Os retidos das membranas cerâmicas não obtiveram concentrações de ácido dactilífrico, o que confirma uma seletividade das membranas cerâmicas estudadas em relação a esse composto, tendo esse composto incrustado na membrana e/ou permeado para os clarificados. Os metabólitos ácido ferúlico, sweroside e procianidina dimer não se diferenciam estatisticamente nos retidos das membranas de polipropileno e alumina. Vê-se portanto que a água de coco integral possui uma concentração maior de metabólitos, seguido dos clarificados e por último dos retidos.

O gráfico dos *heatmaps* das análises de HCA (Fig. 28d) evidenciou que em um índice de similaridade inicial a água de coco clarificada por membrana de SiC é a que mais se aproxima em autovalores da água de coco integral, ao avançar da similaridade vimos que os clarificados das membranas cerâmicas se diferenciam dos retidos e dos clarificados da membrana de PP, estando estes clarificados (Cl.SiC; Cl.Alu) mais correlacionados com a água de coco integral, como já visto na PCA anteriormente. Dessa forma as análises multivariadas de PCA é confirmada pelas análises de HCA e pelas análises da ANOVA de cada metabólito.

A Figura 29 apresenta os coeficientes de retenção dos metabólitos secundários. O processo em refluxo ocasiona perdas em relação ao compostos secundários, pois todos os metabólitos analisados apresentam um coeficiente de retenção superior em comparação ao processo sem o sistema de refluxo. Esse fenômeno ocorre por que, provavelmente o refluxo força uma interação dos metabólitos com a membrana, muito provavelmente por mudança de polaridade da molécula, assim um composto que permearia é forçado a não mais permeiar, assim ficando adsorvido na membrana. Essa avaliação contrasta com os valores da ANOVA (Tabela A₁₁; apêndice; pág. 151) em que a concentração de todos os metabólitos apresentados são muito inferiores no clarificado e no retido no processo com sistema de refluxo, confirmando que a membrana adquire uma seletividade maior quando o refluxo é realizado.

Quando se compara a membrana de SiC com as membranas de PP e óxido de alumínio percebe-se que o coeficiente de retenção das membranas de SiC são bem menores em todos os compostos analisados, o que sugere que para tais compostos avaliados a membrana de SiC possui um indicativo de proporcionar uma água de coco de melhor qualidade, essa afirmação foi confirmada pelas análises multivariadas e univariadas realizadas e já discutidas.

Figura 29. (A) Comparação da rejeição dos compostos secundários nos processos de microfiltração das membranas de 0,6 μm e 0,3 μm (com e sem refluxo), (B) e das membranas de 0,3 μm de SiC em comparação as membranas de PP e Al_2O_3 , ambas de 0,2 μm de diâmetro de poro.

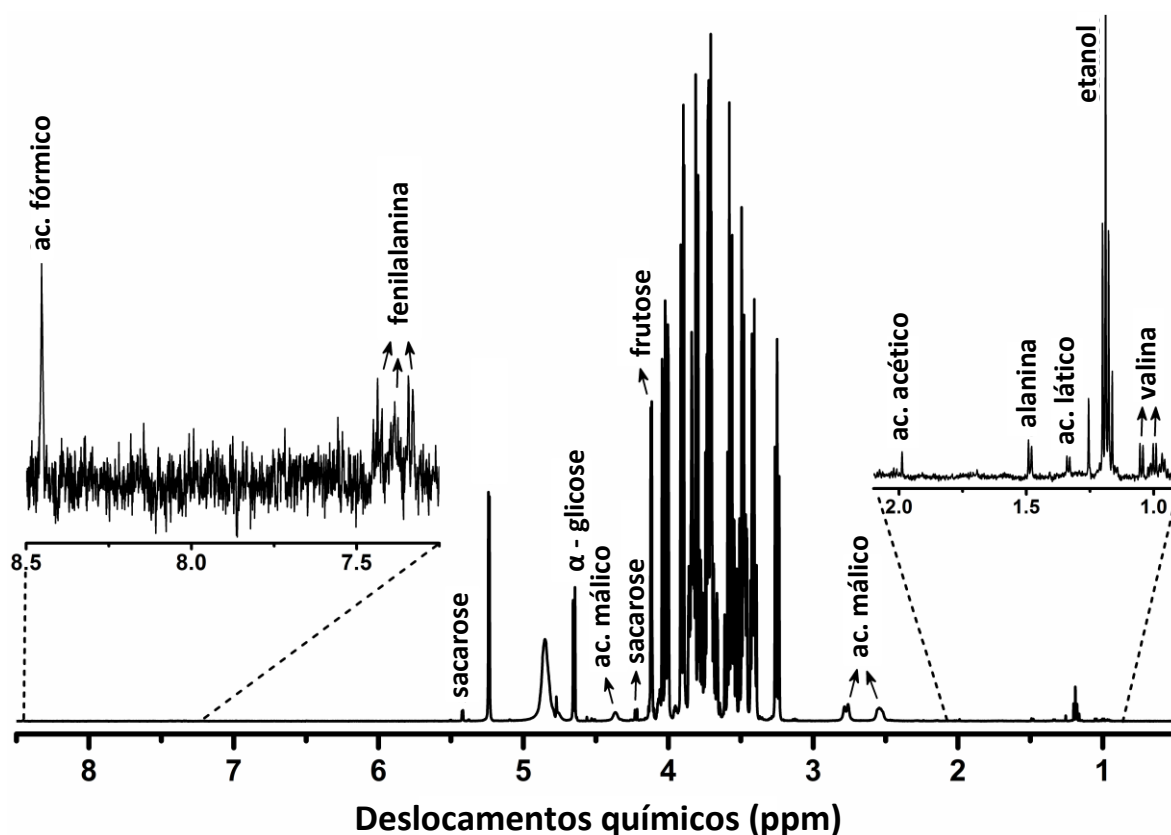


Fonte: Autor.

4.3.2 Estudo quimiométrico dos metabólitos primários - avaliação por RMN

Foram desenvolvidas duas categorias de análises da clarificação de água de coco: a primeira apenas com membranas de SiC com membranas de diâmetro médio de poro de 0,3 e 0,6 μm e a segunda com a membrana com diâmetro médio de poro de 0,3 μm e com membranas de diâmetro médio de poro de 0,2 μm (polipropileno e óxido de alumínio). Em geral, sacarose, glicose, frutose, ácido málico e etanol foram os principais compostos orgânicos identificados em todas as frações (integral, clarificado e retido). A Figura 30 apresenta um espectro representativo de ^1H RMN da água de coco integral (antes da filtração), com os compostos identificados na região alifática (δ 0,7 a 3,0), região carbinólica (δ 3,0 a 5,5), e região fenólica aromática (δ 7,4 a 8,5). As estruturas moleculares, deslocamentos químicos ^1H e ^{13}C , multiplicidade, e acoplamento constante são descritos na Tabela A₁₀ (apêndice; pág. 148).

Figura 30. Espectro representativo RMN da água de coco integral com os compostos identificados.



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 31 pode-se observar que a variabilidade dos metabólitos primários quase que totalmente explicados pelo eixo dos escores, ou seja, em PC_1^a e PC_2^a (ambas as análises possuem somatório acima de 80%).

Mediante a análise exploratória de componentes principais das frações obtidas dos processos com membranas de SiC é definido uma correlação mais próxima do retido da membrana de diâmetro de poro de 0,6 μm com a água de coco integral, no eixo de PC_1 dos escores (Figura 31_A – PC_1^a x PC_2^a).

Pode-se verificar, porém que no eixo de PC_2^a os clarificados dos processos que não foram submetidos ao sistema de refluxo estão correlacionados positivamente com a água de coco integral, e os retidos desses clarificados estão correlacionados negativamente, porém essa correlação tem uma retenção de variância dos dados de apenas 12,53%, o que indica que é majoritário uma análise em PC_1^a .

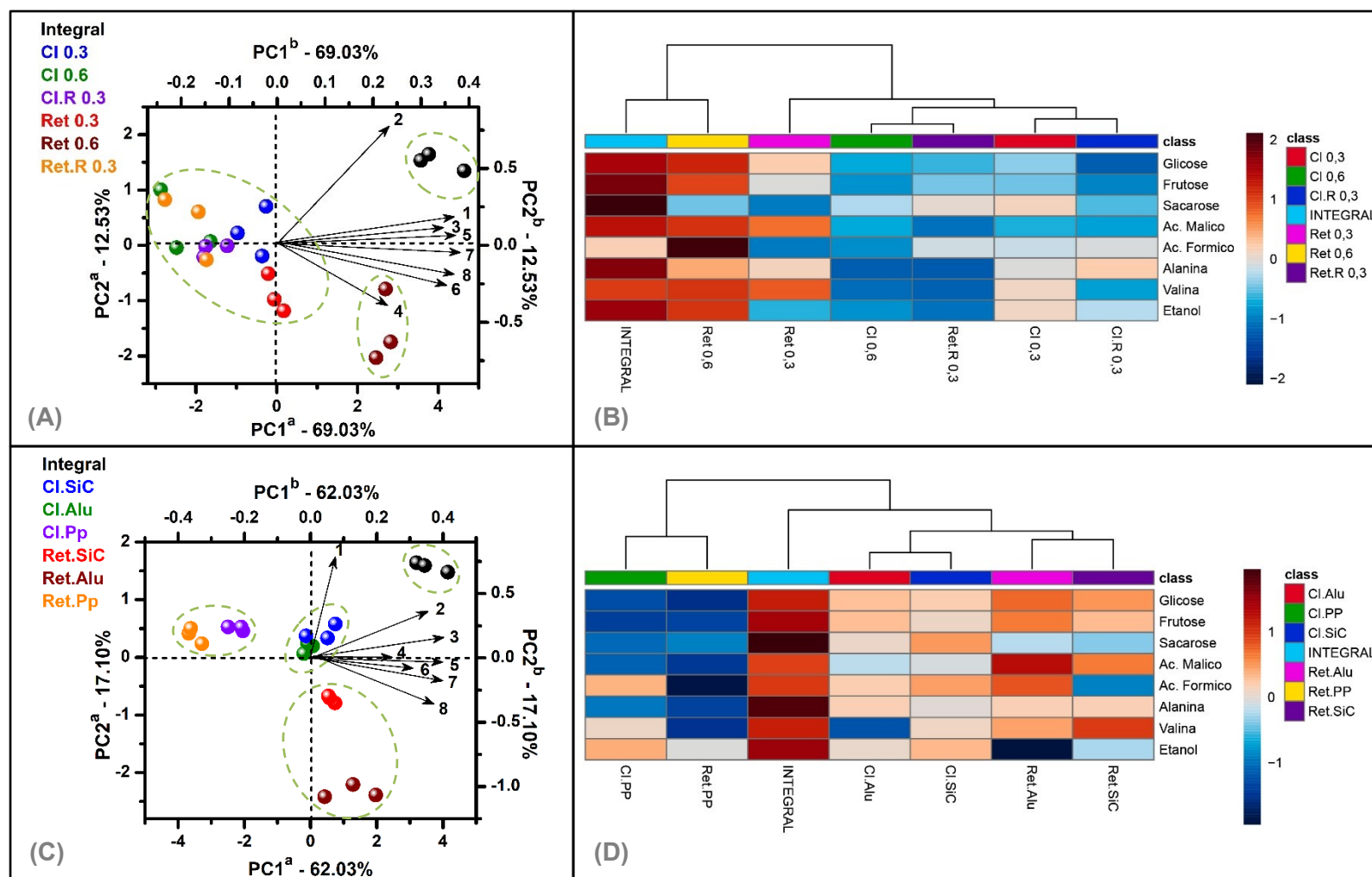
É notório a visualização de três grupos (tracejado em verde), o primeiro grupo formado pelos autovalores das amostras de água de coco integral, seguido do grupo das amostras do retido da membrana de SiC (0,6 μm), ambos com autovalores positivos em PC_1^a . Um último grupo com todas as outras amostras com autovalores negativos em PC_1^a . A análise de PCA já indica que há perdas de metabólitos primários nos processos de clarificação com membranas de SiC, demonstrando uma seletividade das membranas para com esses metabólitos.

Analisando os eixos dos *loadings* (Figura 31_B – PC_1^b x PC_2^b) pode-se verificar que todos os autovalores dos metabólitos estão em correlação positiva de PC_1^b , o que em tese significa que as amostras com pontuações positivas em PC_1^b terão maiores concentrações de todos os metabólitos analisados, mediante a maior retenção da variância de dados que PC_1^b obteve. É pertinente entender que a sacarose e o ácido fólico são os dois compostos que se comportam de maneira mais inversamente proporcionais, pois pela análise multivariada o retido da membrana de 0,6 μm de diâmetro de poro possui uma das menores concentrações de sacarose e uma das maiores concentrações de ácido fólico. A análise univariada apresentada na Tabela A₁₂ (apêndice; pág. 152) confirma a afirmação anterior, bem como a análise de HCA apresentada na Figura 31_B. A análise univariada apresenta

uma variação (perda) de $\pm 6,3\%$, $\pm 7,4\%$ e $\pm 9,0\%$ para glicose, $\pm 8,5\%$, $\pm 9,8\%$ e $\pm 10,4\%$ para frutose e $\pm 21,8\%$, $\pm 26,0\%$ e $\pm 29,3\%$ para sacarose nos clarificados – membrana de $0,3\ \mu\text{m}$ sem sistema de retrofluxo, membrana com de poro de $0,6\ \mu\text{m}$ e membrana de $0,3\ \mu\text{m}$ com sistema de retrofluxo, respectivamente) em relação a água de coco integral. O que sugere, mais uma vez perdas estatisticamente significativas de um processo com sistema de retrofluxo.

