



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

**EFEITOS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA  
MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE MAÇÃ**

**BRUNA KASTER**

Florianópolis, outubro de 2009.



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

**EFEITOS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA  
MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE MAÇÃ**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos.

**BRUNA KASTER**

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Florianópolis, outubro de 2009



**EFEITOS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA  
MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE MAÇÃ**

**Bruna Kaster**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus  
Orientador

Profa. Dra. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus - UFSC

Prof. Dr. José Miguel Müller - UFSC

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle - FURB

Florianópolis, outubro de 2009



*Dedico esta conquista aos meus queridos  
pais, **Bruno e Leda**, por todo o amor.*





## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me conceder uma vida tão repleta de bênçãos e realizações.

Aos meus pais, que dedicaram boa parte de sua vida à minha educação, e mais uma vez, me proporcionando esta oportunidade. Por estarem sempre presentes, mesmo estando longe. Por sempre me incentivarem e por todo o carinho e amor que me dedicam. Vocês são tudo na minha vida, os melhores exemplos de honestidade, coragem, força de vontade e companheirismo que eu poderia ter. Amo vocês muito além do que possam imaginar! Vocês são os melhores... Obrigada por tudo!

Ao meu querido irmão, por sempre torcer por mim, pelo carinho, pelas conversas e conselhos frequentes e pela ajuda para fazer as fotografias do equipamento.

Ao Cristiano, que foi essencial para a conclusão deste trabalho. Obrigada pelo amor, compreensão, incentivo e paciência.

Ao meu orientador, Professor José Carlos Cunha Petrus, pelo apoio, pelos ensinamentos, pela paciência e compreensão no decorrer deste trabalho.

As minhas queridas amigas de sempre, Bruna Klein e Franciele Lamaison, pelas horas de conversas, por todas as risadas, pela ajuda nos momentos difíceis e por todo incentivo dado à este trabalho. Obrigada pela companhia nesses dois anos, vocês estão no meu coração. Vocês são as melhores amigas que alguém poderia ter!

A indústria YAKULT, na pessoa do Engenheiro Ângelo Miguel Barbosa, pelo fornecimento do suco e das enzimas utilizadas na pesquisa e pela ajuda e conhecimentos transmitidos.

As amigas Kátia e Jana, pela ajuda e pelo incentivo, pelas conversas e pelas tantas risadas.

A Professora Luciane Maria Colla, da Universidade de Passo Fundo, pela atenção, sugestões e pela disposição em ajudar.

## RESUMO

A preocupação dos consumidores com uma alimentação saudável tem levado a indústria de alimentos a desenvolver e aprimorar produtos nutritivos, sem conservantes químicos e com atributos sensoriais que sejam agradáveis aos consumidores. Uma das opções existentes no mercado são os sucos de frutas, por serem ricos em vitaminas, sais minerais, açúcares e substâncias antioxidantes. Os métodos tradicionais de produção de suco de frutas envolvem muitas operações em batelada, que são dispendiosas e consomem muito tempo. Além disto, muitas delas submetem o suco a temperaturas elevadas, o que pode acarretar a perda de algumas substâncias responsáveis pelo aroma e sabor das frutas. Como alternativa aos métodos tradicionais, os processos de separação por membranas (PSM), como a microfiltração e a ultrafiltração, têm sido estudados para a clarificação de suco de frutas. Neste trabalho, suco de maçã foi clarificado através de microfiltração, utilizando-se membrana orgânica de polietersulfona na configuração fibra-oca, com ponto de corte de 0,4  $\mu\text{m}$ . Foram investigados os efeitos das variáveis pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial no fluxo permeado e nas características físico-químicas do suco. Da microfiltração do suco de maçã, resultou um permeado com teor de sólidos solúveis em torno de 16,6 °Brix, pH 3,76 e acidez titulável de 0,36 g/100 mL. O pH e a acidez total do suco clarificado sofreram pouca variação em relação ao suco antes do processamento. Em relação ao teor de sólidos solúveis, houve uma redução de aproximadamente 22% no suco clarificado, enquanto a cor e a turbidez foram reduzidas em 65% e 74%, respectivamente. A partir do planejamento experimental, observaram-se os maiores fluxos permeados à pressão transmembrana de 1,5 bar, temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,0 m/s. Das condições operacionais utilizadas, verificou-se que a pressão transmembrana foi aquela que mais influenciou no fluxo permeado. A cor e a turbidez do suco permeado foram influenciadas pela velocidade tangencial, enquanto a temperatura alterou o teor de sólidos solúveis. Quanto maior a temperatura, maior o teor de sólidos solúveis observados no permeado. Por outro lado, um aumento na pressão transmembrana influenciou negativamente no teor de sólidos solúveis do suco clarificado. O tratamento enzimático contribuiu positivamente para o fluxo permeado, que aumentou 27,2% em relação ao fluxo de suco de maçã não tratado com enzimas. Verificou-se ainda

que, em pressões maiores, ocorreu maior colmatagem da membrana. Um aumento da pressão de 0,5 bar para 2,5 bar resultou num aumento de 21% no índice de colmatagem. O procedimento de limpeza da membrana que se mostrou mais eficaz foi quando se utilizou solução de NaOH a 1%, e NaClO a 100 ppm. Finalmente, verificou-se que o processo de clarificação do suco de maçã através da microfiltração, nas condições utilizadas, mostrou-se eficiente. Houve redução da cor e da turbidez do suco a partir da redução dos sólidos suspensos, preservando-se as principais características físico-químicas que conferem qualidade ao suco, como o brix e a acidez.

Palavras-chave: membrana, microfiltração, clarificação, suco de maçã.

# EFFECTS OF OPERATING CONDITIONS ON THE MICROFILTRATION OF APPLE JUICE

## ABSTRACT

Consumer concern with healthy eating has led the food industry to develop and improve nutritious products, without chemical preservatives and with sensorial attributes which are pleasing to consumers. One option available on the market is fruit juices, since they are rich in vitamins, minerals, sugars and antioxidant substances. Traditional methods for the production of fruit juices involve several batch operations, which are expensive and time consuming. Also, many of them submit the juice to high temperatures, which can result in the loss of some substances responsible for the fruit aroma and flavor. As an alternative to traditional methods, membrane separation processes (MSP), such as microfiltration and ultrafiltration, for the clarification of fruit juices have been studied

In this study, apple juice was clarified through microfiltration, using an organic polyethersulphone membrane with a cut-off point of 0.4  $\mu\text{m}$ , in a hollow-fiber configuration. The effects of the variables transmembrane pressure, temperature and tangential velocity on the permeate flux and on the physico-chemical characteristics of the juice were determined. The microfiltration of the apple juice resulted in a permeate with a soluble solids content of around 16.6 °Brix, pH 3.76 and average titratable acidity of 0.36 g/100 mL. The pH and total acidity of the clarified juice underwent little variation in relation to the whole juice. There was a reduction of approximately 22% for the clarified juice in relation to the soluble solids content, while the color and turbidity were reduced by 65% and 74%, respectively. From the experimental design, the highest permeate fluxes were observed at a transmembrane pressure of 1.5 bar, temperature of 30°C and tangential velocity of 1.0 m/s. Of the operating conditions used, it was verified that the transmembrane pressure had the greatest influence on the permeate flux. The color and turbidity of the juice permeate were influenced by the tangential velocity, while the temperature influenced the soluble solids content. The higher the temperature the greater the soluble solids content observed in the permeate. On the other hand, an increase in the transmembrane pressure negatively influenced the soluble solids content of the clarified juice. The enzymatic treatment

contributed positively to the permeate flux which increased by 27.2% in relation to the flux of the apple juice not treated with enzymes. It was also verified that at higher pressures, greater clogging of the membrane occurred. An increase in the pressure from 0.5 bar to 2.5 bar resulted in a 21% increase in the clogging index. The most efficient procedure for the membrane cleaning was found to be when a solution of 1% NaOH and 100 ppm NaClO was used. Finally, it was verified that the apple juice clarification process through microfiltration under the conditions used was efficient. There was a reduction mainly in the turbidity, and also in the color, of the juice due to a reduction in the suspended solids, preserving the physico-chemical characteristics which confer quality to the juice, such as °Brix and acidity.

Keywords: membrane, microfiltration, clarification, apple juice.

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
2.1 Objetivo Geral.....	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
3.1 Maçã.....	25
3.2 Suco de maçã .....	25
3.3 Aplicação de enzimas na clarificação de suco de frutas .....	27
3.4 Processos de separação com membranas .....	29
3.4.1 Filtração convencional e filtração tangencial .....	30
3.4.2 Tipos de processos.....	31
3.4.2.1 Microfiltração (MF) .....	32
3.4.2.2 Ultrafiltração (UF).....	33
3.4.2.3 Nanofiltração (NF) .....	33
3.4.2.4 Osmose Inversa (OI) .....	34
3.4.3 Parâmetros de controle do processo .....	34
3.4.3.1 Fluxo Permeado (J) .....	34
3.4.3.2 Pressão transmembrana (PT).....	34
3.4.4 Fenômenos que limitam o fluxo permeado.....	35
3.4.5 Comportamento do fluxo permeado .....	37
3.4.6 Parâmetros operacionais que influenciam o fluxo permeado .....	38
3.4.7 Aplicação da tecnologia de membranas na clarificação de sucos de fruta.....	39

<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
4.1 Matéria-Prima.....	41
4.1.1 Suco de maçã.....	41
4.1.2 Tratamento Enzimático .....	41
4.2 Unidade piloto de microfiltração e condições de operação .....	42
4.2.1 Procedimento de limpeza das membranas.....	43
4.3 Planejamento Experimental .....	44
4.4 Análises Físico-Químicas .....	45
4.5 Análise de fluxo permeado .....	45
4.6 Coeficiente de colmatagem.....	46
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>47</b>
5.1 Planejamento experimental.....	47
5.1.1 Efeito das variáveis pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial no fluxo permeado .....	47
5.1.2 Efeito das variáveis nas características físico-químicas do suco permeado.....	51
5.2 Análises físico-químicas do suco permeado x suco natural.....	60
5.3 Fluxo permeado em função do tempo de processamento .....	64
5.4 Influência do tratamento enzimático na microfiltração de suco de maçã .....	65
5.5 Efeito da velocidade tangencial no fluxo permeado .....	67
5.6 Efeito da temperatura no fluxo permeado.....	69
5.7 Efeito da pressão transmembrana no fluxo permeado .....	70
5.8 Coeficiente de colmatagem da membrana .....	71
5.9 Limpeza da membrana.....	73
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processamento industrial de suco de maçã ...	26
Figura 2. Feixe de membranas de fibra oca (a) e corte de uma membrana de fibra oca (b) (PAM Membranas Seletivas, 2008) .....	30
Figura 3. Filtração tangencial e filtração convencional (perpendicular ou estática) .....	31
Figura 4. Principais processos de separação com membranas e espécies retidas e permeadas .....	32
Figura 5. Esquema simplificado mostrando as resistências que se estabelecem durante a filtração com membranas .....	35
Figura 6. Comportamento do fluxo permeado como uma função do tempo .....	37
Figura 7. Fotografia da unidade piloto de microfiltração utilizada nos experimentos .....	42
Figura 8. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos de cada variável sobre o fluxo permeado na microfiltração de suco de maçã....	50
Figura 9. Gráfico de Pareto com os valores de efeitos das variáveis sobre a cor do suco de maçã.....	53
Figura 10. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos das variáveis sobre a turbidez do suco de maçã.....	54
Figura 11. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos das variáveis sobre o teor de sólidos solúveis do suco de maçã .....	56
Figura 12. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos das variáveis sobre a acidez do suco de maçã.....	57
Figura 13. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos das variáveis sobre o pH do suco de maçã.....	59
Figura 14. Fotografia do suco natural maçã (a) e do suco de maçã clarificado à 1,5 bar, 1,0 m/s e 30°C (b).....	63

Figura 15. Comportamento do fluxo permeado de suco de maçã em função do tempo de microfiltração conduzido à pressão transmembrana de 1,5 bar, temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,0 m/s.....	64
Figura 16. Comportamento do fluxo permeado em função do tempo de processo durante a microfiltração de suco de maçã com e sem pré-tratamento enzimático, conduzida à pressão transmembrana de 2 bar, temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,4 m/s.....	66
Figura 17. Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã em função da velocidade tangencial – pressão transmembrana de 1,5 bar e temperatura de 30°C.....	68
Figura 18. Comportamento do fluxo permeado de suco de maçã em função da temperatura sob condições de pressão transmembrana de 1,5 bar e velocidade tangencial de 1,0 m/s.....	69
Figura 19. Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã em função da pressão transmembrana no processamento conduzido à 30°C e velocidade tangencial de 1 m/s.....	70
Figura 20. Coeficiente de colmatagem da membrana de microfiltração em função da pressão transmembrana durante a microfiltração do suco de maçã à 25°C e velocidade tangencial de 1,0 m/s.....	72
Figura 21. Fluxo de água destilada após a limpeza da membrana para cada ciclo de limpeza realizado à 25°C e velocidade tangencial de 1 m/s.....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento Experimental, com valores reais e codificados para pressão transmembrana (X1), velocidade tangencial (X2) e temperatura (X3).....	44
Tabela 2. Valores das variáveis independentes (pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura) e dependentes (fluxo permeado).....	47
Tabela 3. Análise de variância para a resposta fluxo permeado em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura.....	49
Tabela 4. Valores das variáveis independentes (reais e codificados – pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura) e dependentes (cor, turbidez, sólidos solúveis, acidez e pH). .....	51
Tabela 5. Análise de variância para a resposta cor em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura. ....	52
Tabela 6. Análise de variância para a resposta turbidez em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura. ....	53
Tabela 7. Análise de variância para a resposta sólidos solúveis em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura.....	55
Tabela 8. Análise de variância para a resposta acidez em função da pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura.....	57
Tabela 9. Análise de variância para a resposta pH em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura. ....	58
Tabela 10. Análises físico-químicas do suco de maçã integral e do suco de maçã clarificado .....	60



# 1 INTRODUÇÃO

A cultura da maçã é uma atividade econômica importante na Região Sul do País, contribuindo com aproximadamente 1,5% da produção mundial (ABPM, 2008). Em 2006, a produção nacional totalizou 863.019 toneladas da fruta, sendo que o Estado de Santa Catarina produziu 496.665 toneladas, ou 57,5% do total nacional. O Rio Grande do Sul, com uma produção de 328.091 toneladas, foi responsável por 38,0% do total (IBGE, 2007).