A análise de HCA (Fig. 31_B) serviu de estudo complementar a análise de PCA, corroborando com o que já foi demonstrado, logo é agrupado em um índice de similaridade inicial á agua de coco integral com o retido da membrana de $0,6\ \mu\text{m}$, sendo os clarificados do sistema de retrofluxo as amostras com menor similaridade com as amostras da água de coco integral.

Figura 31. Gráficos *biplot* da análise de PCA (A – C) e *heatmaps* da análise de HCA (B – D) dos metabólitos primários nos processos de microfiltração com membranas de SiC (A) e a comparação dos processos com membranas de SiC, PP e Al₂O₃ (C).



* **CI 0,3**: clarificado da membrana de SiC de 0,3 µm; **CI 0,6**: clarificado da membrana de SiC de 0,6 µm; **CI.R 0,3**: clarificado da membrana de SiC de 0,3 µm com retrofluxo; **Ret 0,3**: retido da membrana de SiC de 0,3 µm; **Ret 0,6**: retido da membrana de SiC de 0,6 µm; **Ret.R 0,3**: retido da membrana de SiC de 0,3 µm com retrofluxo; **CI.PP**: clarificado da membrana de polipropileno; **CL.Alu**: clarificado da membrana de Al₂O₃; **Ret.PP**: retido da membrana de polipropileno; **Ret.Alu**: retido da membrana de Al₂O₃.

** **a**: scores do gráfico de PCA ; **b**: loadings do gráfico de PCA.

*** **1**: Etanol; **2**: Sacarose; **3**: Alanina; **4**: Ácido Fórmico; **5**: Frutose; **6**: Valina; **7**: Glicose; **8**: Ácido Málico.

Fonte: gerado e adaptados dos softwares *PLS-Toobox* e *Metaboanalyst* (autor).

Quando compara-se a membrana de SiC (membrana de 0,3 μm) com as demais membranas (PP e Alumina) pelo eixo dos escores de PCA (Figura 31c – $\text{PC}_1^a \times \text{PC}_2^a$) vê-se que as membranas cerâmicas demonstram autovalores muito próximos tanto em PC_1^a quanto em PC_2^a havendo uma nítida formação de quatro grupos de autovalores (tracejado em verde), sendo eles os clarificados das membranas cerâmicas, os retidos das membranas cerâmicas, os clarificados e retidos dos processos com membranas de polipropileno e as amostras de água de coco integral.

No eixos dos *loadings* (Figura 31c – $\text{PC}_1^b \times \text{PC}_2^b$) é definido que todas as amostras que estão positivas em PC_1^b , como por exemplo os clarificados das membranas cerâmicas, possuem uma aproximação maior das concentrações em relação as concentrações da água de coco integral. De fato a afirmação acima pode ser confirmada pela análise univariada (apêndice; pág. 152). Pode-se constatar, também, que apenas os metabólitos de alanina e ácido fórmico não há diferença significativa entre os clarificados da membrana de polipropileno com os clarificados das membranas cerâmicas (SiC – Alumina). As membranas cerâmicas apresentaram diferença significativa em apenas um metabólito primário (etanol).

A análise de HCA (Fig. 31d) evidenciou que em um índice de similaridade inicial a água de coco clarificada por membranas cerâmicas (SiC e alumina) são as que mais se aproximam em autovalores da água de coco integral, no avançar da similaridade vimos que os quatro agrupamentos são evidenciados (clarificados das membranas cerâmicas, os retidos das membranas cerâmicas, os clarificados e retidos dos processos com membranas de polipropileno e as amostras de água de coco integral) como já visto na PCA anteriormente.

Dessa forma a análise multivariada de PCA é confirmada pela análise de HCA e pelas análises da ANOVA de cada metabólito.

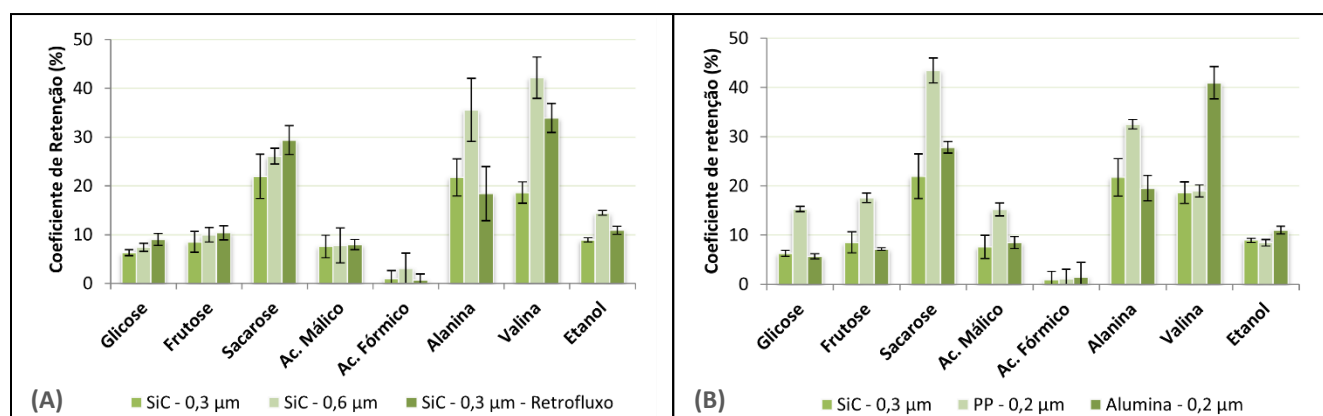
A Figura 32 apresenta os coeficientes de retenção dos metabólitos primários. O processo em refluxo ocasiona perdas em relação aos principais compostos analisados (açúcares), estes metabólitos analisados apresentam um coeficiente de retenção superior em comparação ao processo sem o sistema de refluxo. Vale salientar que apenas a sacarose, alanina e valina apresentaram coeficientes

superiores a 20%, porém no geral os índices de coeficiente para os metabólitos primários são baixos, o que é esperado para processos de microfiltração, tendo em vista um maior diâmetro de poro das membranas em relação aos demais processos de separação por membranas. Em relação aos metabólitos primários e aos ganhos de fluxo com a utilização de um sistema de retrofluxo, pode-se considerar pertinente um estudo em escala industrial com a utilização desse sistema para microfiltração de água de coco.

Quando se compara a membrana de SiC com as membranas de PP e óxido de alumínio percebe-se que o coeficiente de retenção das membranas cerâmicas são inferiores em todos os compostos analisados, com exceção da valina e do etanol. O que sugere que para tais compostos avaliados as membranas de cerâmicas indicam proporcionar uma água de coco de melhor qualidade.

É interessante ressaltar que ácido fórmico e etanol não são incomuns de serem encontrados em água de coco, o etanol não era um contaminante, pois sua presença foi encontrada em água de coco fresca e o ácido fórmico é proveniente das reações bioquímicas da água de coco, ambos compostos foram encontrados e mensurados por Sucupira et al. (2017) ao analisar água de coco *in natura* em várias faixas de temperatura.

Figura 32. (A) Comparação da rejeição dos compostos primários nos processos de microfiltração das membranas de 0,6 μm e 0,3 μm (com e sem retrofluxo), (B) e das membranas de 0,3 μm de SiC em comparação as membranas de PP e Al_2O_3 , ambas de 0,2 μm de diâmetro de poro.



Fonte: Autor.

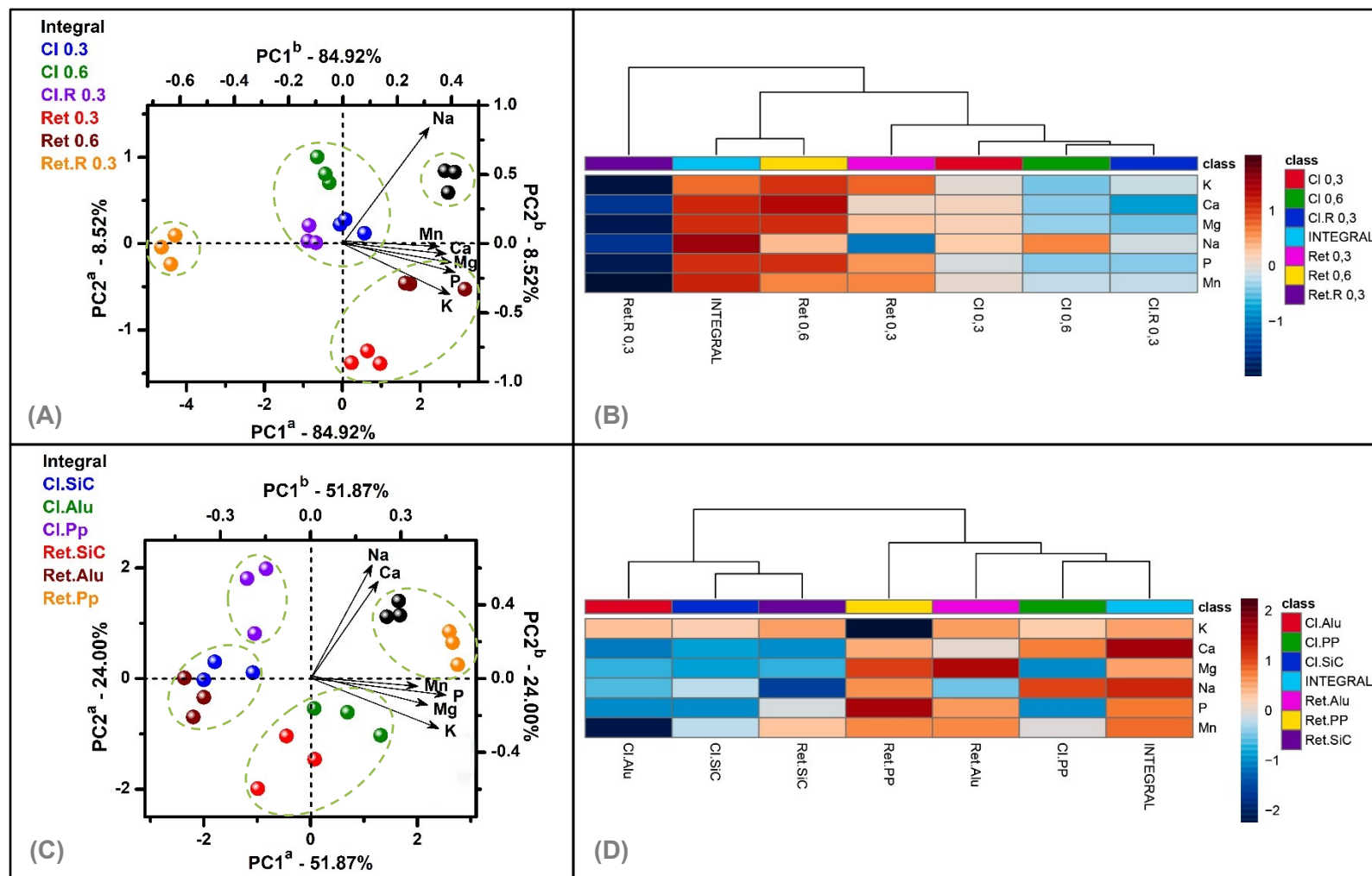
4.3.3 Estudo quimiométrico dos minerais – avaliação por ICP-OES

De acordo com a Figura 33 pode-se observar que a variabilidade dos minerais quase que totalmente explicados em PC_1^a e PC_2^a (> 93% em relação aos processos com membranas de SiC e >75% em relação a comparação das membranas de SiC, PP e Alumina).

Mediante a análise exploratória de componentes principais das frações obtidas dos processos com membranas de SiC é definido uma correlação mais próxima do clarificado e retido da membrana de diâmetro de poro de 0,3 μm do retido da membrana de diâmetro de poro de 0,6 μm com a água de coco integral, no eixo de PC_1 do eixo dos escores (Figura 33A – $PC_1^a \times PC_2^a$). No eixo de PC_2^a é visto que todos os clarificados estão mais dispostamente próximos, com valores positivos, e os retidos estão em valores negativos de PC_2^a . A retenção de variância de PC_1^a é superior a 80% o que torna a explicação muito majoritária apenas nesse eixo. Quatro grupos podem ser vistos no gráfico de PCA (tracejado verde).