As frutas rejeitadas ou provenientes de descarte podem chegar a representar 30% da produção total, apresentando características que as tornam sem valor comercial. Estima-se que cerca de 2/3 dos frutos rejeitados ainda são adequados para o processamento de sucos, polpas e geléias (WOSIACKI e NOGUEIRA, 2005).

A preocupação dos consumidores com uma alimentação saudável, em virtude do ritmo de vida intenso e conseqüente redução no tempo dispensado às refeições, têm levado a indústria de alimentos a desenvolver e aprimorar produtos nutritivos, sem conservantes químicos e com atributos sensoriais que sejam agradáveis aos consumidores. Uma opção existente no mercado são os sucos de frutas, por serem ricos em vitaminas, sais minerais, açúcares e substâncias antioxidantes. Porém, alguns processos de conservação destes sucos podem reduzir substancialmente algumas das características originais das frutas.

Os sucos de frutas são produzidos, em geral, através de métodos tradicionais de pasteurização, clarificação e concentração por evaporação, associados à adição de açúcar e conservantes. Os métodos tradicionais envolvem muitas operações em batelada, que são dispendiosas e consomem muito tempo, além de submeterem o suco a temperaturas elevadas. Isto pode acarretar a perda de algumas substâncias responsáveis pelo aroma e sabor das frutas em razão de apresentarem sensibilidade ao calor (CABRAL et al., 1998).

Como alternativa aos métodos tradicionais, os Processos de Separação com Membranas (PSM), como a microfiltração e a ultrafiltração, têm sido estudados para a clarificação de sucos de frutas. Utilizando a microfiltração para a clarificação de sucos é possível eliminar várias etapas do processamento tradicional, reduzindo tempo, energia, mão-de-obra e gastos com coadjuvantes de clarificação (GIRARD e FUKUMOTO, 2000).

O processo de microfiltração consiste na filtração através de membranas porosas que retém algumas substâncias em função do seu tamanho ou massa molar. A diferença de pressão é a força motriz que faz com que a água e outras moléculas de soluto de tamanho menor que o tamanho do poro sejam permeadas através da membrana, enquanto as moléculas de tamanho maior ficam retidas. O diâmetro dos poros das membranas de microfiltração varia, normalmente, de 0,05  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  (NOBREGA et al, 2005).

Uma das principais desvantagens dos processos de separação por membranas é o declínio do fluxo permeado durante a filtração. Esse declínio se deve ao acúmulo de alguns componentes na superfície ou no interior dos poros da membrana. O estudo das condições operacionais do processo, como temperatura, velocidade tangencial e pressão transmembrana, é importante para avaliar o efeito de cada variável durante a filtração, visando obter altos fluxos permeados. Uma alternativa promissora é a adição de enzimas ao suco, e, após a hidrólise, o suco segue para clarificação através de filtração com membranas. Este processo apresenta como vantagem a utilização de pequenas quantidades de enzima e o aumento no fluxo permeado através da membrana, já que a viscosidade do suco hidrolisado é menor (de PAULA et al, 2002).

Nos processos de separação com membranas para a clarificação de suco de frutas, visa-se obter fluxos permeados altos, e, além disso, a qualidade do suco deve ser mantida. Desta forma, o estudo das variáveis operacionais na microfiltração tem a finalidade de contribuir para o desenvolvimento de técnicas de processamento onde as melhores condições operacionais, em termos de obtenção de maiores fluxos e qualidade do permeado, sejam encontradas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar a clarificação de suco de maçã pelo processo de microfiltração, variando-se as condições operacionais, avaliando o efeito das variáveis pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial na quantidade e qualidade do fluxo permeado.

### **2.2 Objetivos Específicos**

1. Determinar a influência das condições operacionais – pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial no processo de filtração do suco de maçã, a fim de se obter maior fluxo permeado;
2. Determinar a influência das condições operacionais nas características físico-químicas do suco de maçã microfiltrado (permeado);
3. Caracterizar físico-quimicamente os sucos natural e clarificado de maçã;
4. Quantificar a colmatagem (entupimento) da membrana na microfiltração de suco;
5. Estabelecer um procedimento de limpeza das membranas que permita retornar o fluxo permeado inicial;
6. Observar a eficiência do tratamento enzimático do suco na microfiltração.





## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Maçã

A maçã contém significativas quantidades de compostos fitoquímicos (moléculas bioativas). A epiderme, particularmente, é uma rica fonte de quercetina, uma substância reconhecidamente antioxidante e, acredita-se, apresente propriedades anticancerígenas. Diferentes cultivares de maçã apresentam quantidades apreciáveis de fitoquímicos com atividade antioxidante (WOSIACKI e NOGUEIRA, 2005).

As maçãs podem ser classificadas de acordo com seu aspecto, como maçãs de mesa ou industriais. As maçãs industriais apresentam características que as tornam sem valor comercial, como formato irregular, tamanho pequeno e coloração desuniforme; cicatrizes provenientes do ataque de animais ou granizo ou ferimentos resultantes de tratos culturais e transporte inadequado; sintomas de doenças e problemas fisiológicos (CHERUBIN, R.A., 1996).

Segundo Wosiacki e colaboradores (2002), a maior parte dos frutos rejeitados para consumo *in natura* ainda são adequados para o processamento. Esses frutos passam pela segunda etapa de seleção, onde são descartados aqueles portadores de doenças e/ou em estágio de apodrecimento.

### 3.2 Suco de maçã

A Legislação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, define o suco de maçã como “bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível da maçã (*Pyrus malus*, L.), através de processo tecnológico adequado”. Em relação à sua composição, deve apresentar cor variando de branco a translúcido e sabor e aroma próprios. Os sólidos solúveis, expressos em °Brix, a 20°C e o teor de ácido málico (g/100mL) possuem apenas limites mínimos de 10,5 e 0,15, respectivamente; os açúcares totais naturais da maçã (g/100g) e o teor de acidez volátil em ácido acético (g/100g) apresentam apenas os limites máximos de 13,5 e 0,04, respectivamente (BRASIL, 2000).

O fluxograma apresentado na Figura 1 resume as operações tradicionais envolvidas no processamento industrial do suco de maçã.

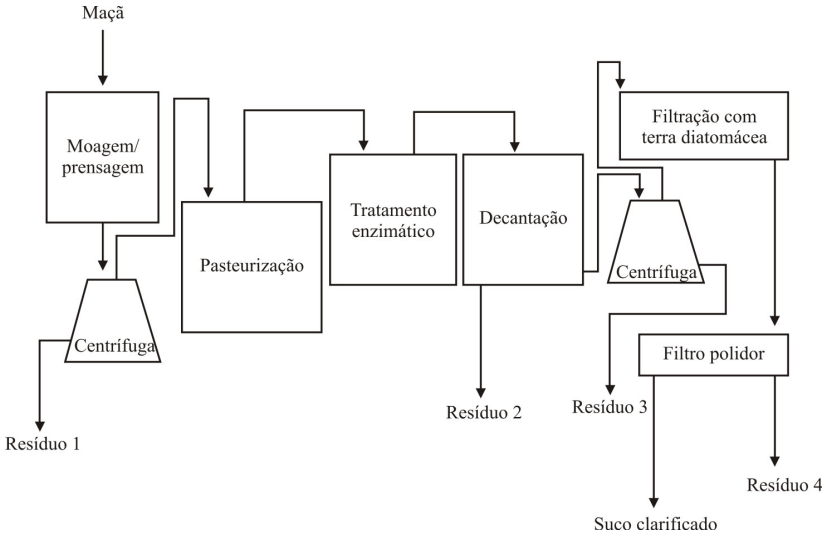


Figura 1. Fluxograma do processamento industrial de suco de maçã

O que define a qualidade e, conseqüentemente, o valor do suco de maçã, é o teor de sólidos solúveis e a acidez: quanto mais elevados, mais valorizado o produto. A cristalinidade e a cor é o segundo aspecto: quanto mais claro límpido, melhor, embora exista um mercado latente para sucos naturais turvos (BRAUN, 2003).

No Brasil, aproximadamente 15% da produção nacional de maçã (descarte) é transformada em suco, sendo que a maior parte destina-se à exportação. A produção e a comercialização do suco de maçã no Brasil ainda são baixas, enquanto na Europa e nos Estados Unidos é um dos sucos mais populares, chegando a ser apontado como o segundo mais consumido no mundo (WOSIACKI e NOGUEIRA, 2005).

A água é o principal componente da maçã, com valores superiores a 90%, o que faria da maçã um produto agrícola essencialmente perecível, sob todos os aspectos, não fosse ela uma fruta especial. Sua epiderme forma uma barreira eficaz a processos de infestação e infecção, sendo seus componentes químicos intrínsecos uma série de obstáculos à deterioração química e biológica (WOSIACKI e NOGUEIRA, 2005).

O primeiro obstáculo à deterioração é explicado pelo elevado teor de ácido málico, que pode manter o pH bem abaixo do referencial de 4,5, que diferencia os alimentos ácidos dos fracamente ácidos, podendo

chegar a valores tão baixos quanto 2,0 a 2,2. Estas características ácidas inibem o crescimento de muitos microrganismos, favorecendo apenas algumas espécies de fungos. A segunda barreira se constitui nos elevados teores de açúcares, com a predominância absoluta da frutose e com glicose e sacarose completando o estoque de carboidratos solúveis. A terceira barreira constitui-se nos compostos fenólicos que estão presentes em quantidades significativas e que são altamente reativos, inclusive no tocante a formação de complexos com proteínas, inativando-as se forem enzimas ou se tiverem uma atividade biológica específica (WOSIACKI e NOGUEIRA, 2005).

De acordo com Silva (1997), o suco está contido no vacúolo de cada célula parenquimatosa do tecido comestível da maçã. Para extrair o suco é preciso desorganizar os tecidos, obtendo-se a polpa composta de paredes celulares e de líquido. Para isso, existem técnicas distintas, que começaram com o uso do pilão, passaram pelas prensas até o uso de enzimas pectinolíticas e celulolíticas.

A pectina, presente no suco de maçã, consiste de macromoléculas de caráter ácido, solúveis em água e de comportamento reológico característico: reduzem o fluxo permeado durante a filtração por membranas do suco causando inúmeros problemas tecnológicos. Mantidos no suco natural, são capazes de revelar os produtos escurecidos pelas enzimas polifenoloxidasas, tornando-o uma bebida de aspecto desagradável e de qualidade inferior. O amido, composto característico de maçãs imaturas, pode alterar a qualidade de diferentes maneiras, em função do processo tecnológico empregado: pode ser um precipitado branco em sucos naturais não pasteurizados ou após o tratamento térmico e enzimático aumentar o teor de carboidratos solúveis no produto final (DEMIATE et al.; 2004).

### **3.3 Aplicação de enzimas na clarificação de suco de frutas**

A utilização de enzimas na indústria vem crescendo, sendo utilizadas na polpa, no processamento de bagas, uvas, maçãs e pêras. A despectinização de sucos após a prensagem é necessária quando se quer obter um suco cristalino e prevenir a gelatinização durante a concentração ou conservação de sucos concentrados (NOVO NORDISK, 1992). No Brasil, a utilização de enzimas no processamento de sucos de frutas já é comum em escala industrial, principalmente no caso de obtenção dos sucos de maçã, uva e na produção de vinhos e sidras (NOVOZYMES, 2008).

A pectina é um polissacarídeo natural que atua como um tipo de cola que une as paredes celulares dos vegetais. Na fruta verde, a pectina se encontra na forma insolúvel, às vezes denominada de protopectina, que é responsável pela firmeza da fruta verde. Quando a fruta amadurece, ocorre uma hidrólise parcial em uma forma mais solúvel, que amolece a estrutura da fruta. Devido à solubilidade parcial nessa fase, parte da pectina passa para o suco durante a prensagem, resultando em aumento da viscosidade (BRASIL et al, 1996). Além disto, as substâncias pécticas são responsáveis pela consistência, turbidez e aparência dos sucos de frutas, e sua presença causa um aumento considerável na viscosidade do suco, dificultando a filtração e a concentração (ALKORTA et al, 1998; GONZÁLEZ et al, 2004). O uso de pectinases na obtenção de sucos clarificados tem a função de hidrolisar a cadeia de pectina até a eliminação total desta para se obter um produto límpido e também reduzir a viscosidade (do CANTO, 1995).

As pectinases são um conjunto de enzimas pectinolíticas (poligalacturonase – PG, pectinametilsterase – PME), obtidas a partir de microrganismos, principalmente de *Aspergillus niger*, muitas vezes disponíveis na forma de misturas com outras enzimas, como celulasas (do CANTO, 1995).

A adição de enzimas  $\alpha$ -amilase e amiloglicosidase é comum no processamento de frutas contendo amido, especialmente maçã, a fim de degradar o amido em unidades menores (TAJCHAKAVIT et al, 2001).