Analisando os eixos dos *loadings* (Figura 33A – $PC_1^b \times PC_2^b$) pode-se verificar que todos os autovalores dos minerais estão em correlação positiva de PC_1^b , o que em tese significa que as amostras com pontuações positivas em PC_1^b terão maiores concentrações de todos os minerais analisados. É pertinente entender que o sódio se obteve relação muito diferente dos demais minerais, sendo o único a obter autovalores separados em PC_2^b , dessa forma há um indicativo de que os clarificados deverão ter concentrações superiores aos retidos nesse composto específico. A ANOVA apresentada na Tabela A₁₃ (apêndice; pág. 153) confirma essa afirmação e também demonstra não haver diferença significativa a entre os clarificados da membrana de diâmetro de poro de 0,3 μm (processo com e sem refluxo) em todos os minerais analisados, com exceção do sódio. Também é visto não haver diferença significativa entre os clarificados das membranas com diâmetro médio de poro de 0,3 μm (sem processo de refluxo) e da membrana com diâmetro médio de poro de 0,6 μm , em todos os minerais analisados. Para os minerais (potássio, cálcio e magnésio) não houve diferença significativa a um nível de significância de 5% entre todos os clarificados e a água de coco integral.

Figura 33. Gráficos *biplot* da análise de PCA (A – C) e *heatmaps* da análise de HCA (B– D) dos minerais (K, Ca, Mg, Na, P e Mn) nos processos de microfiltração com membranas de SiC (A) e a comparação dos processos com membranas de SiC, PP e Al₂O₃ (C).



* **CI 0,3**: clarificado da membrana de SiC de 0,3 µm; **CI 0,6**: clarificado da membrana de SiC de 0,6 µm; **CI.R 0,3**: clarificado da membrana de SiC de 0,3 µm com retrofluxo; **Ret 0,3**: retido da membrana de SiC de 0,3 µm; **Ret 0,6**: retido da membrana de SiC de 0,6 µm; **Ret.R 0,3**: retido da membrana de SiC de 0,3 µm com retrofluxo; **CI.PP**: clarificado da membrana de polipropileno; **CL.Alu**: clarificado da membrana de Al₂O₃; **Ret.PP**: retido da membrana de polipropileno; **Ret.Alu**: retido da membrana de Al₂O₃.

** **a**: scores do gráfico de PCA ; **b**: loadings do gráfico de PCA.

*** **K**: Potássio; **Ca**: Cálcio; **Mg**: Magnésio; **Na**: Sódio; **P**: Fósforo; **Mn**: Manganês.

Fonte: gerado e adaptados dos softwares *PLS-Toobox* e *Metaboanalyst* (autor).

A análise de *clusters* por *heatmaps* (Fig. 33B) foi utilizada como estudo complementar a análise de PCA, agrupando em um índice de similaridade inicial a água de coco integral com o retido da membrana de 0,6 μm e o retido do processo com refluxo, sendo os clarificados as amostras com menor similaridade em relação as amostras da água de coco integral, porém como visto pela ANOVA (apêndice; pág. 153) é visto que as diferenças encontradas na análise multivariada são em grande maioria não significativas a um nível de significância de 5%.

Quando compara-se a membrana de SiC (membrana de 0,3 μm) com as demais membranas (PP e Alumina) pelo eixo de escores de PCA (Figura 33c – $\text{PC}_1^a \times \text{PC}_2^a$) vê-se que todos os clarificados estão em valores negativos de PC_1^a enquanto a água de coco integral está em valores positivos, porém em relação a PC_2^a os clarificados dos processos em membranas de PP e SiC estão em valores positivos juntamente com a água de coco integral, tendo PC_2^a uma razoável retenção de variância (24%). Quatro grupos podem ser vistos no gráfico de PCA (tracejado verde).

Analisando os eixos dos *loadings* (Figura 33c – $\text{PC}_1^b \times \text{PC}_2^b$) pode-se verificar que todos os autovalores dos minerais estão em correlação positiva de PC_1^b , o que em tese significa que as amostras com pontuações positivas em PC_1^b terão maiores concentrações de todos os minerais analisados. É pertinente entender que o sódio e o cálcio obtiveram uma relação muito diferente dos demais minerais, sendo os únicos a obterem autovalores separados em PC_2^b , havendo um indicativo de que os clarificados deverão ter concentrações superiores aos retidos nesse composto específico. O que de fato é confirmado pela análise univariada (apêndice; pág. 153), frisando que a água de coco integral apresentou maiores concentrações do que o clarificado do processo com membranas de PP que tem maiores concentrações do que o processo com membranas de SiC que por sua vez não apresentou diferença significativa em relação ao processo com membranas de Alumina, bem como está disposto no gráfico de escores e *loadings*.

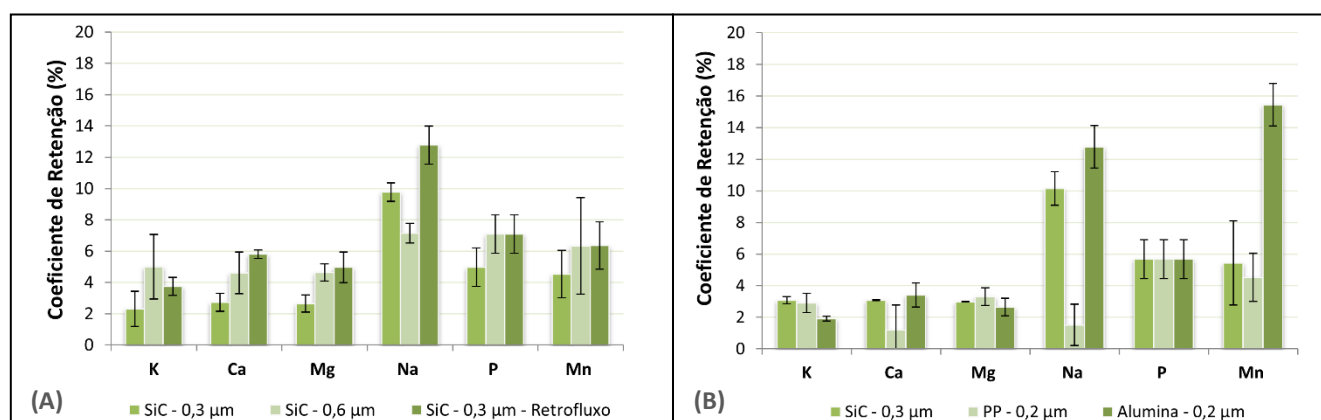
A análise de HCA (Fig. 33D) foi utilizada como estudo complementar a análise de PCA, agrupando em um índice de similaridade inicial a água de coco integral com o retido da membrana de PP e o retido do processo com membrana

de alumina, sendo os clarificados as amostras com menor similaridade em relação as amostras da água de coco integral, porém como visto pela análise univariada é visto que as diferenças encontradas na análise multivariada são em grande maioria não significativas a um nível de significância de 5%.

Dessa forma a análise multivariada de PCA é confirmada pela análise de HCA, sendo a análise univariada fundamental para verificar as similaridade das amostras e determinar separações significativas e não significativas entre os metabólitos analisados.

A Figura 34 apresenta os coeficientes de retenção dos minerais. Com exceção do sódio todos os minerais avaliados são permeados em concentrações muito próximas a da água de coco integral, com coeficientes de retenção inferiores a 8%. O processo em refluxo ocasiona perdas em relação a todos os compostos analisados (com exceção de sódio), estes minerais analisados apresentam um índice de retenção superior em comparação ao processo sem o sistema de refluxo. Quando se compara a membrana de SiC com as membranas de PP e óxido de alumínio percebe-se que o coeficiente de retenção de todas as membranas cerâmicas são inferiores a 4% para potássio, cálcio e magnésio, apenas para os minerais sódio e manganês que as membranas cerâmicas apresentam coeficiente de retenção superiores a 12%. Em relação aos minerais e aos ganhos de fluxo permeado com a utilização de um sistema de refluxo, pode-se considerar pertinente um estudo em escala industrial com a utilização desse sistema para microfiltração de água de coco.

Figura 34. (A) Comparação da rejeição dos minerais nos processos de microfiltração das membranas de 0,6 μm e 0,3 μm (com e sem refluxo), (B) e das membranas de 0,3 μm de SiC em comparação as membranas de PP e Al_2O_3 , ambas de 0,2 μm de diâmetro de poro.



CONCLUSÃO

De acordo com o exposto pode-se considerar que a metodologia de redes neurais artificiais (RNA) é superior a metodologia de faces centradas (DFC), para predição, porém o presente estudo teve sua otimização facilmente realizada em ambas metodologias e devido as confluências aparentes de cada metodologia os parâmetros ótimos foram os mesmos tanto nas RNA's como nos DFC's.

Para o sistema de membranas de diâmetro médio de poro de 0,3 μm os parâmetros ótimos de pressão e temperatura foram de 75 kPa e 30°C. Para o sistema de membranas de diâmetro de poro médio de 0,6 μm os parâmetros ótimos de pressão e temperatura foram de 60 kPa e 35°C. Já para o sistema de membranas de diâmetro médio de poro de 0,3 μm (com sistema de retrofluxo) os parâmetros ótimos de pressão e temperatura foram de 14 segundos de tempo de duração de pulso e 10 minutos de tempo de frequência de pulso. Tendo o sistema de retrofluxo proporcionado um ganho de $\pm 25\%$ no fluxo permeado e uma diminuição de $\pm 10\%$ no *fouling index* quando comparado ao processo sem retrofluxo com a membrana de mesmo diâmetro de poro (0,3 μm).

Vale salientar que em todas as metodologias os coeficientes de determinação das respostas estudadas foram superiores a 0,90 e todos os erros avaliados foram significativamente menores na metodologia de redes neurais artificiais.

Em relação aos fenômenos de colmatação em modo concentração mediante as resistências e os mecanismos de bloqueio pode-se constatar que as membranas seguiram um perfil parecido de declínio de fluxo, porém as membranas de 0,3 μm obtiveram como resistência preponderante a polarização por concentração havendo, portanto, coerência com o modelo de Hermia de melhor ajuste dos mecanismos de incrustação sendo o mesmo relacionado ao mecanismo de bloqueio padrão e intermediário. Já para a membrana de 0,6 μm a resistência preponderante está relacionada ao *fouling* (reversível + irreversível) havendo, também, coerência com o modelo de incrustação que mais se ajustou, sendo ele a formação de torta/camada gel

Para os processos em recirculação total foi constatado que os processos que não utilizaram retrofluxo em membranas cerâmicas de SiC (diâmetro médio de poro de 0,3 e 0,6 μm) e Al_2O_3 (0,2 μm) obtiveram como resistência preponderante a polarização por concentração. Já o processo com membrana de SiC que utilizou o retrofluxo obteve como resistência preponderante o *fouling* (reversível + irreversível) havendo, porém, uma diminuição considerável da resistência total e da resistência irreversível, o que é importante para a indústria por ter um gasto econômico menor no processo de limpeza com detergentes. Em relação a membrana de PP a mesma obteve como resistência preponderante o *fouling*, tendo o maior índice de resistência irreversível de todas as membranas avaliadas.

Em relação ao desempenho pelo fluxo permeado as membranas de SiC apresentaram fluxos superiores a 400% e 90% em relação as membranas de PP e Al_2O_3 , respectivamente. Já o sistema de retrofluxo apresentou uma melhora significativa superior a 25% em comparação ao processo de clarificação com a mesma membrana sem o sistema de retrofluxo.

Mediante as análises quimiométricas dos metabólitos primários, secundários e minerais, os processos com membranas de 0,3 μm sem utilização de retrofluxo foram os que mais se aproximaram dos índices nutricionais em comparação as amostras de água de coco integral. O sistema de retrofluxo indicou perdas significativas de qualidade nutricional, em todos os componentes avaliados, sendo as menores perdas relatadas (<10%) para os minerais (potássio, cálcio, magnésio) e os compostos primários (glicose e frutose).

Dessa forma, mediante as predições e validações com os resultados experimentais em ambos planejamentos, além dos estudos dos fenômenos de incrustações podemos considerar haver viabilidade técnica para um possível escalonamento industrial de clarificação de água de coco com membranas de SiC, com e sem sistema de retrofluxo.

REFERÊNCIAS

ABDELNUR, P. V. Metabolômica e Espectrometria de Massas. Circular técnico - Embrapa, p. 2177-44201, 2011.

ABDULLAH, S. et al. Efficiency of tannase enzyme for degradation of tannin from cashew apple juice: Modeling and optimization of process using artificial neural network and response surface methodology. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 10, out. 2020.

PINTO DE ABREU, F. A. **Etude d'un procédé intégrant la microfiltration tangentielle pour la production d'extraits concentrés en caroténoïdes à partir de pomme de cajou (*Anacardium occidentale* L.)**. 2012. 152p. Thèse (Doctorat en génie des procédés) - Université Montpellier 2, France , 2012.

AGRICULTURA 21, 1998. Enfoques: Nueva bebida para el deporte: agua de coco. Revista da FAO. Disponível em: <<http://www.fao.org/ag/esp/revista/9810/spot3.htm>>. Acesso em: 25 dez. 2021.