Em sucos clarificados, como o de maçã, as pectinases são utilizadas para separar as partículas sedimentáveis por hidrólise, auxiliando na filtração ou centrifugação. As vantagens do uso de pectinases em sucos incluem: utilização em diversos tipos de produtos, isto é, sucos clarificados, não clarificados, concentrados, polpas, purês etc.; redução do tempo total para extração do suco em relação aos processos clássicos; auxílio na produção de sucos e concentrados estáveis com redução de resíduos da polpa; redução dos custos de produção e possibilidade de processamento de diferentes frutas (KAYSHAP et al, 2001).

Matta e colaboradores (2000) verificaram a influência do tratamento enzimático na microfiltração de suco de acerola. Foram utilizadas pressões de 1 bar, 1,5 bar e 2 bar e temperatura de 30°C. O tratamento enzimático reduziu a viscosidade e aumentou consideravelmente o fluxo permeado de 54 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> para 109 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, à 2 bar.

### 3.4 Processos de separação com membranas

Uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou de várias espécies químicas presentes nestas fases (NOBREGA et al, 2005).

As principais características dos Processos de Separação por Membranas (PSM) são a economia de energia, pois os processos promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, logo, são energeticamente favoráveis; e a especificidade e seletividade da membrana. Tendo em vista que os PSM são conduzidos à temperatura ambiente, eles podem ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termosensíveis. Esses processos apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de ampliação de escala (NOBREGA et al, 2005).

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas variadas. Alguns dos principais materiais poliméricos utilizados no preparo de membranas são acetato de celulose, polisulfona, polietersulfona, polifluoreto de vinilideno, poliacrilonitrila, polieteramida e policarbonato (HABERT et al, 2006).

As membranas podem ser classificadas, de acordo com sua morfologia, em densas ou porosas. Membranas densas não possuem poros na superfície em contato com a solução a ser processada e o transporte de moléculas envolve etapas de sorção e desorção dos componentes na superfície da membrana. Em processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está associada à relação entre o tamanho dos poros da membrana e o tamanho das espécies presentes, que devem ser inertes em relação ao material que constitui a membrana. Como as técnicas de fabricação de membranas porosas geralmente não fornecem poros necessariamente do mesmo tamanho, grande parte delas é especificada por um diâmetro de corte nominal, que é definido como o valor da massa molar para o qual a membrana apresenta coeficiente de rejeição de 95% (HABERT et al, 2006)

As membranas industriais são acomodadas em módulos, que apresentam canais para alimentação e para a remoção do permeado e do concentrado. As principais configurações dos módulos são tubular, espiral, placa e quadro e fibra oca.

As membranas tubulares podem ser operadas em condições de alta turbulência, melhorando o fluxo permeado e facilitando a limpeza.

O baixo quociente área de permeação/volume do módulo gera custos de construção muito elevados pela necessidade de grandes espaços na fábrica. O módulo espiral é bastante compacto, tem custo relativamente baixo e baixo consumo de energia, porém as condições de escoamento são ruins e o fenômeno de incrustação é favorecido. As membranas do tipo placa e quadro têm fácil controle nas condições de escoamento, entretanto, os custos de construção são elevados e tem baixa relação área/volume (HABERT et al, 2006).

As membranas de fibra oca possuem elevada relação entre a área de permeação e o volume do módulo, o que representa melhor emprego do espaço e redução no custo do equipamento (HABERT et al, 2006). A Figura 2 mostra a membrana em configuração de módulo de fibra oca.

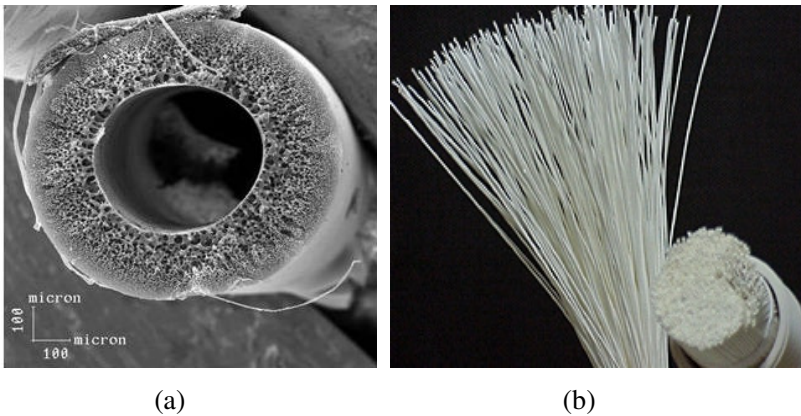


Figura 2. Feixe de membranas de fibra oca (a) e corte de uma membrana de fibra oca (b) (PAM Membranas Seletivas, 2008)

### 3.4.1 Filtração convencional e filtração tangencial

Os processos de separação com membranas podem ser operados pelo método de filtração tangencial ou convencional, denominado de perpendicular ou estática, conforme esquematizados na Figura 3.

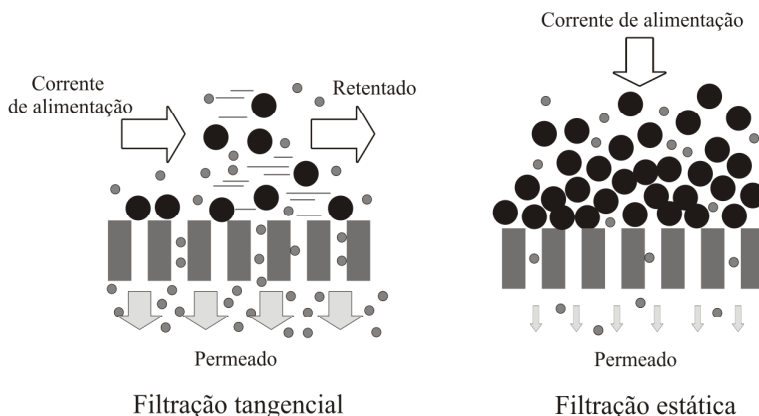


Figura 3. Filtração tangencial e filtração convencional (perpendicular ou estática)

No modo de operação em escoamento tangencial, o fluido escoia paralelamente à membrana, enquanto o permeado é arrastado transversalmente à mesma. Esse sistema promove o arraste dos sólidos acumulados, minimizando os efeitos indesejáveis do acúmulo de partículas (NOBREGA et al, 2005). A parte da solução que não atravessa a membrana (retentado ou concentrado) é recirculada, permitindo a extração da maior quantidade possível de permeado ou a concentração de determinado componente do retentado.

Na filtração convencional, uma solução é pressionada contra a membrana. O permeado passa pela membrana e o soluto ou materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na superfície do filtro, formando uma torta. Trata-se de um processo essencialmente transiente, uma vez que a concentração de sólidos próximos ao filtro aumenta com o tempo, tornando o processo lento e exigindo freqüentes paradas para limpeza e troca dos filtros (DZIEZAK, 1990). Esta configuração é viável somente para trabalhar com suspensões que contém baixo teor de sólidos, como em processos de esterilização de bebidas e na indústria farmacêutica (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989).

### 3.4.2 Tipos de processos

Para que ocorra o transporte de uma espécie através dos poros da membrana é necessária a ação de uma força motriz. As forças motrizes

que resultam em fluxo cujos valores são significativos são o gradiente de potencial químico, que pode ser o gradiente de pressão, concentração ou temperatura entre os dois lados da membrana, além do gradiente de potencial elétrico.

Os processos mais comuns de separação por membranas que utilizam a diferença de pressão como força motriz são microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). O que os distingue são, essencialmente, a intensidade das pressões a que são submetidos e o tamanho dos poros das membranas utilizadas ou diâmetros das partículas retidas (HABERT et al, 2006).

Na Figura 4 são apresentadas as principais características dos processos com membranas que utilizam a diferença de pressão transmembrana como força motriz.

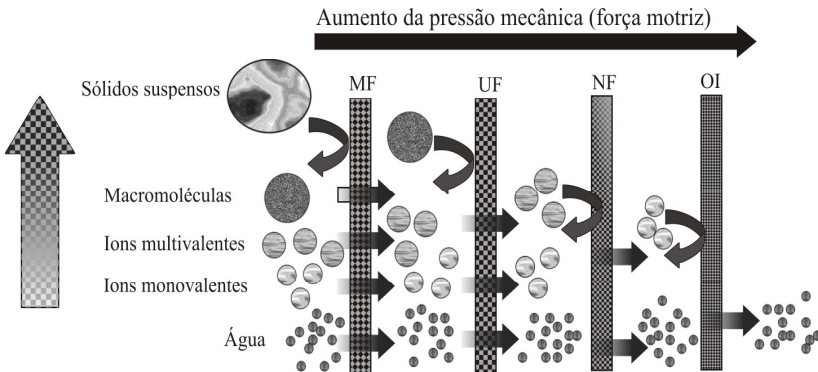


Figura 4. Principais processos de separação com membranas e espécies retidas e permeadas

#### 3.4.2.1 Microfiltração (MF)

O tamanho dos poros da membrana de microfiltração pode variar entre 0,05  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ . As pressões transmembranas empregadas como força motriz para o transporte são baixas, geralmente não ultrapassando 3 bar. Na microfiltração, o solvente e todo material solúvel permeia a membrana, enquanto o material em suspensão é retido (NOBREGA et al, 2005).

Um dos campos de aplicação da microfiltração é a esterilização. Ela é particularmente útil na indústria farmacêutica e na biotecnologia,



uma vez que a microfiltração é operada em temperatura ambiente, adequada, portanto ao processamento de substâncias termosensíveis. A clarificação de vinhos, cervejas e sucos vem se constituindo em um grande campo de aplicação da microfiltração. A vantagem, neste caso, é que além de eficiente, a microfiltração não altera as propriedades organolépticas dos produtos. Outra aplicação é a utilização em substituição aos processos de filtração que empregam terra diatomácea como auxiliar de filtração. Embora eficiente, a filtração com terra diatomácea gera elevadas quantidades de rejeitos formados pela torta de filtração, constituída pelo material retido e, principalmente, pela auxiliar de filtração (HABERT et al, 2006).

#### 3.4.2.2 Ultrafiltração (UF)

As membranas apresentam diâmetro de poro de 1 nm a 500 nm. Na indústria de alimentos a ultrafiltração é usada principalmente para concentração de leite, recuperação de proteínas do leite, concentração de ovos, clarificação de sucos de fruta e bebidas alcoólicas. Como os poros das membranas de ultrafiltração são menores do que aqueles da microfiltração, é necessária uma maior força motriz para se obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. As diferenças de pressão transmembrana variam na faixa de 2 bar à 10 bar (HABERT et al, 2006).

#### 3.4.2.3 Nanofiltração (NF)

A nanofiltração é um processo de separação por membranas cuja massa molar de corte está entre 300 Da e 1000 Da e a pressão utilizada se situa entre 5 bar e 25 bar. A eficiência de um processo de nanofiltração depende do tamanho das partículas presentes na solução e das cargas moleculares. A vantagem do processo de nanofiltração comparativamente com a osmose inversa é o menor consumo energético do primeiro (ocorre redução de aproximadamente 20% de energia). As principais aplicações da nanofiltração na indústria de alimentos estão relacionadas à concentração e desmineralização de leite, concentração de suco de frutas, recuperação de aromas de suco de frutas e tratamento de águas residuárias provenientes de indústrias de bebidas (WARCZOK et al., 2004).

### 3.4.2.4 Osmose Inversa (OI)

O mecanismo de separação da osmose inversa é a difusão-solução. Possuem diâmetro de poro menor do que 2 nm e a porosidade situa-se em torno de 50%. É possível reter a maior parte dos compostos orgânicos e até 99% de todos os íons. A retenção de íons promove aumento da pressão osmótica da solução. Portanto, as pressões utilizadas devem ser altas, da ordem de 10 bar a 100 bar. As membranas de OI possuem rejeição de até 99,9% de vírus e bactérias. As principais aplicações estão na área de concentração de alimentos líquidos como sucos de fruta, leite, etc. e dessalinização de águas salinas (GIRARD e FUKUMOTO, 2000).

## 3.4.3 Parâmetros de controle do processo

### 3.4.3.1 Fluxo Permeado (J)

É definido pela quantidade de permeado (em massa ou volume) obtida por área de membrana e por tempo, expresso pela Equação 1:

$$J = \frac{m_p}{t \cdot A_p} \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $m_p$  é a massa de permeado obtida no tempo  $t$ , e  $A_p$  é a área de permeação da membrana.

### 3.4.3.2 Pressão transmembrana (PT)

O gradiente de pressão entre os lados do retentado e do permeado é denominado pressão transmembrana (Equação 2):

$$P_T = P_R - P_P \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $P_R$  e  $P_P$  são, respectivamente, as pressões nas correntes do retentado e do permeado.

Quando o gradiente de pressão entre a corrente de retentado e o permeado varia ao longo do comprimento da membrana, o valor da pressão transmembrana é calculado pela média aritmética dos gradientes

de pressão na entrada e na saída da membrana. Se a saída do permeado for aberta para o ambiente, a pressão manométrica  $P_p$  é nula, e a pressão transmembrana é determinada de acordo com a Equação 3

$$P_T = \frac{P_e + P_s}{2} \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $P_e$  e  $P_s$  são, respectivamente, as pressões de entrada e de saída da membrana no lado do retentado.

### 3.4.4 Fenômenos que limitam o fluxo permeado

Em um processo de filtração com membranas, que utiliza a pressão como força motriz, o fluxo permeado pode variar com o tempo de filtração, sendo freqüente um declínio nos momentos iniciais. Os fenômenos que limitam o fluxo permeado são a polarização por concentração, a formação da camada de gel e a colmatagem dos poros, esquematizados na Figura 5.