ALAVE, K. L. 2011. Coconut water exports jump 315%. Philippine Daily Inquirer. Disponível em: <<http://business.inquirer.net/25199/coconut-water-exports-jump-315>>. Acesso em: 26 dez. 2021.

ALMANDOZ, C. et al. Corn syrup clarification by microfiltration with ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 363, n. 1, p. 87–95, 2010.

ARAGÃO, W. M. A importância do coqueiro anão verde. Embrapa: [s.n.], 2000. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2000/artigo.2004-12-07.2461636373/>>. Acesso em: 28. Dez. 2021.

ARDITTI, J. Micropropagation of Orchids, 2nd ed.; Blackwell Publishing: Oxford, UK, 2008; Volume II.

AREND, G. D. **Concentração por nanofiltração dos compostos bioativos presentes em extratos aquosos de folhas de goiabeira (*Psidium guajava* L.) e avaliação dos efeitos antioxidantes e citotóxicos**. 2020. 108p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

AREND, G. D. et al. Performance of nanofiltration process during concentration of strawberry juice. **J Food Sci Technol** 56, 2312–2319, 2019.

AWUA, A. K.; DOE, E.D., AGYARE, R. Exploring the influence of sterilization and storage on some physicochemical properties of coconut (*Cocos nucifera* L.) water. **Biomed Central**, London, v. 4, p. 451-459, 2011.

BASEER, M. A. et al. Novel Hybrid Optimization Techniques to Enhance Reliability from Reverse Osmosis Desalination Process. **Energies**, v. 16, n. 2, p. 713, jan. 2023.

BENASSI, A. C. **Caracterizações biométrica, química e sensorial de frutos de coqueiro variedade Anã Verde**. 2006. 98p. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução normativa nº 31, de 13 de agosto de 2009. Altera a Instrução Normativa 27/2009. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 139, ago., 2009. Seção 1, página 32.

BRETANHA, C. C. et al. Improvement of tangential microfiltration of gelatin solution using a permanent magnetic field. **Journal of Food Science and Technology**, 9 jul. 2020.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 393–407, 2012.

CABRAL, L. M. C.; PENHA, E. M, MATTA, V. M. Água de coco verde refrigerada. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 34p, 2005.

CALDEIRA SILVA, F. et al. Stabilization of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice by the microfiltration process. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 1, p. 7, 1 jan. 2016.

CAMPOS, C. F. et al. Chemical composition, enzyme activity and effect of enzyme inactivation on flavor quality of green coconut water. **Journal Food Processing and Preservation**, College Park, v. 20, n. 6, p. 487-500, 1996.

CANUTO, G. A. B. DA COSTA et al. Metabolômica: definições, estado-da-arte e aplicações representativas. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 75-91, 2018.

CASSANO, A.; DONATO, L.; DRIOLI, E. Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 2, p. 613–621, mar. 2007.

CHAURASIA, P. et al. Comparison of Gaussian process regression, artificial neural network, and response surface methodology modeling approaches for predicting drying time of mosambi (*Citrus limetta*) peel. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 2, p. e12966, abr. 2019.

CHEN, W. et al. Metabolomic profiling of matured coconut water during post-harvest storage revealed discrimination and distinct changes in metabolites. **RSC Advances**, v. 8, n. 55, p. 31396–31405, 2018.

CHERYAN, M.; ALVAREZ, J. R. Food and beverage industry applications. **Membrane Science and Technology**, v. 2, p. 415–465, 1995.

- CHERYAN, M. Ultrafiltration and microfiltration handbook. [s.l.] **CRC press**, 1998.
- CHOI, H. et al. Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n. 1, p. 68–78, set. 2005.
- CHU, H. et al. Athermal Concentration of Blueberry Juice by Forward Osmosis: Food Additives as Draw Solution. **Membranes**, v. 12, n. 8, p. 808, ago. 2022.
- CISSÉ, M. et al. Caractérisation du fruit du baobab et étude de sa transformation en nectar. **Fruits**, v. 64, n. 01, p. 19–34, 2009.
- CONIDI, C.; CASSANO, A.; GARCIA-CASTELLO, E. Valorization of artichoke wastewaters by integrated membrane process. **Water Research**, v. 48, p. 363–374, jan. 2014.
- CUNHA, A. G. et al. Chemical composition of thermally processed coconut water evaluated by GC–MS, UPLC–HRMS, and NMR. **Food Chemistry**, v. 324, 2020.
- DEBMANDAL, M; MANDAL, S. Coconut (*Cocos nucifera* L.: Arecaceae): In. Health promotion and disease prevention. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, [S.I.],v. 4,p. 241-247, 2011.
- DE SANTANA MAGALHÃES, F.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Sequential process with bioadsorbents and microfiltration for clarification of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit extract. **Food and Bioproducts Processing**, v. 108, p. 105–116, 1 mar. 2018.
- DEME, P. et al. LC - MS/MS determination of organophosphorus pesticide residues in coconut water. **Food Analytical Methods**, New York, v. 6, n. 4, p. 1162- 1169, 2013.
- DE MARCHI, F. et al. Effects of Pasteurization on Volatile Compounds and Sensory Properties of Coconut (*Cocos nucifera* L.) Water: Thermal vs. High-Pressure Carbon Dioxide Pasteurization. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, n. 7, p. 1393–1404, jul. 2015.
- DE VOS, R. C. H. et al. Untargeted large-scale plant metabolomics using liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Nature Protocols**, v. 2, p. 778-791, 2007.
- DOMINGUES, R. C. C. et al. Microfiltration of passion fruit juice using hollow fiber membranes and evaluation of fouling mechanisms. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 73–79, jan. 2014.
- D'SOUZA, N. M.; MAWSON, A. J. Membrane cleaning in the dairy industry: a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 45, n. 2, p. 125–134, 2005.

- DUARTE, A. C. P; COELHO, M. A. Z; LEITE, S. G. F. Identification of peroxidase and tyrosinase in green coconut water. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.3, p. 266–270, 2002.
- DUDLEY, E. YOUSEF, M. WANG, Y. GRIFFITHS, W. J. Targeted metabolomics and mass spectrometry. **Advances in Protein Chemistry and Structural Biology**, Amsterdam, v. 80, p. 45 - 83, 2010.
- ELSAYED-ALI, H. E. Elevation-distributed multistage reverse osmosis desalination with seawater pumped storage. **Applied Water Science**, v. 13, n. 2, p. 48, 30 dez. 2022.
- ENNOURI, M. et al. Clarification of purple carrot juice: analysis of the fouling mechanisms and evaluation of the juice quality. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 5, p. 2806–2814, may, 2015.
- FAO 2022. World Production. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>>. Acesso em: 17jan. 2022.
- FIELD, R. W. et al. Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 3, p. 259–272, abr. 1995.
- ALVES FILHO, E. G. **Análise de compostos orgânicos não específicos no esgoto sanitário doméstico através das técnicas RMNq e HPLC-(UV/MS)-SPE-ASS-NMR**. 2014. 173p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2014.
- FIRMÁN, L. R. et al. PVDF/PMMA membranes for lemon juice clarification: fouling analysis. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–10, 11 jun. 2014.
- FONSECA A, M. et al. Coconut water (*Cocos nucifera* L.) – A new biocatalyst system for organic synthesis. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [S.l.], v.57, n. 1- 4, p. 78-82, 2009.
- FONTELES, T. V. et al. Protective effect of inulin on thermally treated acerola juice: *in vitro* bioaccessibility of bioactive compounds. **Food Bioscience**, v. 41, p. 101018, 1 jun. 2021.
- FUNARI, C. S. G. et al. Metabolômica, uma abordagem otimizada para exploração da biodiversidade brasileira: estado da arte, perspectivas e desafios. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1605-1609, 2013.
- GHOSH, P.; PRADHAN, R. C.; MISHRA, S. Clarification of jamun juice by centrifugation and microfiltration: Analysis of quality parameters, operating conditions, and resistance. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 1, p. e12603, fev. 2018.
- HABERT, A. C. et al. **Processos de separação por membranas**. [s.l.] Editora E-papers, 2006.

- HANHINEVA, K. et al. Non-targeted analysis of spatial metabolite composition in strawberry (*Fragaria × ananassa*) flowers. **Phytochemistry**, v. 69, n. 13, p. 2463–2481, out. 2008.
- HAIPOUR, M.; SOLTANIEH, M.; YAZDANSHENAS, M. Investigation of membrane fouling in cross flow microfiltration of non-alcoholic beer and modeling of tubular membrane flow. **Desalination**, v. 251, n. 1, p. 20–28, 2010.
- HWANG, K.-J., LIAO, C.-Y., TUNG, K.-L. Effect of membrane pore size on the particle fouling in membrane filtration. **Desalination** 234, 16–23, 2008.
- HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws – application to power-law non-newtonian fluids. **Icheme**, v. 60, p. 183–187, 1982.
- HOLZGRABE, U.; MALET-MARTINO, M. Analytical challenges in drug counterfeiting and falsification—The NMR approach. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 55, n. 4, p. 679–687, jun. 2011.
- HOJJATPANA, G. et al. Evaluation of the fouling phenomenon in the membrane clarification of black mulberry juice: Black mulberry clarification. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 7, p. 1538–1544, jul. 2011.
- JAYALEKSHMY, A. et al. Changes in the chemical composition of coconut water during maturation. **Journal of Food Science and Technology**, v.23, n. 4, p. 203–207, 1984.
- KANG, J. et al. Identification and characterization of phenolic compounds in hydromethanolic extracts of sorghum wholegrains by LC-ESI-MSn. **Food Chemistry**, v. 211, p. 215–226, 15 nov. 2016.
- KARMAKAR, S.; DE, S. Cold sterilization and process modeling of tender coconut water by hollow fibers. **Journal of Food Engineering**, v. 200, p. 70–80, maio 2017.
- KHAJEH, M., MOGHADDAM, M. G., & SHAKERI, M. Application of artificial neural network in predicting the extraction yield of essential oils of *Diplotaenia cachrydifolia* by supercritical fluid extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 69, p. 91–96, 2012.
- KHAKIMOV, B. GÜRDENİZ, G. ENGELSEN, S.B. Trends in the application of chemometrics to food omics studies. **Acta Alimentaria**, v. 44, p. 4-31, 2015.
- KOBAYASHI, H. et al. Identification of a major cytokinin in coconut milk. **Experientia**, v. 51, n. 11, p. 1081–1084, 15 nov. 1995.
- KUCHARSKA, A. Z.; FECKA, I. Identification of Iridoids in Edible Honeysuckle Berries (*Lonicera caerulea* L. var. *kamtschatica* Sevest.) by UPLC-ESI-qTOF-MS/MS. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 21, n. 9, p. E1157, 1 set. 2016.
- LAORKO, A. et al. Effect of membrane property and operating conditions on

phytochemical properties and permeate flux during clarification of pineapple juice. **Journal of Food Engineering** 100, 514–521, 2010.

LEBER, A. S; FARIA, J. A. F. Coco verde: características e cuidados pós-colheita. **Revista Frutas & Legumes**, n.18, p. 36-38, 2003.

LEITMAN, P. et al. Arecaceae in Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB80541>>. Acesso em: 17 Dez. 2021.

LIMA, E. B. C. et al. *Cocos nucifera* (L.) (Arecaceae): A phytochemical and pharmacological review. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 48, n. 11, p. 953–964, 2015.

LIN, S. et al. LC/MS-based non-targeted metabolomics for the investigation of general toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in C57BL/6J and DBA/2J mice. **International Journal of Mass Spectrometry**, Amsterdam, v. 301, p. 29-36, 2011.

LIN, Y.-L.; CHIANG, P.-C.; CHANG, E.-E. Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 20-29, jul. 2007.

MACHADO, M. T. C. et al. Clarification and concentration of oligosaccharides from artichoke extract by a sequential process with microfiltration and nanofiltration membranes. **Journal of Food Engineering**, 180, 120-128, 2016.

MADSEN, R. LUNDSTEDT, T. TRYGG, J. Chemometrics in metabolomics-A review in human disease diagnosis, **Analytica Chimica Acta**, v. 659, p. 23-33, 2010.

MAGALHÃES, M. P. et al. Conservação de água de coco verde por filtração com membrana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 72-77, 2005.

MALZ, F.; JANCKE, H. Validation of quantitative NMR. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 38, n. 5, p. 813–823, ago. 2005.

MARASCHIN, M. et al. Metabolômica e quimiometria como ferramentas para análises químio (bio) diversas. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria**, v. 4, p. 17-50, 2017.

MARSHALL, A.D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. **Cat. [S.I.]** v. 311, n. 39, 1996.

MATTA, V.; MORETTI, R.; CABRAL, L. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of Food Engineering**, 61, 477-482, 2004.

MELLO, B. C. B. S.; PETRUS, J. C. C.; HUBINGER, M. D. Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 4, p. 533–539, 2010.

MESQUITA, P. C. et al. Untargeted metabolomic profile of recovered bioactive compounds by subcritical water extraction of acerola (*Malpighia emarginata* DC.) pomace. **Food Chemistry**, v. 397, p. 133718, 15 dez. 2022.