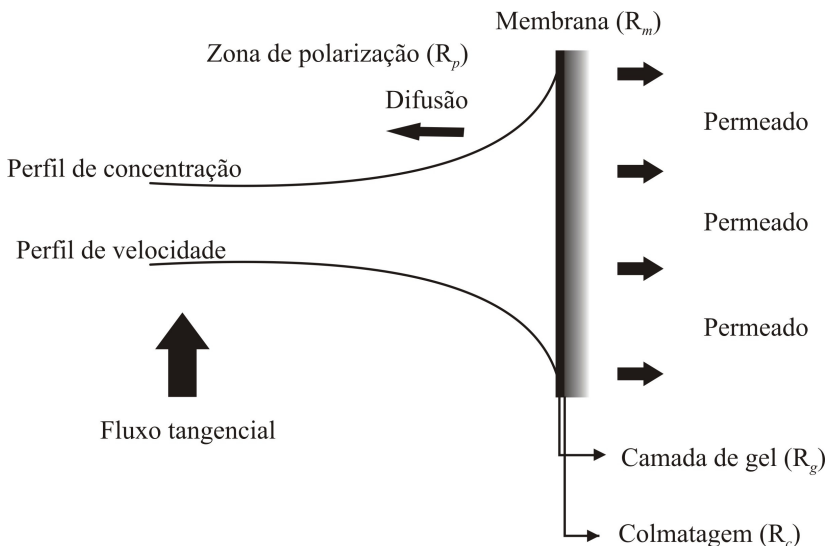


Figura 5. Esquema simplificado mostrando as resistências que se estabelecem durante a filtração com membranas

Os sólidos são arrastados para a superfície da membrana por transporte convectivo e, sendo parcialmente ou totalmente rejeitados, tendem a se concentrar na interface da membrana, formando um gradiente de concentração, conhecido como polarização por concentração (CHERYAN, 1998).

Hidrocolóides, proteínas e outras moléculas de alta massa molar presentes na solução, causam uma resistência adicional ao fluxo permeado. Estes compostos são altamente rejeitados e tendem a formar uma camada viscosa na superfície da membrana denominada camada de gel (CHERYAN, 1998).

A zona de polarização e a formação da camada de gel não podem ser evitadas, mas seus efeitos na redução do fluxo permeado podem ser controlados através das condições operacionais, como a pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial, além da concentração da alimentação.

Para condições de baixa pressão, um aumento na pressão resulta no aumento de fluxo permeado. A partir de determinado valor de pressão, qualquer aumento corresponde a um aumento equivalente na resistência ao transporte através da membrana, ou seja, maior espessura da camada de gel. Assim, o fluxo permeado permanece inalterado com o aumento da pressão (HABERT et al, 2006).

Temperaturas maiores tendem a aumentar o fluxo permeado, já que a temperatura está relacionada com a densidade e viscosidade dos fluidos. Fluidos de baixa viscosidade apresentam menor resistência à transferência de massa. A velocidade tangencial pode ser controlada através do bombeamento da corrente de alimentação. A mistura e turbulência do fluido na região próxima à superfície da membrana arrastam os solutos acumulados, reduzindo a espessura da camada de gel e da polarização por concentração. Um aumento na concentração da alimentação promove a queda do fluxo, que tende a zero quando a mesma se aproxima da concentração da camada de gel polarizada (CHERYAN, 1998).

A colmatagem, ou bloqueamento dos poros da membrana, ocorre quando há deposição e acúmulo de componentes da alimentação na superfície ou dentro dos poros da membrana. Este fenômeno está relacionado à adsorção de moléculas sobre o material que constitui a membrana, tanto na superfície como no interior dos poros, e ainda partículas em suspensão que podem entupir os poros ou se depositar na superfície da membrana. Muitas vezes, a adsorção de moléculas é irreversível, e a recuperação do fluxo permeado só é possível com a

limpeza da membrana pela ação de substâncias detergentes, soluções alcalinas ou ácidas e agentes oxidantes (GEKAS et al, 1998).

O Coeficiente de colmatagem (CC) de uma membrana pode ser calculado pela Equação 4 (RAMACHANDRA, 2002):

$$CC = 1 - \frac{J_a}{J_d} \quad (\text{Equação 4})$$

onde  $J_a$  é o fluxo de água após a filtração e  $J_d$  é o fluxo de água com a membrana limpa. Assim, uma membrana limpa apresenta um CC igual a zero, enquanto que uma membrana com os poros completamente bloqueados apresenta um CC unitário.

### 3.4.5 Comportamento do fluxo permeado

A Figura 6 ilustra os efeitos da polarização por concentração, formação da camada de gel e incrustação no comportamento do fluxo permeado com o tempo. É possível identificar três estágios diferentes de decaimento de fluxo.

O estágio I é caracterizado por uma queda no fluxo nos primeiros minutos do processo devido aos efeitos da polarização por concentração.

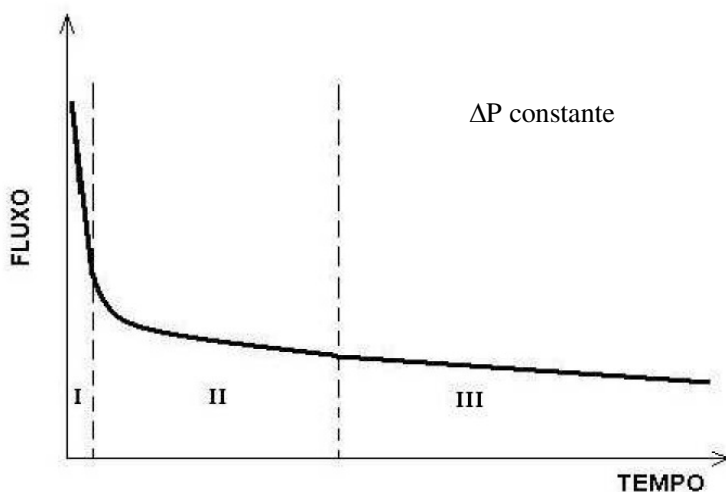


Figura 6. Comportamento do fluxo permeado como uma função do tempo

No estágio II, o fluxo permeado continua a cair, sendo que esta queda varia com o diâmetro do poro da membrana (GIRARD e FUKUMOTO, 2000). Inicia-se a precipitação dos solutos acumulados na polarização que leva ao bloqueio dos poros e à adsorção dos componentes na membrana, ocasionando a formação da camada polarizada e da colmatagem.

O estágio III é caracterizado pela consolidação da colmatagem, que ocorre em estado quase-estacionário, ou seja, o declínio do fluxo é bastante lento.

### **3.4.6 Parâmetros operacionais que influenciam o fluxo permeado**

A viabilidade econômica de um processo de filtração com membranas depende do controle da polarização de concentração, da formação da camada de gel e da colmatagem da membrana, através do ajuste dos parâmetros operacionais. Os parâmetros que mais afetam o fluxo permeado são a pressão transmembrana, a temperatura e a velocidade tangencial (CHERYAN, 1998).

O controle das condições operacionais é importante não só para amenizar os efeitos da polarização por concentração, camada de gel ou colmatagem, mas também pelo aspecto econômico. Quanto maior a pressão, a velocidade tangencial e a temperatura utilizada, maior o consumo energético.

Para fluidos que não contêm muitos componentes causadores da colmatagem, altas pressões podem aumentar o valor do fluxo permeado. Entretanto, nos casos em que se forma com facilidade a camada de gel e a colmatagem, o aumento na pressão resulta na compactação das partículas sobre a superfície da membrana, levando ao declínio do fluxo. Utilizando valores mais baixos de pressão, é possível obter um fluxo permeado mais baixo inicialmente, mas que se mantém uniforme com o tempo (PORTER, 1990).

O aumento da temperatura promove um aumento no fluxo permeado, pela redução da viscosidade da solução e pelo aumento da difusão através da camada de gel e da própria membrana. Entretanto, deve-se considerar a tolerância da membrana à temperatura e a tolerância do produto a ser filtrado, para que não ocorram alterações na qualidade nutricional e organoléptica dos produtos.

Altos valores de velocidade tangencial favorecem maiores fluxos de permeado por promover o arraste de partículas grandes depositadas

na superfície da membrana. Entretanto, o aumento na velocidade tangencial gera aumento nos gastos com energia, necessitando-se assim, avaliar o ponto ótimo de velocidade tangencial (PORTER, 1990).

### **3.4.7 Aplicação da tecnologia de membranas na clarificação de sucos de fruta**

De acordo com Girard e Fukumoto (2000), alguns benefícios da utilização da microfiltração e da ultrafiltração para clarificação de sucos incluem um produto final altamente clarificado, livre de sólidos suspensos e sedimentos, além da retenção de enzimas responsáveis pelo escurecimento enzimático. A substituição de agentes filtrantes é outro aspecto relevante, já que o uso da terra diatomácea como auxiliar de filtração gera grandes quantidades de rejeitos que não podem ser aproveitados. O processo de separação por membranas pode ser operado em condições brandas de temperatura, assim as propriedades sensoriais do produto clarificado permanecem muito próximas às da fruta *in natura*.

Uma grande variedade de produtos está surgindo no mercado, com base nos sucos de frutas clarificados. Dentre eles destacam-se os repositores hidroeletrólíticos, águas aromatizadas, bebidas alcoólicas e chás gelados. Nestes produtos, a transparência e a homogeneidade são características fundamentais (VAILLANT et al, 2005).

Nos processos tradicionais de clarificação de suco, a polpa extraída passa pelas etapas de centrifugação para a remoção de sólidos em suspensão, tratamento enzimático, coagulação e decantação, filtração com terra diatomácea e uma filtração final em filtro polidor. Este procedimento dura de 12 h a 36 h. Utilizando a tecnologia de membranas, as etapas de centrifugação, coagulação e filtração são substituídas por uma única etapa de microfiltração ou ultrafiltração. Com isso, é possível reduzir o tempo de processamento para 2 h a 4 h (CHERYAN, 1998).

De acordo com Gekas e colaboradores (1998), a cor do suco é geralmente prejudicada na clarificação por ultrafiltração, pois há alguma retenção dos componentes de cor. Mediante a microfiltração, no entanto, podem-se obter sucos com cores mais intensas.

Girard e Fukumoto (2000) afirmam que todos os fungos e leveduras são retidos por membranas de poro médio de 0,45  $\mu\text{m}$ , embora por segurança sejam recomendadas membranas de diâmetro de corte menor que 0,2  $\mu\text{m}$  para o processamento de bebidas.

Vladisavljević e colaboradores (2003) estudaram o fluxo permeado e a colmatagem de membranas com porosidades diferentes para a clarificação de suco de maçã. As pressões utilizadas foram de 1 bar a 4 bar, vazão de 0,1 L/min à 0,9 L/min e temperatura de 20°C à 55°C. Os melhores fluxos foram encontrados à 2 bar, vazão e temperaturas máximas. Quanto à colmatagem, os menores valores foram encontrados a baixas pressões e altas vazões.

Em estudos envolvendo suco de maçã, Girard e Fukumoto (1999) observaram que membranas de ultrafiltração com massa molar de corte de 30 kDa e 100 kDa apresentaram desempenho superior em termos de fluxo do que membranas de 0,2 µm ou 10 kDa. Isso se deve à menor resistência à transferência de massa e menor ocorrência de colmatagem. Entretanto, as propriedades físico-químicas do suco não foram satisfatórias, uma vez que apresentou tom verde, baixo teor de sólidos solúveis e baixo conteúdo de flavonóides.

A clarificação de suco de maracujá por microfiltração tem sido estudada em vários trabalhos. De Paula e colaboradores (2001) observaram uma diminuição na viscosidade e no teor de polpa do suco e consequente aumento na eficiência do processo de microfiltração quando foram adicionadas enzimas ao suco. A turbidez do suco passou de 270 NTU para 1,2 NTU no suco permeado. Os sucos permeados foram obtidos através de um sistema de microfiltração tubular com tamanho médio de poro equivalente a 0,3 µm e pressão transmembrana de 1,5 bar. Jiratanon e Chanachai (1996) obtiveram aumento do fluxo permeado na clarificação de suco de maracujá elevando a vazão de alimentação e a temperatura até certo limite (50°C), acima do qual ocorre redução do fluxo. Os experimentos foram conduzidos em escala de laboratório utilizando módulo de fibra oca de polisulfona.

Prato e colaboradores (2003) verificaram a influência de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo de ultrafiltração, como pressão transmembrana e temperatura, no processamento de suco de acerola. A polpa foi submetida a um tratamento enzimático. O maior fluxo permeado foi encontrado a 45°C e 3,0 bar.

Nosse e colaboradores (2003) estudaram a clarificação de suco de acerola com diferentes tipos de membranas, mostrando que as membranas de polisulfona são as que apresentam melhor desempenho na clarificação do suco quando comparadas com outras membranas preparadas em laboratório utilizando PVDF e quitosana, apresentando ainda boas características físico-químicas.



## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Matéria-Prima**

#### **4.1.1 Suco de maçã**

O suco de maçã natural, sem adição de conservantes, açúcar ou outras substâncias, foi gentilmente cedido pela empresa Yakult S.A. Indústria e Comércio, localizada no município de Lages/SC. O suco à temperatura próxima de 0°C foi transportado até o LABSEM – Laboratório de Processos de Separação com Membranas, onde foram realizados os experimentos. Imediatamente após a recepção, o suco foi fracionado em recipientes com volume individual de 5 litros, congelado e mantido à temperatura de -18°C em freezer doméstico. Para a realização dos experimentos, cada volume de 5 litros era descongelado e imediatamente processado.