MIERZWA, J. C. et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: Avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 78–87, 2008.

MIRSAEEDGHAZI, H. et al. Mathematical modelling of mass transfer in the concentration polarisation layer of flat-sheet membranes during clarification of pomegranate juice. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 10, p. 2096–2100, 2010.

MIYAZAWA, M. et al. Análise química de tecido vegetal. In: Silva, F. C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2 ed. rev. e ampl. Brasília, 191–234, 2009.

MOHAMMAD, A. W. et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.

MONTENEGRO-LANDÍVAR, M. F. et al. Recovery of Natural Polyphenols from Spinach and Orange By-Products by Pressure-Driven Membrane Processes. **Membranes**, v. 12, n. 7, p. 669, jul. 2022.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology, center for membrane science and technology**, University of Twente, The Netherlands, 2000.

MUGNIER, N.; HOWELL, J. A.; RUF, M. Optimisation of a back-flush sequence for zeolite microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 175, n. 2, p. 149–161, ago. 2000.

NCUBE, E. N. et al. Analyses of chlorogenic acids and related cinnamic acid derivatives from *Nicotiana tabacum* tissues with the aid of UPLC-QTOF-MS/MS based on the in-source collision-induced dissociation method. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 66, 2014.

NG, K. S. Y. et al. Mechanisms of flux decline in skim milk ultrafiltration: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 523, p. 144–162, fev. 2017.

NOURBAKHS, H. et al. Effect of processing parameters on fouling resistances during microfiltration of red plum and watermelon juices: a comparative study. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 168–172, 1 jan. 2014.

OLIVER, S. G. et al. Systematic functional analysis of the yeast genome. **Trends in**

Biotechnology, v.16, p. 373-378, 1998.

ONSEKIZOGLU, P. Production of High Quality Clarified Pomegranate Juice Concentrate by Membrane Processes. **Journal of Membrane Science** v442, p. 264–71, dez. 2013.

PARAÍSO, C. M. et al. Performance of asymmetric spinel hollow fiber membranes for hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract clarification: Flux modeling and extract stability. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 12, p. e14948, 2020.

PATRA, A.; ABDULLAH, S.; PRADHAN, R. C. Application of artificial neural NETWORK-GENETIC algorithm and response surface methodology for optimization of ULTRASOUND-ASSISTED extraction of phenolic compounds from cashew apple bagasse. **Journal of Food Process Engineering**, v. 44, n. 10, out. 2021.

PINTO, P. C. et al. Membrane performance and application of ultrafiltration and nanofiltration to ethanol/water extract of Eucalyptus bark. **Separation and Purification Technology**, 132, 234-243, 2014.

PRADES, A. et al. Coconut water preservation and processing: a review. **Fruits**, v. 67, n.3, p.157-170, 2012.

PRISCIANDARO, M.; DI CELSO, G. M. Back-flush effects on superficial water ultrafiltration. **Desalination**, v. 256, n. 1, p. 22–26, 1 jun. 2010.

POLIDORI, J.; DHUIQUE-MAYER, C.; DORNIER, M. Crossflow microfiltration coupled with diafiltration to concentrate and purify carotenoids and flavonoids from citrus juices. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 45, p. 320–329, fev. 2018.

PORTO, E. et al. Ozone and plasma processing effect on green coconut water. **Food Research International**, v. 131, p. 109000, maio 2020.

RAI, C.; RAI, P.; MAMJUDAR, G. C.; DE, S. Mechanism of permeate flux decline during microfiltration of watermelon (*Citrullus lanatus*) juice. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, n. 4, p. 545–553, 2010.

RABELO, R. S. et al. Ultrasound assisted extraction and nanofiltration of phenolic compounds from artichoke solid wastes. **Journal of Food Engineering**, v. 178, p. 170–180, jun. 2016.

RAZI, B.; AROUJALIAN, A.; FATHIZADEH, M. Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification. **Food and Bioprocess Technology**, v. 90, n. 4, p. 841–848, out. 2012.

ROCCHETTI, G. et al. Untargeted metabolomics reveals differences in chemical fingerprints between PDO and non - PDO Grana Padano cheeses. **Food Research International**. v. 113, p. 407-413, 2018.

- RODRIGUES, M. I. “**Protimiza Experimental Design**”. *Protimiza Experimental Design*. Recuperado 17 de dezembro de 2021 (<http://experimental-design.protimiza.com.br/>), 2020.
- ROSA, M, F; ABREU, F. A. P. **Água de coco: métodos de conservação**. Fortaleza: Embrapa - CNPAT/ SEBRAE/CE, 2000.
- ROSA, M. F; ABREU, F. A. P. **Processos convencionais de conservação de água de coco**. In: ARAGÃO, Wilson M. (Ed.). *Coco: pós-colheita*. Brasília: Embrapa InformaçãoTecnologia, 2002. p. 42-53. (Série Frutas do Brasil, 29).
- SAID, M. et al. Blocking mechanism of PES membrane during ultrafiltration of POME. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 182–188, 2015.
- SALAH, A.; ABBASI, M.; MOHAMMADI, T. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling. **Desalination**, v. 251, n. 1–3, p. 153–160, fev. 2010.
- SANTOS et al. Purification of bioactive compounds from blackberry pomace: Investigation of techniques to reduce fouling during flat membrane ultrafiltration process. **Food and Bioproducts Processing**, v. 137, p. 135–144, 1 jan. 2023.
- SANTOS, L. F. DOS et al. Clarification and concentration of yerba mate extract by membrane technology to increase shelf life. **Food and Bioproducts Processing**, v. 122, p. 22–30, 1 jul. 2020.
- SANTOSO, U. et al. Nutrient composition of kopyor coconuts (*Cocos nucifera* L.). **Food Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 299-304, 1996.
- SERVENT, A. et al. Concentration and purification by crossflow microfiltration with diafiltration of carotenoids from a by-product of cashew apple juice processing. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 66, p. 102519, dez. 2020.
- SILVA, M. DE F. G. DA et al. Optimization of enzymatic treatment to produce yacon juice clarified by microfiltration with high levels of chlorogenic acid and fructooligosaccharides. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 6, p. e13641, jun. 2018.
- SPRAUL, M. et al. Mixture analysis by NMR as applied to fruit juice quality control: NMR as applied to fruit juice quality control. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 47, n. S1, p. S130–S137, dez. 2009.
- SREBERNISH, S. M. **Caracterização física e química da água de fruto de coco (Cocos nucifera), variedades gigante e híbrido PB-121, visando o desenvolvimento de uma bebida com características próximas às da água de coco**. 1998. 189p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SUCUPIRA, N. R. et al. NMR spectroscopy and chemometrics to evaluate different processing of coconut water. **Food Chemistry**, v. 216, p. 217–224, fev. 2017.

SUCUPIRA, N, R. **Efeito do processo UHT (ultra high temperature) nas características químicas, enzimáticas e sensoriais de água de coco (*Cocos nucifera* L.)**. 2016. 153p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SUSSULINI, A. Metabolomics: From Fundamentals to Clinical Applications. **Cham: Springer**, v. 965. 2017.

TANG, C. Y.; CHONG, T. H.; FANE, A. G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 164, p. 126–143, 2011.

TIA BRASIL 2022. Métodos de Filtração. Disponível em: <<https://tiabrasil.com.br/metodos-filtracao.php>>. Acesso em: 17jan. 2022.

TSUI, E. M.; CHERYAN, M. Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn. **Journal of Food Engineering**, 83, 590-595, 2007.

VELA, M. C. V. et al. Fouling dynamics modelling in the ultrafiltration of PEGs. **Desalination**, v. 222, n. 1–3, p. 451–456, mar. 2008.

VIANA, J. D. R. et al. Process optimization in the obtention of microfiltered banana (*Musa cavendish*) juice by response surface methodology. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 12, p. e15987, 2021.

VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; VUKOSAVLJEVIĆ, P.; VELJOVIĆ, M. S. Clarification of red raspberry juice using microfiltration with gas backwashing: A viable strategy to maximize permeate flux and minimize a loss of anthocyanins. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 4, p. 473–480, out. 2013.

YONG, J. W. H; GE, L; NG, Y. F, TAN, S. N. The chemical composition and biological properties of coconut (*Cocos nucifera* L.) water. **Molecules**, v. 14, p. 5144–5164, 2009.

WALTER E.H.M et al. Modelling the growth of *Listeria monocytogenes* in fresh green coconut (*Cocos nucifera* L.) water. **Food Microbiology**, Filadélfia, v.26, n. 6. p.653- 657, 2009.

WISHART, D. S. et al. HMDB 3.0—The Human Metabolome Database in 2013. **Nucleic Acids Research**, v. 41, n. 1, p. 801–807, 17 nov. 2012.

APÊNDICE

Tabela A₁. Valores experimentais e preditos na metodologia do delineamento de faces centradas (DFC) e da metodologia de redes neurais artificiais (RNA) do primeiro planejamento experimental (membranas de 0,3 µm de diâmetro médio de poro).

Exp.	VARIÁVEIS INDEPENDENTES				VARIÁVEIS DEPENDENTES					
	Pressão		Temperatura		Fluxo Permeado			Fouling Index		
	(kPa)		(°C)		(L.h ⁻¹ .m ⁻²)			(%)		
	X ₁	x ₁	X ₂	x ₂	Y ₁			Y ₂		
					Experimental	DFC	RNA	Experimental	DFC	RNA
01	50	-1,0	20	-1,0	324,35 ± 06,97	347,53 ± 25,96	324,29 ± 0,00	84,55 ± 1,35	83,97 ± 0,77	84.58 ± 0,00
02	200	+1,0	20	-1,0	302,26 ± 09,45	309,02 ± 25,96	302,56 ± 0,00	93,28 ± 0,86	94,09 ± 0,77	93.56 ± 0,00
03	50	-1,0	40	+1,0	471,78 ± 11,53	468,75 ± 25,96	470,60 ± 0,00	82,92 ± 1,04	82,46 ± 0,77	82.74 ± 0,00
04	200	+1,0	40	+1,0	527,11 ± 14,07	507,45 ± 25,96	527,65 ± 0,00	94,66 ± 1,21	95,59 ± 0,77	94.05 ± 0,00
05	50	-1,0	30	0,0	608,78 ± 16,77	550,10 ± 18,30	638,28 ± 0,00	78,21 ± 0,67	79,50 ± 0,48	78.18 ± 0,00
06	200	+1,0	30	0,0	498,88 ± 03,98	550,10 ± 18,30	498,32 ± 0,00	92,61 ± 0,66	91,12 ± 0,48	92.50 ± 0,00
07	125	0,0	20	-1,0	469,00 ± 12,34	438,86 ± 20,01	469,41 ± 0,00	88,98 ± 1,08	89,03 ± 0,61	88.61 ± 0,00
08	125	0,0	40	+1,0	575,90 ± 03,09	598,59 ± 20,01	575,88 ± 0,00	89,78 ± 0,80	89,03 ± 0,61	89.54 ± 0,00
09 (c)	125	0,0	30	0,0	656,47			84,38		
10 (c)	125	0,0	30	0,0	678,96			84,42		
11 (c)	125	0,0	30	0,0	639,43	660,59 ± 12,63	659,19 ± 0,00	85,06	85,31 ± 0,38	84,76 ± 0,00
12 (c)	125	0,0	30	0,0	645,50			85,10		
13 (c)	125	0,0	30	0,0	660,21			84,80		

* x representa as variáveis em valores codificados e X as variáveis em valores reais.

** (c) = ponto central.

Fonte: gerado e adaptado dos softwares *Protimiza Experimental Design* (autor).

Tabela A₂. Valores experimentais e preditos na metodologia do delineamento de faces centradas (DFC) e da metodologia de redes neurais artificiais (RNA) do segundo planejamento experimental (membranas de 0,6 µm de diâmetro médio de poro).