#### **4.1.2 Tratamento Enzimático**

Para maior eficiência na microfiltração, em termos de fluxo permeado, as enzimas Pectinex Mash e Amilase AMG 300L foram adicionadas ao suco. As enzimas foram produzidas pela Novozymes do Brasil e fornecidas também pela Yakult S.A. Indústria e Comércio.

As enzimas Pectinex Mash e Amilase AMG 300L foram adicionadas simultaneamente ao suco nas concentrações de 50 ppm e 58 ppm, respectivamente, segundo orientação do fabricante. Após, o suco foi mantido à temperatura de 50°C, em banho-maria, sob agitação intermitente por 2 horas. Amostras de suco foram retiradas ao final da hidrólise enzimática para análise qualitativa de pectina, segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1985). Decorrido o tempo de hidrólise, a temperatura do suco foi ajustada para a temperatura de processamento, que variou entre 15°C e 45°C. Atingida a temperatura, iniciava-se o experimento variando-se a pressão transmembrana e a velocidade tangencial de acordo com o planejamento previamente estabelecido.

## 4.2 Unidade piloto de microfiltração e condições de operação

Os experimentos foram realizados em unidade piloto no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LABSEM) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A unidade piloto era dotada de um cartucho de microfiltração, tanque de alimentação encamisado com capacidade de 6 litros, banho termostático, manômetro, termômetro, bomba positiva helicoidal, válvula tipo agulha de contrapressão e válvula tipo borboleta para drenagem da unidade e inversor de frequência, conforme fotografia mostrada na Figura 7.



Figura 7. Fotografia da unidade piloto de microfiltração utilizada nos experimentos

O módulo utilizado era constituído de membrana orgânica de microfiltração preparada a partir de polietersulfona, na configuração fibra oca, produzida pela Empresa PAM Membranas Seletivas Ltda, Rio

de Janeiro/RJ. A membrana possuía área filtrante útil de  $0,4\text{m}^2$  e ponto de corte médio da ordem de  $0,4\ \mu\text{m}$ .

O ajuste das condições de operação, tais como pressão e velocidade tangencial, era realizado através da válvula de contrapressão e do controle da potência de rotação do motor da bomba.

Em cada ensaio, 5 litros de suco eram adicionados ao tanque de alimentação variando-se a temperatura entre  $15^\circ\text{C}$  e  $45^\circ\text{C}$ , velocidade tangencial entre  $0,4\ \text{m/s}$  à  $1,4\ \text{m/s}$  e a pressão transmembrana, entre  $0,5$  à  $2,5\ \text{bar}$ .

No início de cada ensaio eram realizadas medidas do fluxo de água destilada com a membrana limpa para se ter como parâmetro de comparação com a membrana após a limpeza química. Na seqüência, o suco foi adicionado ao tanque e, com o ajuste das condições operacionais, era coletado o volume de permeado durante 1 min, em intervalos regulares de tempo. O fluxo permeado (J) foi calculado para cada experimento e, ao final, eram coletadas amostras do permeado para a realização das análises físico-químicas.

#### **4.2.1 Procedimento de limpeza das membranas**

Após cada experimento, o equipamento era submetido a um procedimento de limpeza. Inicialmente, o suco era drenado da unidade, seguido de circulação de água filtrada por 10 minutos à  $0,5\ \text{bar}$ . O procedimento era repetido à pressão de  $1\ \text{bar}$ , por igual período.

Para encontrar o procedimento de limpeza mais adequado, foram realizados vários ensaios utilizando-se soluções de hidróxido de sódio, ácido nítrico e hipoclorito de sódio. Foram utilizadas as seguintes soluções de limpeza:

- Solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$   $0,1\ \%$  à  $1,0\%$ );
- Solução de hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$  a  $100\ \text{ppm}$ );
- Solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$   $0,2\%$  e  $0,5\%$ ).

O procedimento de limpeza foi realizado sempre à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e à velocidade de  $1,0\ \text{m/s}$ . Ao final, media-se o fluxo permeado de água destilada e comparava-se com o valor inicial com a membrana limpa. Caso não se obtivesse valor de fluxo próximo aos valores obtidos com a membrana limpa, repetia-se o procedimento. As concentrações da solução de hidróxido de sódio e ácido nítrico foram ajustadas até que se alcançasse o procedimento de limpeza mais eficiente.

### 4.3 Planejamento Experimental

O planejamento fatorial completo  $2^3$ , com três variáveis em dois níveis de variação foi usado para avaliar os efeitos da pressão transmembrana (X1), velocidade tangencial (X2) e temperatura (X3) no fluxo permeado. No total, foram realizados 13 ensaios, conforme condições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento Experimental, com valores reais e codificados para pressão transmembrana (X1), velocidade tangencial (X2) e temperatura (X3).

Ensaio	Pressão Transmembrana (X1)		Velocidade tangencial (X2)		Temperatura (X3)	
	Real (bar)	Codificado	Real (m/s)	Codificado	Real (°C)	Codificado
1	0,5	-1	0,4	-1	15	-1
2	2,5	1	0,4	-1	15	-1
3	0,5	-1	1,4	1	15	-1
4	2,5	1	1,4	1	15	-1
5	0,5	-1	0,4	-1	45	1
6	2,5	1	0,4	-1	45	1
7	0,5	-1	1,4	1	45	1
8	2,5	1	1,4	1	45	1
9	1,5	0	0,9	0	30	0
10	1,5	0	0,9	0	30	0
11	1,5	0	0,9	0	30	0
12	1,5	0	0,9	0	30	0
13	1,5	0	0,9	0	30	0

A análise dos efeitos das variáveis temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial sobre o fluxo permeado foi feita através do programa computacional *Statistica 5.5* através do método ANOVA, com 5% de significância.

A partir das amostras de fluxo permeado dos experimentos 1 a 10, onde se trabalha com todos os pontos e duas repetições de ponto central, foram feitas análises de pH, acidez, sólidos solúveis, cor e turbidez, para avaliar a influência de cada variável operacional nas características físico-químicas do suco.

#### 4.4 Análises Físico-Químicas

Foram realizadas análises físico-químicas de amostras dos sucos integrais e dos sucos clarificados (permeado), em duplicata. A determinação do pH foi feita em pHmetro digital QUIMIS Q 400A. O aparelho foi calibrado usando soluções padrão de pH 4,0 e 6,86. A determinação dos sólidos solúveis (Brix) foi realizada em refratômetro de bancada calibrado com água destilada. A intensidade de cor foi avaliada através da absorbância obtida no comprimento de onda de 440 nm. em espectrofotômetro HACH DR 2010. A turbidez foi determinada através de leitura direta a 620 nm. em espectrofotômetro da marca HACH DR 2010. A determinação de acidez total foi feita conforme o procedimento recomendado pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). 10 mL de amostra foram pipetados para um frasco Erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se 40 mL de água. Três gotas do indicador fenolftaleína foram colocadas na amostra e em seguida titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até coloração rósea. A acidez foi determinada em g/100 mL, de acordo com a Equação 5:

$$Acidez = \frac{V.N.f}{A} \quad (\text{Equação 5})$$

onde V é o volume da solução de NaOH gasto na titulação (mL), N é a normalidade da solução de NaOH, f é o fator de correção da solução de NaOH e A é o volume da amostra (mL).

#### 4.5 Análise de fluxo permeado

O fluxo permeado (J) em função do tempo foi determinado a partir da Equação 1:

$$J = \frac{V}{t * A}$$

onde: V é volume coletado em um determinado tempo (L), t é o tempo durante o qual a amostra foi coletada (h) e A é a área de filtração da membrana (m<sup>2</sup>).

#### 4.6 Coeficiente de colmatagem

O Coeficiente de Colmatagem (CC) foi determinado utilizando-se a Equação 4 :

$$CC = 1 - \frac{J_a}{J_d}$$

onde J<sub>a</sub> é o fluxo de água após a filtração (L/hm<sup>2</sup>) e J<sub>d</sub> é o fluxo de água com a membrana limpa (L/hm<sup>2</sup>).

Para o cálculo do coeficiente de colmatagem, realizou-se a medida do fluxo permeado de água destilada com a membrana limpa. Após, foi filtrado o suco de maçã por 60 min, à temperatura de 25°C, velocidade tangencial de 1,0 m/s e pressão variando de 0,5 bar à 2,5 bar, a fim de avaliar o efeito da pressão na colmatagem da membrana. O suco era drenado da unidade piloto e, então, era adicionada água ao tanque de alimentação, medindo-se o fluxo de água destilada à 25°C, 1,0 m/s e 1 bar.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Planejamento experimental

#### 5.1.1 Efeito das variáveis pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial no fluxo permeado

Para avaliar o efeito da pressão, da velocidade tangencial e da temperatura sobre o fluxo permeado, foi elaborada uma matriz do planejamento experimental (fatorial completo  $2^3$  com cinco pontos centrais) e a respectiva resposta em termos de fluxo permeado, variando-se a pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Valores das variáveis independentes (pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura) e dependentes (fluxo permeado) para os experimentos de microfiltração de suco de maçã

Ensaio	Pressão (bar)	Velocidade tangencial (m/s)	Temperatura (°C)	Fluxo permeado (L/h·m <sup>2</sup> )
1	0,5	0,4	15	29,15
2	2,5	0,4	15	49,50
3	0,5	1,4	15	15,15
4	2,5	1,4	15	48,00
5	0,5	0,4	45	20,15
6	2,5	0,4	45	66,24
7	0,5	1,4	45	29,00
8	2,5	1,4	45	62,00
9	1,5	0,9	30	68,25
10	1,5	0,9	30	71,75
11	1,5	0,9	30	68,30
12	1,5	0,9	30	69,75
13	1,5	0,9	30	70,80

Para que se possa avaliar a influência da pressão transmembrana no fluxo permeado, os experimentos 1 e 2 foram comparados, onde os valores de velocidade tangencial e temperatura estão nos níveis inferiores, e o valor de pressão é aumentado do nível inferior para o nível superior. Observa-se um aumento no fluxo permeado em torno de  $20 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ . Nos experimentos 3 e 4, onde a velocidade tangencial está no nível superior e a temperatura está no nível inferior, aumentado-se a pressão do nível inferior para o nível superior, obtém-se um aumento no fluxo permeado próximo a  $33 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ . Já na comparação dos experimentos 5 e 6, os valores de velocidade tangencial estão no nível inferior e a temperatura está no nível superior, com o aumento da pressão observa-se um aumento de  $46 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ . Quando os experimentos 7 e 8 são analisados, tendo velocidade tangencial e temperatura nos níveis superiores, um aumento da pressão resulta em aumento do fluxo em  $33 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ .

Na análise dos efeitos da temperatura no fluxo, comparam-se os experimentos 1 e 5, com pressão e velocidade em níveis inferiores, o aumento da temperatura de  $15^\circ\text{C}$  para  $45^\circ\text{C}$  resulta em diminuição do fluxo em  $9 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ . Nos experimentos 2 e 6, onde tem-se pressão em nível superior e velocidade em nível inferior, o aumento da temperatura ( $15^\circ\text{C}$  para  $45^\circ\text{C}$ ) resulta em aumento do fluxo em  $17 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ . Quando os experimentos 3 e 7 são comparados, tendo pressão em nível inferior e velocidade em nível superior, o aumento da temperatura de  $15^\circ\text{C}$  para  $45^\circ\text{C}$  leva a um aumento de  $14 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$  no fluxo. Nos experimentos 4 e 8, onde pressão e velocidade tem valores superiores, o aumento da temperatura de  $15^\circ\text{C}$  para  $45^\circ\text{C}$  resulta em aumento do fluxo em  $14 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ .

Analisando previamente os dados da Tabela 2, é possível concluir que as variáveis nos valores de pontos centrais (pressão de 1,5 bar, velocidade tangencial de 1,0 m/s e temperatura de  $30^\circ\text{C}$ ) tiveram as melhores respostas em função de fluxo permeado, alcançando valores de  $68 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$  à  $71 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ .

Segundo Cheryan (1998), o aumento da pressão transmembrana tende a aumentar o fluxo até a consolidação da camada de gel, após, o fluxo se torna independente da pressão, apenas aumentando a espessura ou a densidade da camada.

Para fluidos que não contêm componentes causadores de colmatagem nas membranas, altas pressões podem aumentar o valor do fluxo permeado. Porém, nos casos em que se forma com facilidade a camada polarizada e o entupimento, o aumento na pressão resulta na



compactação das partículas sobre a superfície da membrana. Isto leva a um fluxo estável ou até mesmo reduzindo o fluxo com o aumento da pressão, já que maiores pressões podem levar á compactação e com isso reduzir os fluxos permeados. Assim, utilizando-se valores mais baixos de pressão, tem-se um fluxo inicial mais baixo, mas que é mantido com o tempo de filtração (PORTER, 1990).

Barros (2002) estudando a ultrafiltração dos sucos de acerola e abacaxi com membrana de fibra oca de polisulfona, com pressões variando de 0,2 bar à 2 bar, observou, para os dois sucos, que o fluxo permeado aumenta até a pressão transmembrana de 0,8 bar, e após este valor, houve tendência ao estabelecimento de um fluxo praticamente constante. Quanto à velocidade tangencial, um aumento na mesma não causou nenhum efeito no fluxo permeado de suco de acerola.

PETRUS (1997), estudando a ultrafiltração de suco de maçã à velocidade tangencial de 0,6 m/s e 2 bar, testou temperaturas de 10°C à 50°C, concluindo que a partir de 40°C, um aumento de temperatura não correspondia mais a um aumento significativo no fluxo permeado.

A Tabela 3 apresenta a análise de variância dos resultados de fluxo permeado em função da pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura.

Tabela 3. Análise de variância para a resposta fluxo permeado em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P
(1) Pressão (P)	2187,581	1	2187,581	925,666	0,000
(2) Velocidade (V)	14,824	1	14,824	6,273	0,066
(3) Temperatura (T)	158,331	1	158,331	66,997	0,001
P x V	0,044	1	0,044	0,018	0,899
P x T	83,787	1	83,787	35,454	0,004
V x T	50,552	1	50,552	21,391	0,010
Erro puro	9,453	4	2,363		
SQ Total	5331,939	12			

Através da análise de variância (ANOVA), os resultados dos experimentos foram analisados para se verificar o efeito e as interações das variáveis no fluxo permeado, em intervalo de confiança de 95%. Verifica-se que a pressão, a temperatura e as interações entre pressão x temperatura e velocidade tangencial x temperatura tiveram influência significativa ( $p < 0,05$ ) no fluxo permeado. Somente a velocidade tangencial e a interação entre pressão x velocidade tangencial não foram estatisticamente significativas. A Figura 8 apresenta os efeitos estimados das variáveis no fluxo permeado.

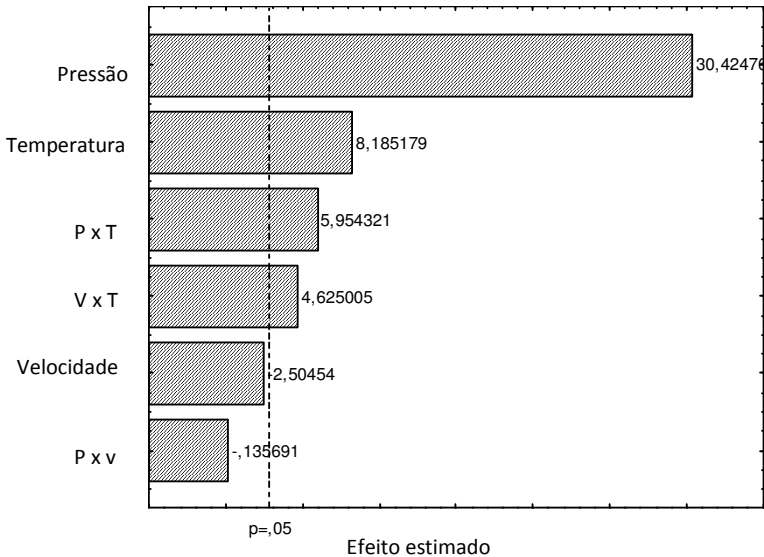


Figura 8. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos de cada variável sobre o fluxo permeado na microfiltração de suco de maçã

Analisando-se a Figura 8, verifica-se que a pressão e a temperatura, bem como o efeito de interação entre pressão e temperatura e velocidade tangencial e temperatura apresentaram efeitos positivos no fluxo permeado, ou seja, os maiores resultados de fluxo foram obtidos nos níveis superiores dessas variáveis. A variável pressão foi a que apresentou o maior efeito, ou seja, passando-se do nível inferior (0,5 bar) para o nível superior (2,5 bar) desta variável, o fluxo aumenta cerca de  $30 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ . Quanto à temperatura, quando se aumenta do nível inferior ( $15^\circ\text{C}$ ) para o nível superior ( $45^\circ\text{C}$ ), tem-se um aumento no fluxo em torno de  $8 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ .

### 5.1.2 Efeito das variáveis nas características físico-químicas do suco permeado

Para avaliar o efeito que a pressão transmembrana, a velocidade tangencial e a temperatura exercem sobre as características físico-químicas do suco, foram feitas análises das amostras coletadas em cada experimento realizado no Planejamento Fatorial. Para os valores de ponto central, foram feitas análises de duas amostras.

A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento experimental realizado e a respectiva resposta para o permeado em termos de cor, turbidez, sólidos solúveis (°Brix), acidez e pH.

Tabela 4. Valores das variáveis independentes (reais e codificados – pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura) e dependentes (cor, turbidez, sólidos solúveis, acidez e pH).

Ensaio	Pressão transmembrana (bar)	Velocidade tangencial (m/s)	Temperatura (°C)	Cor	Turbidez	Sólidos Solúveis (°Brix)	Acidez (g/100mL)	pH
1	0,5	0,4	15	0,83	0,41	17,8	0,41	3,73
2	2,5	0,4	15	1,02	0,53	17,9	0,38	3,74
3	0,5	1,4	15	1,12	0,6	17,9	0,41	3,75
4	2,5	1,4	15	1,24	0,66	16,4	0,37	3,76
5	0,5	0,4	45	1,13	0,58	19,1	0,41	3,75
6	2,5	0,4	45	0,88	0,43	17	0,36	3,77
7	0,5	1,4	45	0,87	0,41	20,2	0,41	3,76
8	2,5	1,4	45	1,22	0,64	18,6	0,41	3,76
9	1,5	0,9	30	1,1	0,57	17,2	0,37	3,75
10	1,5	0,9	30	1,22	0,65	16,8	0,35	3,76

Quando se compara o ensaio 1 com o ensaio 8, onde as variáveis passam dos níveis inferiores (pressão 0,5 bar, velocidade tangencial 0,4 m/s e temperatura 15°C) para os níveis superiores (pressão 2,5 bar, velocidade tangencial 1,4 m/s e temperatura 45°C), pode-se perceber um aumento na cor em torno de 47%, turbidez em torno de 56%, teor de sólidos solúveis do suco 4,5% e no pH de 0,8%, enquanto a acidez não se altera. Quando se comparam as análises do ensaio 8 (níveis

superiores de pressão, temperatura e velocidade tangencial) com as análises realizadas com os pontos centrais do planejamento (pressão de 1,5 bar, velocidade tangencial de 1,0 m/s e temperatura de 30°C), pode-se perceber reduções na cor, turbidez, sólidos solúveis, acidez e pH, de 4,9%, 4,7%, 8,6%, 12,2% e 0,1%, respectivamente. Na Tabela 5 está apresentada a análise de variância dos resultados de cor do suco de maçã.

Tabela 5. Análise de variância para a resposta cor em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p
(1) Pressão	0,042	1	0,042	3,097	0,102
(2) Velocidade	0,084	1	0,084	6,224	0,027
(3) Temperatura	0,003	1	0,003	0,234	0,637
P x V	0,067	1	0,067	4,927	0,045
P x T	0,012	1	0,012	0,898	0,361
V x T	0,045	1	0,045	3,344	0,090
Erro	0,176	13	0,014		
Total SQ	0,429	19			

Na Tabela 5, pode-se observar que a velocidade tangencial e a interação pressão x velocidade tangencial tem influência significativa ( $p < 0,05$ ) na cor do suco. A Figura 9 apresenta o Gráfico de Pareto do efeito de cada variável na cor do suco permeado.

A Figura 9 confirma a influência da velocidade tangencial na cor do suco, tendo influência também, porém em menores proporções, a interação entre pressão e velocidade tangencial. Um aumento na velocidade tangencial resulta no aumento da permeação dos compostos responsáveis pela cor do suco, possivelmente por controlar a camada de gel que também altera a seletividade da membrana. O mesmo comportamento pode ser observado devido à interação entre a pressão e a velocidade tangencial, que quando trabalhadas em condições superiores, resultam em aumento na cor do suco.

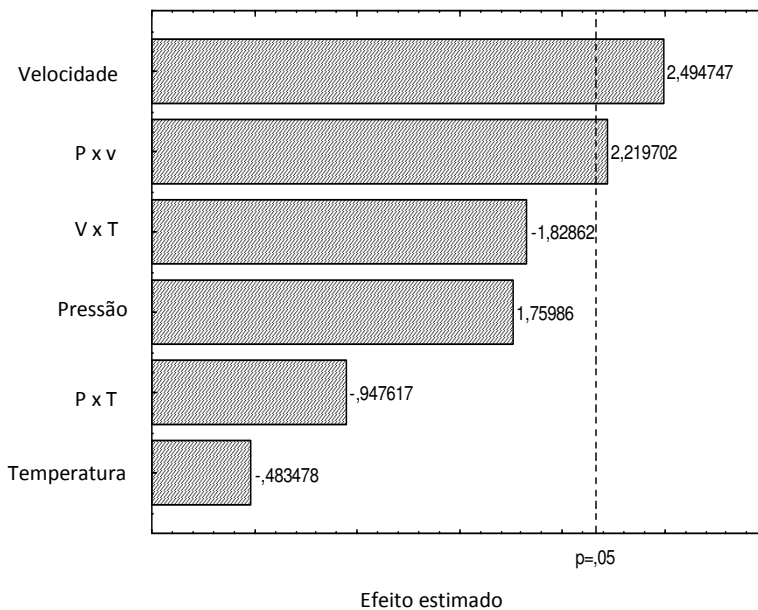


Figura 9. Gráfico de Pareto com os valores de efeitos das variáveis sobre a cor do suco de maçã

A Tabela 6 apresenta a análise de variância para a turbidez do suco de maçã.

Tabela 6. Análise de variância para a resposta turbidez em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P
(1) Pressão	0,017	1	0,017	3,097	0,102
(2) Velocidade	0,028	1	0,028	4,923	0,045
(3) Temperatura	0,004	1	0,004	0,622	0,445
P x V	0,024	1	0,024	4,186	0,062
P x T	0,002	1	0,002	0,301	0,592
V x T	0,022	1	0,022	3,813	0,073
Erro	0,073	13	0,006		
SQ Total	0,169	19			

Pode-se observar que apenas a velocidade tangencial tem influência significativa ( $p < 0,05$ ) na turbidez do suco de maçã. A Figura 10 apresenta a influência de cada variável na turbidez do suco permeado.

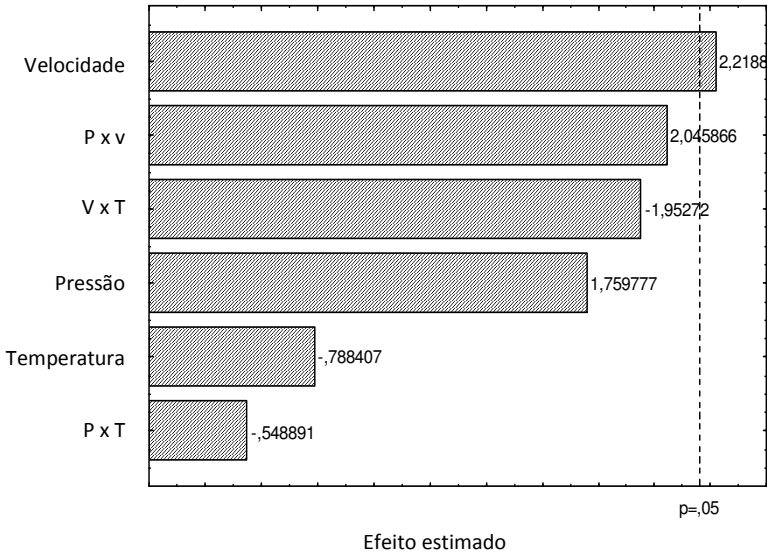


Figura 10. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos das variáveis sobre a turbidez do suco de maçã

Na Figura 10 é possível observar a influência positiva da velocidade tangencial na turbidez do suco de maçã. Do mesmo modo que esta influência na velocidade tangencial é analisado na cor do suco, este efeito é analisado também na turbidez. Quando se usam velocidades tangenciais mais altas, a turbidez no permeado também aumenta pelas mesmas razões que a cor. Neste sentido, é importante observar as melhores condições de trabalho, com valores de velocidade tangencial adequados para que se obtenha suco clarificado de boa qualidade, já que a turbidez no suco é indesejável pelo consumidor.

A Tabela 7 apresenta a análise de variância dos resultados de sólidos solúveis ( $^{\circ}$ Brix) do suco de maçã.

Tabela 7. Análise de variância para a resposta sólidos solúveis em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P
(1) Pressão	5,523	1	5,523	13,339	<b>0,003</b>
(2) Velocidade	1,000	1	1,000	2,415	0,144
(3) Temperatura	6,003	1	6,003	14,499	<b>0,002</b>
P x V	0,040	1	0,040	0,097	0,761
P x T	1,103	1	1,103	2,663	0,127
V x T	3,240	1	3,240	7,826	<b>0,015</b>
Erro	5,382	13	0,414		
SQ Total	22,290	19			

Observa-se que a pressão, a temperatura e a interação entre velocidade tangencial e temperatura tem influência significativa no teor de sólidos solúveis do suco permeado. A influência da pressão era esperada, já que em pressões maiores, ocorre uma maior compactação da membrana. Esta compactação leva a uma maior retenção de solutos em função da redução aparente no diâmetro dos poros da membrana. Assim, um aumento na pressão transmembrana leva a um aumento da retenção de açúcares (°Brix). A temperatura tem efeito positivo no teor de sólidos solúveis do suco permeado, sendo que um aumento na temperatura do nível inferior para o nível superior leva a um aumento do Brix no suco permeado.

Na Figura 11 é possível observar o efeito de cada variável no teor de sólidos solúveis do suco.

Pode-se observar que a temperatura exerce maior influência no teor de sólidos solúveis do suco, sendo que geralmente, quando se aumenta a temperatura, tem-se um aumento no teor de sólidos solúveis. A pressão exerce influência negativa no Brix do suco, sendo que na maioria dos ensaios, quando se aumenta a pressão de trabalho, obtém-se diminuição no Brix do suco.