Exp.	VARIÁVEIS INDEPENDENTES				VARIÁVEIS DEPENDENTES					
	Pressão		Temperatura		Fluxo Permeado			Fouling Index		
	(kPa)		(°C)		(L.h ⁻¹ .m ⁻²)			(%)		
	X ₁		X ₂		Y ₁			Y ₂		
	x ₁	x ₁	x ₂	x ₂	Experimental	DFC	RNA	Experimental	DFC	RNA
01	50	-1,0	20	-1,0	403,84 ± 05,89	403,49 ± 23,67	403,84 ± 0,00	80,88 ± 1,30	82,14 ± 0,40	80,88 ± 0,00
02	200	+1,0	20	-1,0	1083,99 ± 72,93	1084,04 ± 23,67	1070,79 ± 0,00	93,83 ± 0,78	93,58 ± 0,40	93,70 ± 0,00
03	50	-1,0	40	+1,0	1247,79 ± 10,97	1250,92 ± 23,67	1253,80 ± 0,00	83,77 ± 0,47	83,81 ± 0,40	83,80 ± 0,00
04	200	+1,0	40	+1,0	1005,54 ± 15,95	1009,06 ± 23,67	1011,06 ± 0,00	95,16 ± 0,46	95,25 ± 0,40	95,21 ± 0,00
05	50	-1,0	30	0,0	890,39 ± 16,95	827,20 ± 14,84	890,39 ± 0,00	84,65 ± 0,44	82,97 ± 0,32	84,65 ± 0,00
06	200	+1,0	30	0,0	1110,54 ± 23,84	1046,55 ± 14,84	1110,54 ± 0,00	94,64 ± 0,32	94,42 ± 0,32	94,64 ± 0,00
07	125	0,0	20	-1,0	733,42 ± 06,84	743,76 ± 14,84	733,42 ± 0,00	88,77 ± 0,25	87,86 ± 0,32	88,77 ± 0,00
08	125	0,0	40	+1,0	1126,60 ± 25,95	1129,99 ± 14,84	1126,60 ± 0,00	89,56 ± 0,34	89,53 ± 0,32	89,56 ± 0,00
09 (c)	125	0,0	30	0,0	883,82			88,12		
10 (c)	125	0,0	30	0,0	860,23			87,45		
11 (c)	125	0,0	30	0,0	898,15	936,88 ± 9,19	869,82 ± 0,00	88,32	88,69 ± 0,20	87,55 ± 0,00
12 (c)	125	0,0	30	0,0	862,34			87,21		
13 (c)	125	0,0	30	0,0	858,56			87,24		

* x representa as variáveis em valores codificados e X as variáveis em valores reais.

** (c) = ponto central.

Fonte: gerado e adaptado dos softwares *Protimiza Experimental Design* (autor).

Tabela A₃. Valores experimentais e preditos na metodologia do delineamento de faces centradas (DFC) e da metodologia de redes neurais artificiais (RNA) do terceiro planejamento experimental (membranas de 0,3 µm de diâmetro médio de poro com sistema de retrofluxo).

Exp.	VARIÁVEIS INDEPENDENTES				VARIÁVEIS DEPENDENTES					
	Duração de Pulso		Frequência de Pulso		Fluxo Permeado			Fouling Index		
	(segundos)		(minutos)		(L.h ⁻¹ .m ⁻²)			(%)		
	X ₁		X ₂		Y ₁			Y ₂		
	x ₁	x ₁	x ₂	x ₂	Experimental	DFC	RNA	Experimental	DFC	RNA
01	6	-1,0	20	-1,0	391,45	396,07 ± 10,12	391,46 ± 0,00	83,09	82,20 ± 0,76	83,09 ± 0,00
02	20	+1,0	20	-1,0	496,84	491,63 ± 10,12	496,94 ± 0,00	79,73	80,09 ± 0,76	79,73 ± 0,00
03	6	-1,0	40	+1,0	358,29	368,19 ± 10,12	358,29 ± 0,00	87,27	87,38 ± 0,76	87,27 ± 0,00
04	20	+1,0	40	+1,0	375,87	375,95 ± 10,12	375,87 ± 0,00	86,09	85,27 ± 0,76	85,98 ± 0,00
05	6	-1,0	30	0,0	376,54	382,13 ± 6,15	376,54 ± 0,00	85,45	86,22 ± 0,58	85,40 ± 0,00
06	20	+1,0	30	0,0	408,55	433,79 ± 6,15	408,55 ± 0,00	83,64	84,11 ± 0,58	83,64 ± 0,00
07	13	0,0	20	-1,0	442,87	443,85 ± 6,15	445,25 ± 0,00	78,18	78,71 ± 0,58	78,18 ± 0,00
08	13	0,0	40	+1,0	381,68	372,87 ± 6,15	381,68 ± 0,00	83,18	83,89 ± 0,58	83,18 ± 0,00
09 (c)	13	0,0	30	0,0	403,16			83,27		
10 (c)	13	0,0	30	0,0	409,61			82,82		
11 (c)	13	0,0	30	0,0	414,15	407,96 ± 3,45	409,61 ± 0,00	83,18	87,73 ± 0,29	82,82 ± 0,00
12 (c)	13	0,0	30	0,0	425,18			83,03		
13 (c)	13	0,0	30	0,0	419,27			82,64		

* x representa as variáveis em valores codificados e X as variáveis em valores reais.

** (c) = ponto central.

Fonte: gerado e adaptado dos softwares *Protimiza Experimental Design* (autor).

Tabela A4. ANOVA das variáveis dependentes do primeiro desenho experimental (membrana de 0,3 μm de diâmetro médio de poro).

	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p - valor
Fluxo Permeado (DFC – 1°)	Regressão	361497,3	3,0	120499,1	91,48	0,00
	Resíduos	32812,2	25,0	1312,5		
	F. de ajuste	30027,7	5,0	6005,5	43,1	0,00
	Erro Puro	2784,5	20,0	139,2		
	Total	394309,5	28,0			
		$R^2 = 0,92$		$F_{\text{tabelado } 3.25} = 2,99$		
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p - valor
Fouling Index (DFC – 1°)	Regressão	709,2	3,0	236,4	149,2	0,00
	Resíduos	39,6	25,0	1,6		
	F. de ajuste	19,6	5,0	3,9	3,9	0,01
	Erro Puro	20,0	20,0	1,0		
	Total	748,8	28,0			
		$R^2 = 0,95$		$F_{\text{tabelado } 3.25} = 2,99$		

Fonte: gerado e adaptado dos softwares *Protimiza Experimental Design* (autor).

Tabela A₅. ANOVA das variáveis dependentes do segundo desenho experimental (membrana de 0,6 µm de diâmetro médio de poro).

	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p - valor
Fluxo Permeado (DFC – 2°)	Regressão	1545156,6	4,0	386289,1	221,1	0,00
	Resíduos	41924,6	24,0	1746,9		
	F. de ajuste	26083,6	4,0	6520,9	8,2	0,00
	Erro Puro	15840,9	20,0	792,0		
	Total	1587081,1	28,0			
$R^2 = 0,97$ $F_{\text{tabelado } 4.24} = 2,78$						
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p - valor
Fouling Index (DFC – 2°)	Regressão	602,0	2,0	301,0	272,2	0,00
	Resíduos	28,7	26,0	1,1		
	F. de ajuste	21,2	6,0	3,5	9,4	0,01
	Erro Puro	7,5	20,0	0,4		
	Total	630,7	28,0			
$R^2 = 0,95$ $F_{\text{tabelado } 2.26} = 3,37$						

Fonte: gerado e adaptado dos softwares *Protimiza Experimental Design* (autor).

Tabela A₆. ANOVA das variáveis dependentes do terceiro desenho experimental (membrana de 0,3 µm de diâmetro médio de poro com sistema de retrofluxo).

	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p - valor
Fluxo Permeado (DFC – 3°)	Regressão	13657,7	3.0	4552,6	29,3	0.00
	Resíduos	1396,6	9.0	155,2		
	F. de ajuste	1107,4	5.0	221,5	3,1	0.15
	Erro Puro	289,2	4.0	72,3		
	Total	15054,2	12.0			
$R^2 = 0,90$ $F_{\text{tabelado } 3,9} = 3,86$						
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{cal}	p - valor
Fouling Index (DFC – 3°)	Regressão	64,1	4.0	16.0	33,9	0.00
	Resíduos	3,8	8.0	0,5		
	F. de ajuste	3,5	4.0	0,9	13,3	0.01
	Erro Puro	0,3	4.0	0,1		
	Total	67,9	12.0			
$R^2 = 0,94$ $F_{\text{tabelado } 4,8} = 3,84$						

Fonte: gerado e adaptado dos softwares *Protimiza Experimental Design* (autor).

Tabela A7. Determinação das permeâncias hidráulicas (L^0_P - L^3_P), resistências (R_T , R_M , R_C , R_R e R_i) e *fouling index* (F.I) dos processos de microfiltração de água de coco em modo concentração.

MEMBRANA (0,3 μm)	L^0_P (10^{-8})	L^1_P (10^{-8})	L^2_P (10^{-8})	L^3_P (10^{-8})	F.I			
	($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	(%)			
	2,16	0,18	0,34	1,98	91,70			
	R_t (10^{12})	R_m (10^{11})	R_c (10^{12})	R_{fr} (10^{12})	R_{fi} (10^{12})	R_m / R_t	R_c / R_t	R_f / R_t
(m^{-1})	(m^{-1})	(m^{-1})	(m^{-1})	(m^{-1})	(%)	(%)	(%)	
	5,59	0,46	2,68	2,41	0,04	8,29	47,88	43,83
MEMBRANA (0,6 μm)	L^0_P (10^{-8})	L^1_P (10^{-8})	L^2_P (10^{-8})	L^3_P (10^{-8})	F.I			
	($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	(%)			
	2,75	0,26	0,36	2,56	90,60			
	R_t (10^{12})	R_m (10^{12})	R_c (10^{12})	R_{fr} (10^{12})	R_{fi} (10^{12})	R_m / R_t	R_c / R_t	R_f / R_t
(m^{-1})	(m^{-1})	(m^{-1})	(m^{-1})	(m^{-1})	(%)	(%)	(%)	
	3,86	0,36	1,11	2,37	0,03	9,38	28,65	62,02

* $R_F = (R_R + R_i)$

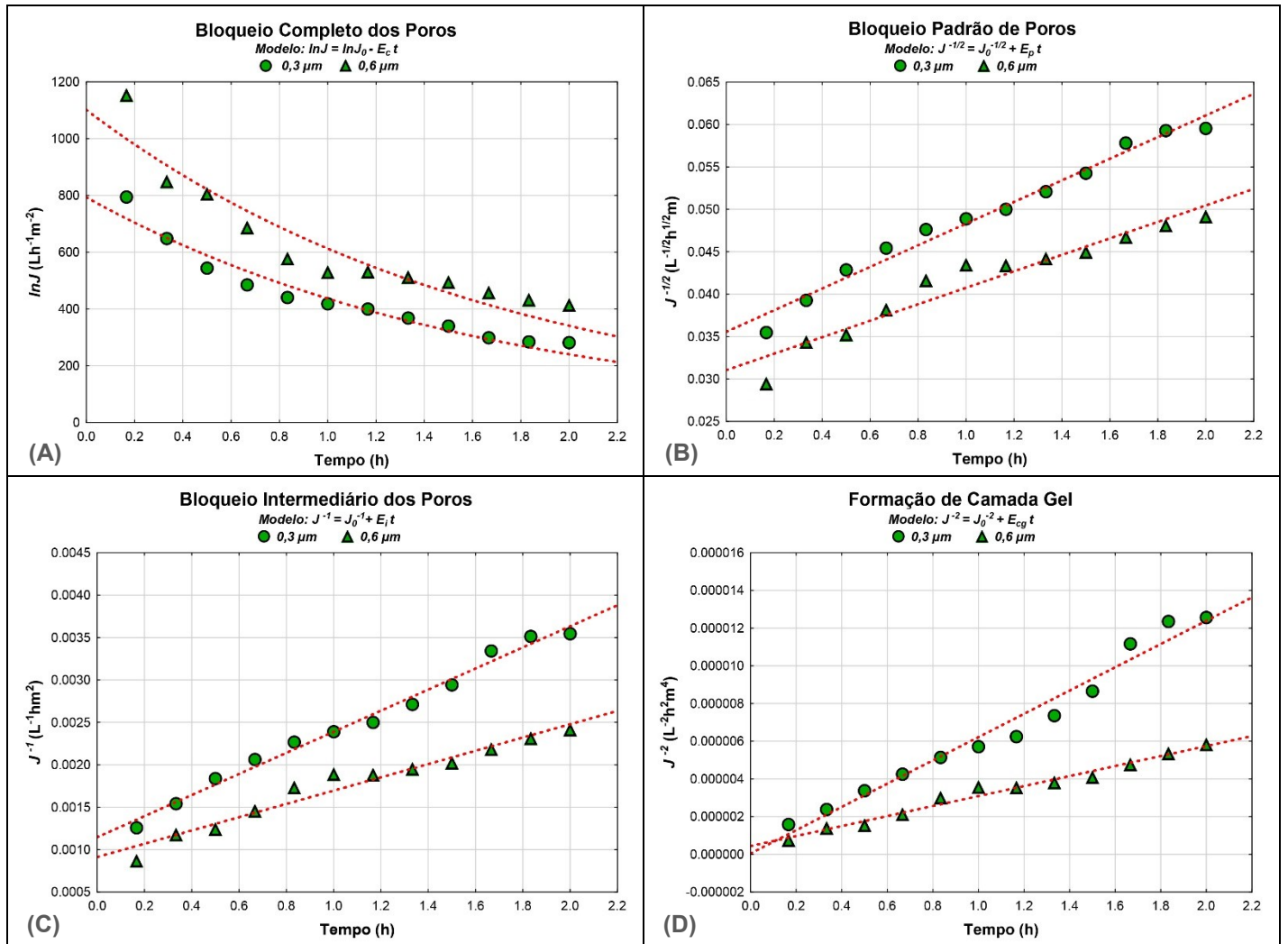
Fonte: gerado e adaptado dos softwares *Protimiza Experimental Design* (autor).