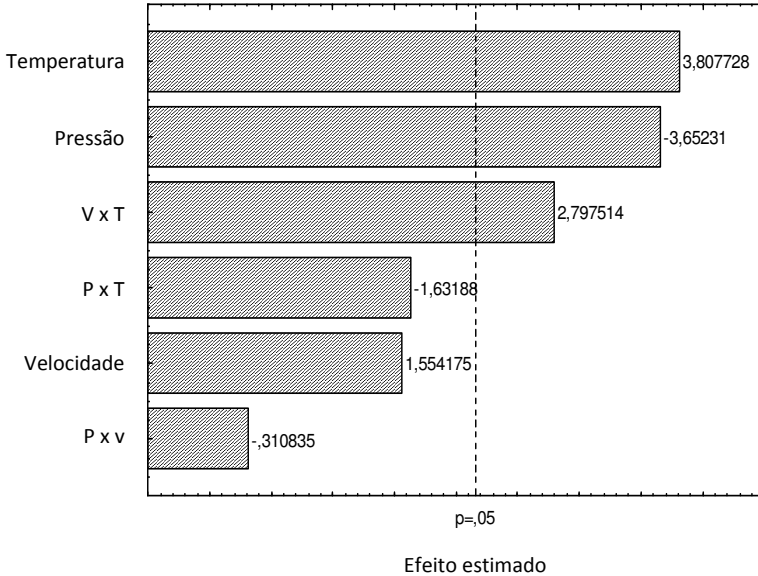


Figura 11. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos das variáveis sobre o teor de sólidos solúveis do suco de maçã

O aumento da temperatura de processo pode levar a uma menor retenção de solutos pela membrana, ou seja, ocorre um aumento de sólidos solúveis no permeado. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de que um aumento na temperatura promove uma redução na viscosidade da solução e aumento da sua difusividade através da membrana. Quanto à pressão, um aumento da mesma resulta em diminuição dos sólidos solúveis no suco permeado, devido à maior compactação da membrana em pressões maiores.

Na Tabela 8 está apresentada a análise de variância dos resultados de acidez do suco de maçã.

Analisando a Tabela 8, vê-se que a pressão é a única variável que tem influência significativa ( $p < 0,05$ ) na acidez do suco de maçã. A Figura 12 apresenta a influência de cada variável na acidez do suco de maçã.



Tabela 8. Análise de variância para a resposta acidez em função da pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P
(1) Pressão	0,004	1	0,004	8,816	<b>0,011</b>
(2) Velocidade	0,000	1	0,000	0,871	0,368
(3) Temperatura	0,000	1	0,000	0,247	0,628
P x V	0,000	1	0,000	0,783	0,392
P x T	0,000	1	0,000	0,160	0,696
V x T	0,001	1	0,001	1,942	0,187
Erro	0,006	13	0,000		
SQ Total	0,011	19			

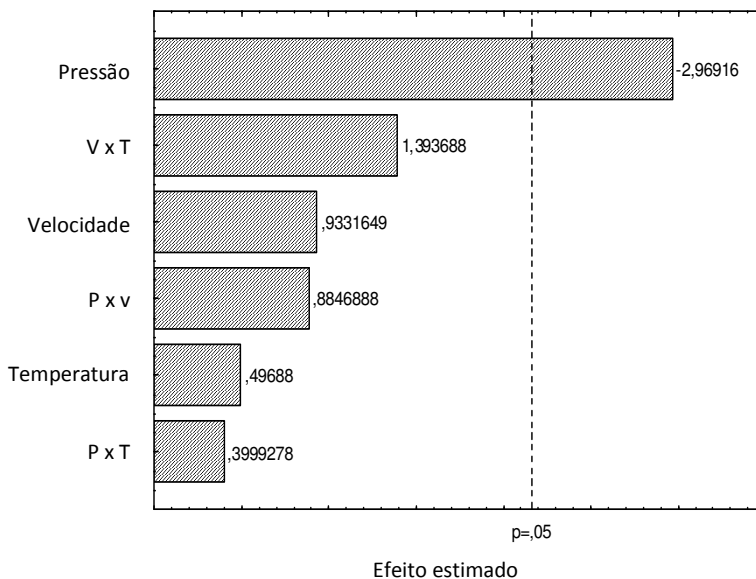


Figura 12. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos das variáveis sobre a acidez do suco de maçã

Pode-se perceber que a pressão tem influência significativa sobre a acidez do suco, porém tem efeito negativo, ou seja, quando se aumenta a pressão de trabalho, tem-se uma diminuição na acidez do suco. O fenômeno de compactação que a membrana pode sofrer em função das pressões de trabalho utilizadas ou até mesmo devido a camada polarizada e ao entupimento dos poros pode explicar este comportamento. A compactação leva a uma redução aparente no diâmetro dos poros, dificultando a passagem do soluto através da membrana.

Na Tabela 9 está apresentada a análise de variância dos resultados do pH do suco de maçã.

Tabela 9. Análise de variância para a resposta pH em função da pressão, velocidade tangencial e temperatura.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P
(1) Pressão (P)	0,001	1	0,001	9,172	<b>0,010</b>
(2) Velocidade (V)	0,000	1	0,000	1,019	0,331
(3) Temperatura (T)	0,001	1	0,001	9,172	<b>0,010</b>
P x V	0,000	1	0,000	5,549	<b>0,035</b>
P x T	0,000	1	0,000	1,019	0,331
V x T	0,000	1	0,000	5,549	<b>0,035</b>
Erro	0,001	13	0,000		
Total SQ	0,002	19			

Verifica-se que a pressão, a temperatura, a interação entre pressão x velocidade tangencial e entre velocidade tangencial x temperatura tiveram influência significativa ( $p < 0,05$ ) no pH do suco permeado.

A Figura 13 apresenta os efeitos de cada variável no pH do suco de maçã.

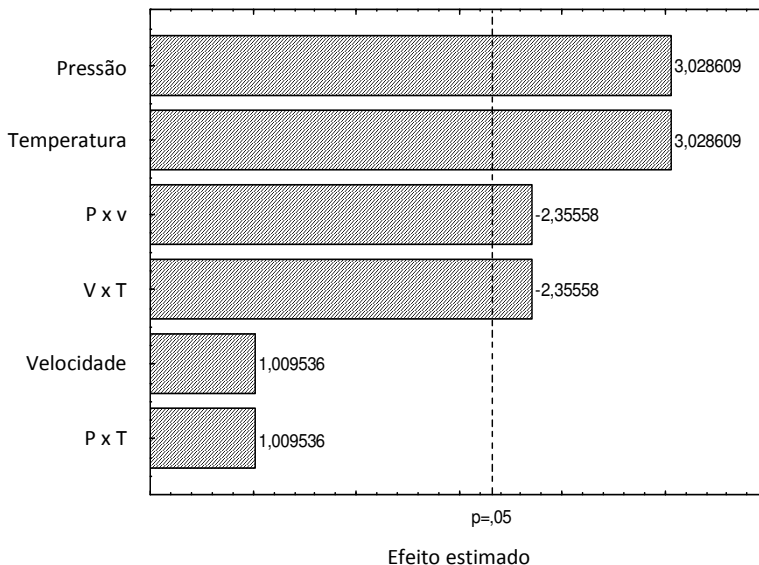


Figura 13. Gráfico de Pareto com os valores dos efeitos das variáveis sobre o pH do suco de maçã

Na Figura 13, pode-se perceber que a pressão e a temperatura têm influência significativa sobre o pH do suco, com efeito positivo, ou seja, quando se aumenta a pressão e a temperatura de trabalho, tem-se um aumento no pH do suco permeado. Segundo Chitarra e Chitarra (2005), em sucos que tem uma faixa de concentração de ácidos entre 2,5% e 0,5%, o pH aumenta com a redução da acidez, podendo ser utilizado como indicativo dessa variação.

Ainda na Figura 13, pode-se perceber que a influência das interações entre pressão x velocidade tangencial e temperatura x velocidade tangencial são significativas ( $p < 0,05$ ), porém, são negativos, ou seja, quando se aumenta essas variáveis para os valores de nível superior, tem-se uma redução no pH do suco permeado.

## 5.2 Análises físico-químicas do suco permeado x suco natural

As características físico-químicas do suco de maçã integral e do suco permeado (clarificado) estão apresentadas na Tabela 10. As análises foram realizadas com o suco natural de maçã e com o suco microfiltrado (permeado) coletado nas condições operacionais dos pontos centrais do planejamento experimental (pressão de 1,5 bar, velocidade tangencial de 1 m/s e temperatura de 30°C), fazendo-se uma média dos cinco resultados de ponto central.

Tabela 10. Análises físico-químicas do suco de maçã integral e do suco de maçã clarificado

Análise / Parâmetro	pH	Sólidos Solúveis (°Brix)	Cor	Turbidez	Acidez (g/100mL)
Suco integral	3,78	21,5	2,45	1,56	0,39
Suco clarificado	3,76	16,6	0,87	0,41	0,36

Analisando-se a Tabela 10 observa-se apenas uma discreta variação do pH e da acidez entre o suco antes e após a microfiltração. Este resultado mostra que não há retenção significativa pela membrana de ácidos presentes no suco. Desta forma, é preservada a acidez, que é uma das características mais importantes e desejadas no suco de maçã, tanto em termos de sabor quanto de conservação. Segundo Vera e colaboradores (2003) e Cecchi (1999), o caráter ácido é uma característica importante no suco de maçã no que se refere ao controle microbiano, já que evita o crescimento de microrganismos deteriorantes se o pH for mantido abaixo de 4.

Youn e colaboradores (2004) realizaram estudos de microfiltração com suco de maçã. Estes pesquisadores não encontraram diferenças significativas nos valores de pH e acidez total para o suco natural e o suco clarificado. A acidez do suco de maçã clarificado por diferentes membranas de microfiltração e ultrafiltração foi 0,29g e 0,27g de ácido málico/100g, respectivamente, sendo a acidez titulável do suco natural de 0,28g de ácido málico/100g.

Campos e colaboradores (2002) trabalhando com microfiltração de suco de caju, observaram que a variação do pH entre a polpa da fruta (3,77) e o suco clarificado (3,91) também não foi significativa. Barato e colaboradores (2008), estudando a clarificação de suco de caju por

microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, encontraram valores de acidez de 0,09, 0,08 e 0,03g de ácido málico/100g, respectivamente, sendo o valor da acidez titulável da alimentação de 0,124g ácido málico/100g. Assim, concluíram que à medida que se aumenta a massa molar de corte das membranas ocorre uma menor retenção de ácidos orgânicos. Sob esse aspecto, membranas de microfiltração seriam indicadas para a clarificação de suco de frutas, já que apresentam valores baixos de retenção de ácidos orgânicos, preservando, portanto, as características ácidas do suco.

Considerando-se, ainda, os resultados apresentados na Tabela 10, verifica-se que houve uma redução de aproximadamente 23% no Brix do suco microfiltrado em comparação com o suco antes da microfiltração. Os sólidos solúveis são representados principalmente pelos açúcares e pectina. Em função da baixa massa molar dos açúcares presentes no suco de maçã, notadamente frutose e glicose, que passariam pela membrana de microfiltração, entende-se que a redução no Brix do suco microfiltrado, deveu-se, essencialmente, à retenção de amido, celulose e pectina, previamente hidrolisados enzimaticamente.

Alvarez e colaboradores (1996), utilizando membrana de microfiltração, observaram uma redução de 6,8% no teor de sólidos solúveis no permeado do suco de maçã, que foi atribuída aos polissacarídeos previamente hidrolisados. Um trabalho realizado por Ushikubo (2006) visando a clarificação de suco de umbu em membrana tubular de microfiltração, mostrou que houve uma redução nos valores de sólidos solúveis do suco clarificado de 20%, em relação à polpa de umbu integral. Segundo os autores, o principal componente solúvel retido pela membrana foi provavelmente a pectina. De acordo com Youn e colaboradores (2004), outros compostos de sucos que geralmente ficam retidos na membrana, mas em quantidades muito pequenas, são os açúcares naturalmente presentes nas frutas (glicose, frutose e sacarose). Esta retenção não se dá em função da massa molar destes açúcares, mas pela adsorção destes na superfície e no interior da membrana. Entretanto, com o tempo de filtração, ocorre uma saturação dos sítios de adsorção localizados nas membranas, não ocorrendo mais a retenção destes açúcares.

Campos e colaboradores (2002), estudando a microfiltração de suco de caju, encontraram valores de teor de sólidos solúveis de 7,4 °Brix para a polpa de caju e 6,5 °Brix para o suco clarificado, tendo uma redução de 12% do teor de sólidos solúveis no permeado, atribuído à retenção de açúcares e principalmente polissacarídeos hidrolisados.

De acordo com a Tabela 10, percebe-se que houve redução de 64% na cor e 74% na turbidez do suco clarificado, quando comparado ao produto antes da microfiltração. Isto significa que muitas das partículas, mesmo as solúveis que conferem cor e turbidez aos sucos, são retidas, total ou parcialmente pelas membranas. Acredita-se que o material retido sobre a superfície da membrana – celulose, pectina e amido, parcialmente hidrolisados, possam adsorver parte significativa de compostos responsáveis pela cor e turbidez do suco.

Deve-se ressaltar que a cor é um atributo de qualidade importante, para a aceitação de um produto, principalmente de um suco de fruta. Para o suco de maçã, uma pequena coloração amarelo-avermelhada, próxima à coloração do mel, é desejável pelo consumidor, portanto, interessante do ponto de vista comercial. No entanto, a turbidez não é desejável principalmente quando o suco é destinado ao mercado externo (JULIANO, 2000). O suco muito escuro pode ser recusado pelo consumidor, principalmente nos mercados americano e europeu. Este escurecimento, que pode ser amenizado pela microfiltração, é devido freqüentemente pelo retardo na pasteurização do suco, após a prensagem da fruta. A pasteurização tem como objetivo, além da redução do número de microrganismos e eliminação daqueles patogênicos, inativar a polifenoloxidase, uma enzima extremamente ativa que após a prensagem da fruta, é liberada e oxida rapidamente os polifenóis encontrados em abundância na maçã, levando à formação de produtos de cor escura, tais como as quinonas.