Tabela A8. Determinação das permeâncias hidráulicas (L^0_P - L^3_P), resistências (R_T , R_M , R_C , R_R e R_I) e *fouling index* (F.I) dos processos de microfiltração de água de coco em modo recirculação – membranas de SiC com diâmetro médio de poro de 0,3 μm (processo com e sem retrofluxo) e 0,6 μm e membranas de PP e Al_2O_3 com diâmetro médio de poro de 0,2 μm .

MEMBRANA (SiC – 0,3 μm)	L^0_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^1_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^2_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^3_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Fouling Index (%)			
	21,56	5,77	11,00	20,66	73,26			
	R_T (10^{11}) (m^{-1})	R_M (10^{11}) (m^{-1})	R_C (10^{11}) (m^{-1})	R_R (10^{11}) (m^{-1})	R_I (10^{11}) (m^{-1})	R_M / R_T (%)	R_C / R_T (%)	R_F / R_T (%)
	1,73	0,46	0,84	0,42	0,02	26,58	48,55	25,43
MEMBRANA (SiC – 0,6 μm)	L^0_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^1_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^2_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^3_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Fouling Index (%)			
	27,54	7,83	12,36	26,72	71,56			
	R_T (10^{11}) (m^{-1})	R_M (10^{11}) (m^{-1})	R_C (10^{11}) (m^{-1})	R_R (10^{11}) (m^{-1})	R_I (10^{11}) (m^{-1})	R_M / R_T (%)	R_C / R_T (%)	R_F / R_T (%)
	1,28	0,36	0,47	0,43	0,01	28,35	36,71	34,37
MEMBRANA (SiC – 0,3 μm) (RETROFLUXO)	L^0_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^1_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^2_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^3_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Fouling Index (%)			
	21,56	7,77	9,11	21,11	63,96			
	R_T (10^{11}) (m^{-1})	R_M (10^{11}) (m^{-1})	R_C (10^{11}) (m^{-1})	R_R (10^{11}) (m^{-1})	R_I (10^{11}) (m^{-1})	R_M / R_T (%)	R_C / R_T (%)	R_F / R_T (%)
	1,29	0,46	0,20	0,62	0,01	35,65	15,50	48,83
MEMBRANA (PP – 0,2 μm)	L^0_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^1_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^2_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^3_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Fouling Index (%)			
	1,4	0,31	0,38	1,28	77,85			
	R_T (10^{11}) (m^{-1})	R_M (10^{11}) (m^{-1})	R_C (10^{11}) (m^{-1})	R_R (10^{11}) (m^{-1})	R_I (10^{11}) (m^{-1})	R_M / R_T (%)	R_C / R_T (%)	R_F / R_T (%)
	3,22	0,71	0,59	1,91	0,06	22,04	18,44	57,45
MEMBRANA (Al_2O_3 – 0,2 μm)	L^0_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^1_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^2_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	L^3_P (10^{-9}) ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Fouling Index (%)			
	10,90	1,31	2,61	10,10	88,07			
	R_T (10^{11}) (m^{-1})	R_M (10^{11}) (m^{-1})	R_C (10^{11}) (m^{-1})	R_R (10^{11}) (m^{-1})	R_I (10^{11}) (m^{-1})	R_M / R_T (%)	R_C / R_T (%)	R_F / R_T (%)
	7,60	0,91	3,80	2,80	0,07	11,97	50,00	37,76

* $R_F = (R_R + R_I)$
Fonte: Autor.

Figura A1. Desenvolvimento dos mecanismos de incrustação de acordo com os modelos de Hermia nas membranas de 0,3 μm e 0,6 μm .



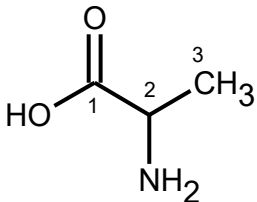
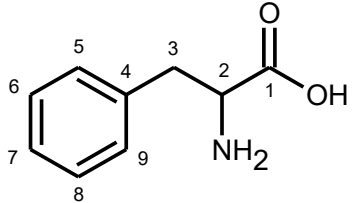
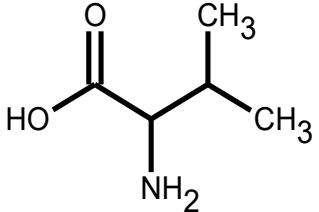
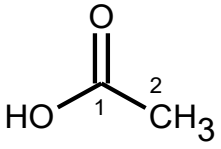
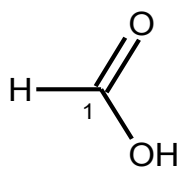
* Fonte: gerado e adaptado do software *STATÍSTICA 14* (autor).

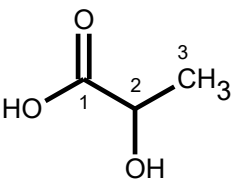
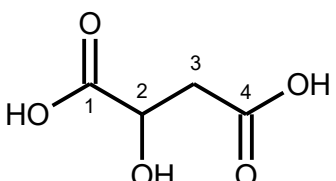
Tabela A₉. Identificação dos compostos secundários da água de coco verde (*Cocos nucifera* L.) integral e nas frações do processo de microfiltração (clarificado e retido) em todas as membranas estudadas (SiC, PP, Al₂O₃).

Pico	Rt (minuto)	[M-H] ⁻ (observado)	[M-H] ⁻ (calculado)	Ions (MS/MS)	Fórmula empírica	ppm (erro)	Nome	Referências
1	1,86	133,0132	133,0137	-	C ₄ H ₅ O ₅	-3,8	<i>Malic acid</i>	CHEN et al., 2018
2	4,37	1100,3918	1100,3894	968, 836	C ₄₃ H ₆₆ N ₅ O ₂₈	2,8	<i>14-O-{{3-O-[[β-D-galactopyranosyl-(1 → 2)-α-D-galactopyranosyl-(1 → 3)-α-L-arabinofuranosyl]-4-O-(α-L-arabinofuranosyl)-β-D-galactopyranosyl}}-trans-zeatin riboside</i>	CUNHA et al., 2020; KOBAYASHI et al., 1995
3	4,87	355,1035	355,1029	193, 134	C ₁₆ H ₁₉ O ₉	1.7	<i>Ferulic acid hexoside isomer</i>	NCUBE et al., 2014
4	5,36	357,1183	357,1186	195, 125	C ₁₆ H ₂₁ O ₉	-0.8	<i>Sweroside</i>	KUCHARSKA; FECKA, 2016
5	5,46	577,1323	577,1346	407, 289	C ₃₀ H ₂₅ O ₁₂	-4,0	<i>Procyanidin B dimer</i>	CUNHA et al., 2020; HANHINEVA et al., 2008
6	6,16	335,0775	335,0767	179, 161, 135	C ₁₆ H ₁₅ O ₈	2,4	<i>Caffeoylshikimic acid isomer</i>	CUNHA et al., 2020; KANG et al., 2016
7	6,80	335,0766	335,0767	179, 161, 135	C ₁₆ H ₁₅ O ₈	-0,3	<i>Caffeoylshikimic acid isomer</i>	CUNHA et al., 2020; KANG et al., 2016

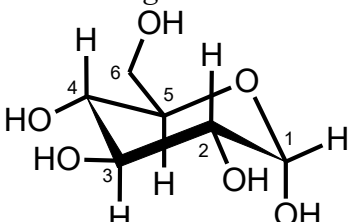
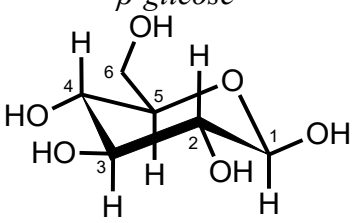
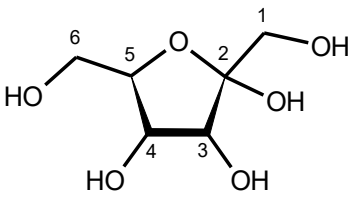
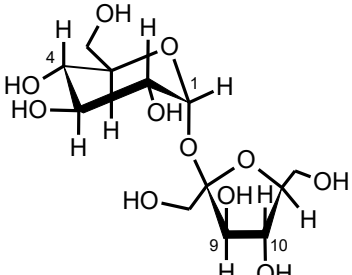
* Fonte: Autor

Tabela A₁₀. Compostos orgânicos identificados na água de coco antes e depois dos processos de clarificação.

Componente / Estrutura	δ ¹ H (multip. *, J in Hz)	δ ¹³ C	Ref. ¹ H	Ref. ¹³ C
AMINOÁCIDOS				
<p><i>Alanina</i></p> 	3 – 1.45 (<i>d</i> 7.2) 2 – 3.89 (<i>o</i>)	17.9 53.1	1.52 (<i>d</i> 7.30) 3.90 (<i>q</i> 7.30)	19.1 53.4
<p><i>Fenilalanina</i></p> 	5.9 – 7.42 (<i>m</i>) 6.8 – 7.48 (<i>m</i>) 7 – 7.45 (<i>m</i>)	132.5 132.4 130.8	7.32 (<i>d</i> 6.98) 7.42 (<i>m</i>) 7.37 (<i>m</i>)	132.1 131.8 130.4
<p><i>Valina</i></p> 	2 – no 3 – 2.29 (<i>o</i>) 4 – 0.98 (<i>d</i> 7.2) 5 – 1.01 (<i>d</i> 7.2)	no 32.0 19.6 20.8	3.82 (<i>d</i> 4.4) 2.33 (<i>m</i>) 1.02 (<i>d</i> 7.1) 1.06 (<i>d</i> 7.1)	n 32.0 19.1 20.9
ÁCIDOS ORGÂNICOS				
<p><i>Acético</i></p> 	1 – no 2 – 1.98 (<i>s</i>)	176.9 22.4	no 2.08 (<i>s</i>)	184.1 26.0
<p><i>Fórmico</i></p> 	1 – 8.46 (<i>s</i>)	no	8.40 (<i>s</i>)	172.4

<p><i>Lático</i></p> 	<p>3 – 1.32 (<i>d</i> 7.40) 2 – 4.40 (<i>o</i>)</p>	<p>22.4 69.6</p>	<p>1.37 (<i>d</i> 7.20) 4.42 (<i>q</i> 7.20)</p>	<p>22.9 71.4</p>
<p><i>Málico</i></p> 	<p>2 – 4.35 (<i>o</i>) 3 – 2.58; 2.73 (<i>m</i>)</p>	<p>69.3 40.3</p>	<p>4.29 (<i>dd</i> 10.10, 2.90) 2.34; 2.65 (<i>dd</i> 15.40, 10.10)</p>	<p>73.2 45.5</p>

CARBOIDRATOS

<p><i>α-glicose</i></p> 	<p>1 – 5.20 (<i>d</i> 4.08) 2 – 3.47 (<i>m</i>) 3 – 3.77 (<i>m</i>) 4 – 3.56 (<i>m</i>) 5 – 3.72 (<i>m</i>) 6 – 3.85 (<i>m</i>)</p>	<p>95.6 72.3 75.6 74.0 63.9 75.5</p>	<p>5.25 (<i>d</i> 3.80) 3.89-3.36 (<i>o</i>) n n n n</p>	<p>95.4 72.2 76.0 72.8 64.2 74.5</p>
<p><i>β-glicose</i></p> 	<p>1 – 4.61 (<i>d</i> 7.80) 2 – 3.26 (<i>m</i>) 3 – 3.75 (<i>m</i>) 4 – 3.48 (<i>m</i>) 5 – 3.41 (<i>m</i>) 6 – 3.90 (<i>m</i>)</p>	<p>99.3 77.5 63.6 78.8 72.2 63.7</p>	<p>4.66 (<i>d</i> 8.10) 3.25 (<i>t</i> 8.40) n n n n</p>	<p>99.2 77.6 56.1 79.0 72.8 63.1</p>
<p><i>Frutose</i></p> 	<p>1 – <i>o</i> 2 – <i>no</i> 3 – 4.09 (<i>dd</i> 3.55) 4 – 4.09 (<i>d</i> 3.55) 5 – 3.82 (<i>o</i>) 6 – 4.02 (<i>o</i>)</p>	<p><i>o</i> 107.4 77.5 78.5 83.8 66.5</p>	<p>3.58 (<i>m</i>) <i>no</i> 4.11 (<i>m</i>) 4.11 (<i>m</i>) 3.82 (<i>m</i>) 4.01 (<i>m</i>)</p>	<p>65.6 104.2 78.2 77.4 83.6 66.1</p>
<p><i>Sacarose</i></p> 	<p>1 – 5.39 (<i>d</i> 3.7) 9 – 4.20 (<i>d</i>)</p>	<p>93.8 79.4</p>	<p>5.44 (<i>d</i> 3.8) 4.24 (<i>d</i> 9.0)</p>	<p>94.7 76.6</p>

OUTROS COMPONENTES

<p style="text-align: center;"><i>Etanol</i></p> <p style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$</p>	<p>1 – 3.65 (o) 2 – 1.18 (t 7.20)</p>	<p>54.5 21.2</p>	<p>3.64 (q 7.08) 1.17 (t 7.08)</p>	<p>60.3 19.6</p>
---	---	----------------------	--	----------------------

Fonte: Autor

Tabela A₁₁. Análise de variância dos metabólitos secundários para as frações (clarificado e retido) dos processos com membranas de SiC, com polipropileno e membranas de alumina.

Metabólitos	Integral	CI 0,3	Ret 0,3	CI 0,6	Ret 0,6	CI 0,3.R	Ret 0,3.R	CI.PP	Ret.PP	CI.Alu	Ret.Alu
Ac. Málico (Área - μV)	1852016 $\pm 5775,7^a$	1375638 $\pm 6703,5^b$	452883 $\pm 8272,6^f$	1237324 $\pm 11604,0^c$	424009 $\pm 22980,1^f$	1005685 $\pm 7441,1^d$	107901 $\pm 1748,0^i$	887394 $\pm 6313,1^e$	288301 $\pm 33178,4^h$	927283 $\pm 8445,4^e$	345830 $\pm 13446,6^g$
Trans - Zeatina (Área - μV)	7697,333 $\pm 68,625^a$	4363,000 $\pm 107,513^b$	1436,000 $\pm 26,211^e$	3750,000 $\pm 106,108^c$	589,333 $\pm 12,897^f$	1690,000 $\pm 35,791^d$	155,000 $\pm 4,000^g$	103,000 $\pm 1,732^g$	43,667 $\pm 3,055^g$	1297,000 $\pm 45,033^e$	728,333 $\pm 10,263^f$
Ácido Ferúlico (Área - μV)	17528,00 $\pm 352,885^a$	11757,00 $\pm 143,844^b$	3620,67 $\pm 136,606^g$	10762,00 $\pm 468,388^c$	2969,00 $\pm 20,000^h$	7758,00 $\pm 85,539^d$	1042,00 $\pm 10,536^j$	6200,00 $\pm 79,505^f$	2056,00 $\pm 28,160^i$	7026,00 $\pm 99,454^e$	2357,33 $\pm 31,086^i$
Sweroside (Área - μV)	23661,33 $\pm 375,283^a$	16535,00 $\pm 265,840^b$	5482,00 $\pm 99,519^f$	14159,00 $\pm 855,402^c$	5128,67 $\pm 23,714^f$	11295,00 $\pm 112,929^d$	1647,00 $\pm 26,058^h$	8843,00 $\pm 67,772^e$	3060,00 $\pm 7,550^g$	10678,00 $\pm 114,328^d$	3852,00 $\pm 46,605^g$
Procyanidina D. (Área - μV)	2757,333 $\pm 24,1109^a$	973,000 $\pm 25,5147^b$	118,000 $\pm 4,0000^e$	712,000 $\pm 4,5826^c$	45,000 $\pm 1,0000^f$	183,667 $\pm 20,5264^d$	14,333 $\pm 0,5774^f$	133,000 $\pm 10,5357^e$	15,333 $\pm 0,5774^f$	171,000 $\pm 6,0000^d$	22,333 $\pm 0,5774^f$
Ac. Dactilífrico_1 (Área - μV)	9782,667 $\pm 454,354^a$	3499,000 $\pm 125,654^b$	0,000 $\pm 0,000^d$	1916,000 $\pm 44,933^c$	0,000 $\pm 0,000^d$	0,000 $\pm 0,000^d$	294,667 $\pm 18,502^d$	1640,000 $\pm 61,506^c$	191,667 $\pm 2,887^d$	0,000 $\pm 0,000^d$	0,000 $\pm 0,000^d$
Ac. Dactilífrico_2 (Área - μV)	29588,00 $\pm 126,301^a$	9753,33 $\pm 59,551^b$	0,00 $\pm 0,000^g$	3427,00 $\pm 59,271^d$	0,00 $\pm 0,000^g$	0,00 $\pm 0,000^g$	1163,67 $\pm 34,020^e$	7681,00 $\pm 341,319^c$	749,67 $\pm 10,408^f$	0,00 $\pm 0,000^g$	0,00 $\pm 0,000^g$

* Letras diferentes entre as linhas representam diferença significativa a um nível de significância de 5,0 %.

** **CI 0,3 e Ret 0,3:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,3 μm , respectivamente; **CI 0,3.R e Ret 0,3.R:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,3 μm com sistema de retrofluxo, respectivamente; **CI 0,6 e Ret 0,6:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,6 μm , respectivamente; **CI.PP e Ret.PP:** clarificado e retido da membrana de PP de diâmetro de poro de 0,2 μm , respectivamente; **CI.Alu e Ret.Alu:** clarificado e retido da membrana de alumina de diâmetro de poro de 0,2 μm , respectivamente.

Fonte: Autor.

Tabela A12. Análise de variância dos metabólitos primários para as frações (clarificado e retido) dos processos com membranas de SiC, com polipropileno e membranas de alumina.

Metabólitos	Integral	CI 0,3	Ret 0,3	CI 0,6	Ret 0,6	CI 0,3.R	Ret 0,3.R	CI.PP	Ret.PP	CI.Alu	Ret.Alu
Glicose (g/L)	12,625 ±0,070 ^a	11,833 ±0,027 ^{de}	12,083 ±0,017 ^c	11,690 ±0,051 ^e	12,504 ±0,016 ^a	11,486 ±0,093 ^f	11,732 ±0,051 ^e	10,698 ±0,011 ^g	10,445 ±0,039 ^h	11,909 ±0,011 ^d	12,266 ±0,096 ^b
Frutose (g/L)	4,696 ±0,085 ^a	4,296 ±0,107 ^{cd}	4,368 ±0,047 ^{bcd}	4,227 ±0,022 ^d	4,554 ±0,079 ^{ab}	4,208 ±0,071 ^d	4,298 ±0,063 ^{cd}	3,871 ±0,077 ^e	3,886 ±0,016 ^e	4,360 ±0,069 ^{bcd}	4,462 ±0,124 ^{bc}
Sacarose (g/L)	0,361 ±0,011 ^a	0,282 ±0,020 ^b	0,238 ±0,006 ^{bcd}	0,267 ±0,012 ^b	0,259 ±0,020 ^b	0,255 ±0,011 ^{bc}	0,277 ±0,024 ^b	0,204 ±0,003 ^d	0,211 ±0,010 ^{cd}	0,261 ±0,004 ^b	0,246 ±0,029 ^{bcd}
Ácido Málico (g/L)	0,557 ±0,008 ^{ab}	0,515 ±0,006 ^c	0,545 ±0,010 ^b	0,514 ±0,016 ^c	0,552 ±0,007 ^{ab}	0,513 ±0,011 ^c	0,506 ±0,006 ^c	0,472 ±0,002 ^d	0,457 ±0,006 ^d	0,510 ±0,000 ^c	0,571 ±0,010 ^a
Ácido Fórmico (g/L)	0,059 ±0,001 ^b	0,058 ±0,001 ^{bc}	0,057 ±0,000 ^{bc}	0,057 ±0,001 ^{bc}	0,062 ±0,001 ^a	0,058 ±0,000 ^{bc}	0,058 ±0,000 ^{bc}	0,058 ±0,001 ^{bc}	0,056 ±0,001 ^c	0,058 ±0,001 ^{bc}	0,059 ±0,002 ^{bc}
Alanina (g/L)	0,013 ±0,000 ^a	0,011 ±0,000 ^{bcd}	0,011 ±0,000 ^{bcd}	0,009 ±0,001 ^{cd}	0,011 ±0,000 ^{ab}	0,011 ±0,001 ^{abc}	0,009 ±0,001 ^{cd}	0,009 ±0,000 ^{bcd}	0,008 ±0,001 ^d	0,011 ±0,000 ^{bcd}	0,011 ±0,002 ^{bcd}
Valina (g/L)	0,006 ±0,000 ^a	0,005 ±0,000 ^{abc}	0,006 ±0,001 ^a	0,004 ±0,000 ^{cd}	0,006 ±0,001 ^a	0,004 ±0,000 ^{bcd}	0,004 ±0,001 ^{cd}	0,005 ±0,000 ^{abc}	0,003 ±0,001 ^d	0,004 ±0,000 ^{cd}	0,006 ±0,001 ^{ab}
Etanol (g/L)	0,108 ±0,001 ^a	0,098 ±0,001 ^c	0,094 ±0,001 ^{ef}	0,092 ±0,000 ^{fg}	0,105 ±0,000 ^b	0,096 ±0,001 ^d	0,091 ±0,001 ^g	0,099 ±0,000 ^c	0,095 ±0,000 ^{de}	0,096 ±0,001 ^d	0,080 ±0,001 ^h

* Letras diferentes entre as linhas representam diferença significativa a um nível de significância de 5,0 %.

** **CI 0,3 e Ret 0,3:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,3 µm, respectivamente; **CI 0,3.R e Ret 0,3.R:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,3 µm com sistema de retrofluxo, respectivamente; **CI 0,6 e Ret 0,6:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,6 µm, respectivamente; **CI.PP e Ret.PP:** clarificado e retido da membrana de PP de diâmetro de poro de 0,2 µm, respectivamente; **CI.Alu e Ret.Alu:** clarificado e retido da membrana de alumina de diâmetro de poro de 0,2 µm, respectivamente.

Fonte: Autor.

Tabela A₁₃. Análise de variância dos minerais para as frações (clarificado e retido) dos processos com membranas de SiC, com polipropileno e membranas de alumina.

Mineral	Integral	CI 0,3	Ret 0,3	CI 0,6	Ret 0,6	CI 0,3.R	Ret 0,3.R	CI.PP	Ret.PP	CI.Alu	Ret.Alu
Potássio (mg/L)	1835,667 ±11,719 ^a	1776,333 ±11,060 ^a	1839,000 ±18,248 ^a	1743,667 ±27,025 ^a	1862,667 ±18,556 ^a	1766,667 ±4,041 ^a	1618,000 ±15,133 ^a	1782,333 ±5,033 ^a	1258,963 ±1088,664 ^a	1800,667 ±13,868 ^a	1844,667 ±22,301 ^a
Cálcio (mg/L)	195,333 ±1,155 ^{bc}	189,333 ±1,155 ^{abcd}	189,000 ±2,646 ^{abcd}	186,333 ±1,528 ^{bcd}	196,667 ±3,786 ^a	184,000 ±1,000 ^{abc}	179,333 ±3,215 ^{abc}	193,000 ±4,000 ^{abcd}	192,333 ±9,074 ^{abc}	188,667 ±0,577 ^{cd}	191,333 ±0,577 ^d
Magnésio (mg/L)	100,667 ±0,577 ^{ab}	97,667 ±0,577 ^{ab}	98,000 ±0,000 ^c	96,000 ±0,000 ^{bc}	100,667 ±2,082 ^{ab}	95,667 ±0,577 ^{ab}	91,000 ±0,000 ^a	97,333 ±0,577 ^{ab}	102,000 ±1,732 ^a	98,000 ±0,000 ^{bc}	103,000 ±6,083 ^c
Sódio (mg/L)	88,667 ±0,577 ^a	79,667 ±0,577 ^{de}	71,333 ±1,155 ^f	82,333 ±0,577 ^{cd}	80,333 ±1,528 ^{de}	77,333 ±0,577 ^{ab}	67,333 ±0,577 ^{bc}	87,333 ±1,528 ^a	84,667 ±2,517 ^a	77,333 ±1,528 ^e	78,000 ±1,000 ^g
Fósforo (mg/L)	47,000 ±0,000 ^{ab}	44,333 ±0,577 ^{cd}	45,667 ±0,577 ^{bc}	43,667 ±0,577 ^d	47,000 ±1,000 ^{ab}	43,667 ±0,577 ^{cd}	40,333 ±0,577 ^a	44,333 ±0,577 ^{cd}	48,333 ±0,577 ^{ab}	44,333 ±0,577 ^d	46,667 ±0,577 ^e
Manganês (mg/L)	3,667 ±0,058 ^a	3,467 ±0,058 ^{bc}	3,567 ±0,058 ^{abc}	3,433 ±0,058 ^c	3,500 ±0,000 ^{abc}	3,433 ±0,058 ^{abc}	3,100 ±0,000 ^{ab}	3,500 ±0,000 ^d	3,633 ±0,153 ^{ab}	3,100 ±0,000 ^c	3,633 ±0,058 ^d

* Letras diferentes entre as linhas representam diferença significativa a um nível de significância de 5,0 %.

** **CI 0,3 e Ret 0,3:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,3 µm, respectivamente; **CI 0,3.R e Ret 0,3.R:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,3 µm com sistema de retrofluxo, respectivamente; **CI 0,6 e Ret 0,6:** clarificado e retido da membrana de SiC de diâmetro de poro de 0,6 µm, respectivamente; **CI.PP e Ret.PP:** clarificado e retido da membrana de PP de diâmetro de poro de 0,2 µm, respectivamente; **CI.Alu e Ret.Alu:** clarificado e retido da membrana de alumina de diâmetro de poro de 0,2 µm, respectivamente.

Fonte: Autor.