A Figura 14 apresenta uma fotografia do suco de maçã integral e do suco de maçã clarificado por microfiltração.

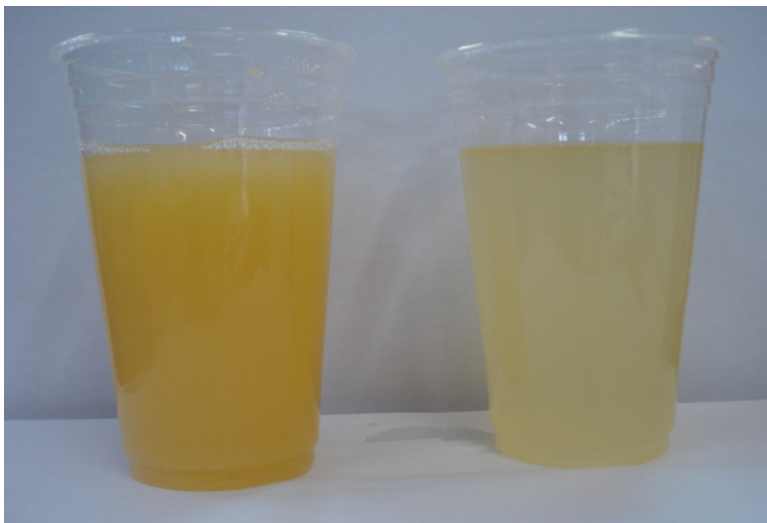


Figura 14. Fotografia do suco natural maçã (a) e do suco de maçã clarificado à 1,5 bar, 1,0 m/s e 30°C (b).

Percebe-se que o suco de maçã clarificado apresenta uma coloração mais clara em relação ao suco natural. É possível perceber também uma redução na turbidez no suco clarificado, de acordo com os dados apresentados na Tabela 10. A perda de coloração no permeado indica que provavelmente houve retenção de compostos responsáveis pela cor do suco, como os carotenóides e compostos fenólicos. Juliano (2000) estudou a clarificação de suco de maçã, acerola, abacaxi e maracujá por ultrafiltração, encontrando também reduções na cor e principalmente na turbidez em todos os sucos processados. Naquele trabalho, após a ultrafiltração do suco de maçã foram encontrados valores de cor (440nm), de 2,31 no suco natural e 0,26 no suco clarificado; turbidez (620 nm) de 1,03 no suco natural e 0,01 no suco clarificado; pH de 3,87 no suco natural e 3,84 no suco clarificado; e teor de sólidos solúveis de 12,7 °Brix no suco natural e 11,8 °Brix no suco clarificado.

### 5.3 Fluxo permeado em função do tempo de processamento

A viabilidade econômica e a eficiência da filtração por membranas são avaliadas principalmente pela retenção/permeação de compostos de interesse e pelos valores de fluxo permeado.

Nos primeiros instantes da filtração com membranas, ocorre uma redução importante no fluxo permeado, que é atribuída a três fenômenos distintos e interligados que limitam o transporte de solvente: a polarização por concentração, a formação de uma camada de gel e a colmatagem. A Figura 15 ilustra este fenômeno, apresentando o fluxo permeado do suco de maçã em função do tempo de filtração.

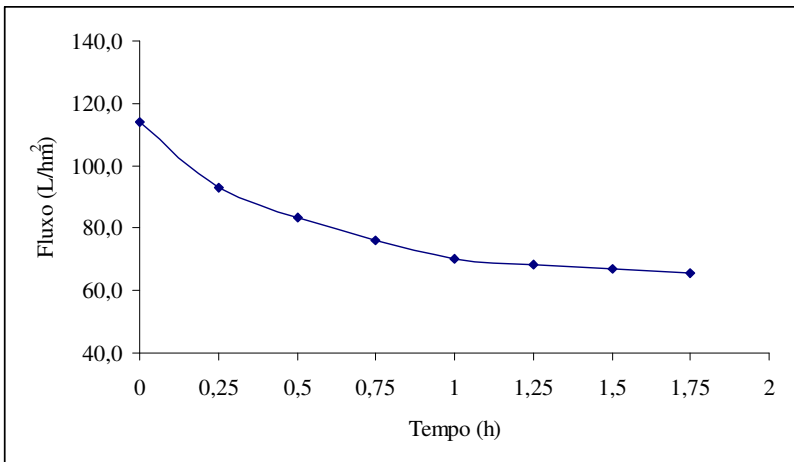


Figura 15. Comportamento do fluxo permeado de suco de maçã em função do tempo de microfiltração conduzido à pressão transmembrana de 1,5 bar, temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,0 m/s.

A Figura 15 mostra o comportamento do fluxo permeado durante a microfiltração operando em fluxo tangencial. A redução no fluxo permeado inicial ocorre devido à compactação e a polarização por concentração que se forma junto à superfície da membrana levando à formação de um filme ou mesmo um gel. Na seqüência, dependendo das condições operacionais, pode ocorrer um entupimento dos poros superficiais, resultando, da mesma forma, em uma queda no fluxo permeado. Neste caso específico, o fluxo permeado tende a se estabilizar em torno de 66 L/hm<sup>2</sup>, após 1,5 hora de processamento.



Vladislavljević e colaboradores (2003) estudaram a clarificação de suco de maçã, obtendo maiores valores de fluxo permeado ( $15\text{-}30\text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ ) à 2 bar, temperatura de  $55^\circ\text{C}$  e vazão de  $0,9\text{ L/min}$ . Estes valores de fluxo permeado foram inferiores aos encontrados neste trabalho, possivelmente por aqueles autores, terem utilizado a ultrafiltração, no lugar da microfiltração. Portanto, os valores de fluxo permeado não podem ser analisados separadamente. Tem-se que considerar o tipo de membrana (micro, ultra ou nanofiltração), o tipo e condições do suco utilizado (com polpa, sem polpa, tratado enzimaticamente ou não), as condições operacionais (pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial) e, finalmente, o nível de retenção/permeação dos compostos de interesse.

Os valores de fluxo permeado estabilizados foram compatíveis com os reportados na literatura para alguns sucos de fruta. Matta e colaboradores (2004) avaliaram a clarificação do suco de acerola por microfiltração, trabalhando com temperatura de  $30^\circ\text{C}$  e pressão transmembrana de 1 bar, obtendo fluxo permeado estabilizado em  $58\text{ L/hm}^2$ . Sousa (2006) estudou a ultrafiltração de água de coco, nas condições operacionais pressão transmembrana 2 bar e temperatura de  $28^\circ\text{C}$  à  $32^\circ\text{C}$ , obtendo um fluxo permeado estabilizado em  $60\text{ L/hm}^2$ .

#### **5.4 Influência do tratamento enzimático na microfiltração de suco de maçã**

Para se obter um fluxo permeado que seja compatível com a realidade industrial, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos, além daqueles que procuram otimizar as condições operacionais. Um destes esforços, diz respeito à preparação adequada da solução a ser processada, como por exemplo, uma pré-filtração ou adição de enzimas, como no caso de suco de frutas. As enzimas hidrolisam parcialmente os polissacarídeos que, ao serem retidos pela membrana, oferecem menor resistência ao fluxo permeado, comparativamente aos polissacarídeos originais sem hidrólise. No presente trabalho, a influência do tratamento enzimático sobre o fluxo permeado é mostrada na Figura 16.

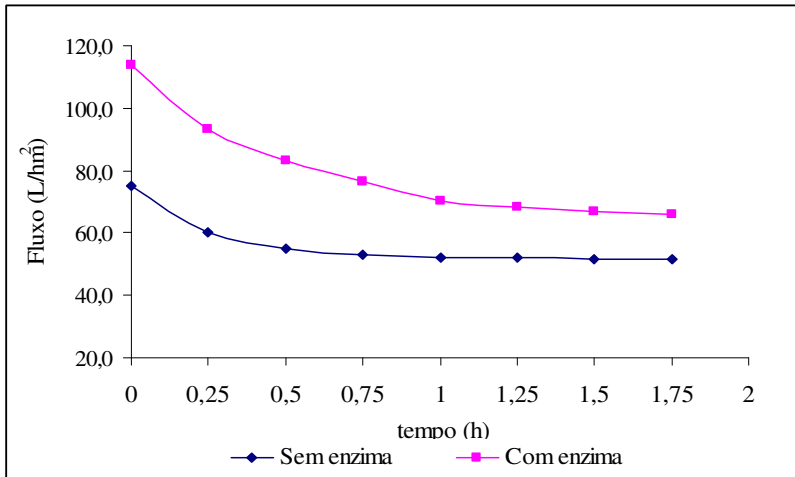


Figura 16. Comportamento do fluxo permeado em função do tempo de processo durante a microfiltração de suco de maçã com e sem pré-tratamento enzimático, conduzida à pressão transmembrana de 2 bar, temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,4 m/s.

Houve queda do fluxo permeado, com tendência à estabilização para ambos tratamentos. Este fenômeno é bem conhecido e ocorre com menor ou maior intensidade, no início de um processo com membranas. Entretanto, observa-se um maior fluxo permeado quando o suco foi tratado enzimaticamente. Deve-se ressaltar que a diferença entre os dois fluxos permeados tende a diminuir quando avança a microfiltração. Inicialmente, a diferença de fluxo permeado era de 51,5% e na estabilização, após 1,5 hora, reduz para 27,0%. Mesmo com esta redução, a diferença é importante em termos de tempo de processo e de economia significando que seria necessária uma menor área filtrante para processar a mesma quantidade de suco.

O aumento do fluxo permeado após tratamento enzimático foi verificado por Youn e colaboradores (2004) na clarificação de suco de maçã. Os autores verificaram que o fluxo final aumentou de 25 L/hm<sup>2</sup> para 33 L/hm<sup>2</sup> (32%) na microfiltração e de 7 L/hm<sup>2</sup> a 10 L/hm<sup>2</sup> (43%) na ultrafiltração. Portanto, o tratamento enzimático (pectinase e amilase) contribuiu para a diminuição das resistências que se estabelecem durante o processamento, principalmente a camada de gel e colmatagem, tanto na microfiltração quanto na ultrafiltração do suco de maçã em estudo.

Santin (2004) estudou os efeitos do tratamento enzimático combinado com a microfiltração na clarificação de suco de pêssego. Os resultados mostraram que o processo de hidrólise foi extremamente importante na redução de polpa (48%) e na redução de sua viscosidade (68%).

Barros (2002) constatou que para a ultrafiltração em membrana de fibra oca, do suco de abacaxi, tratado com 20 ppm da enzima Citrozym Ultra L, a despectinização do suco levou a um aumento de fluxo permeado de 70%. A filtração foi conduzida a 30°C, pressão transmembrana de 0,8 bar e vazão de 570 L/h.

Ushikubo (2006) estudou a microfiltração de suco de umbu, obtendo um aumento do fluxo permeado de 63 L/hm<sup>2</sup> para 75 L/hm<sup>2</sup>, com o tratamento enzimático do suco, nas condições operacionais de 1,1 bar e 6,6 m/s.

### **5.5 Efeito da velocidade tangencial no fluxo permeado**

Foram feitas análises da influência da velocidade tangencial na microfiltração do suco, tendo valores fixos para as variáveis pressão transmembrana e temperatura. A turbulência junto à superfície filtrante tende a controlar a formação da camada de polarização e, por consequência, a espessura da camada de gel. Neste ensaio, foi verificada a influência da variação da velocidade tangencial do suco sobre o fluxo permeado, conforme mostrado na Figura 17.

Verifica-se que um aumento na velocidade tangencial resultou em um aumento no fluxo permeado. Quando se trabalha com suco com polpa, um aumento da velocidade tangencial leva a um aumento do fluxo permeado, por se manter sob controle a camada de gel que se forma na superfície da membrana. Altas velocidades tangenciais reduzem o efeito da camada de polarização e evitam o acúmulo de partículas na superfície das membranas. Neste caso, ocorreu um aumento de aproximadamente 13% quando a velocidade tangencial foi aumentada de 0,2 m/s para 1,4 m/s. Deve-se ressaltar que este aumento no fluxo permeado, em função da velocidade tangencial, ocorreu na pressão e temperaturas avaliados e nas condições específicas do suco empregado nos ensaios. Para uma solução pura ou um suco livre de polpa espera-se que a velocidade tangencial não exerça influência significativa no fluxo permeado.

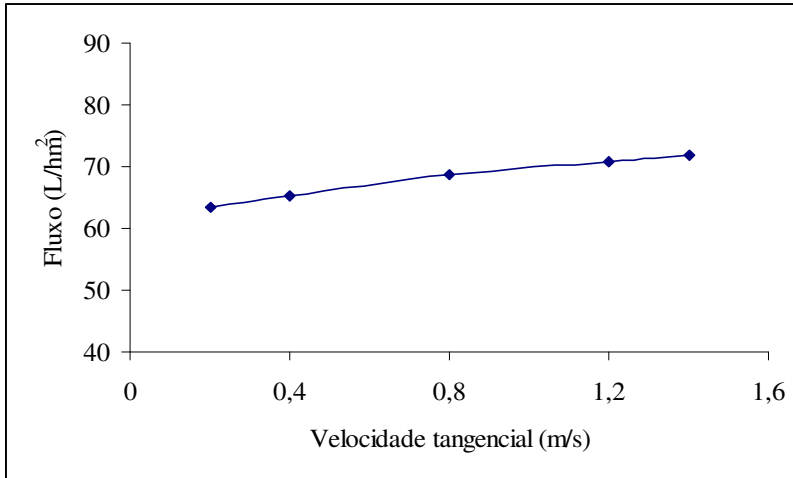


Figura 17. Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã em função da velocidade tangencial – pressão transmembrana de 1,5 bar e temperatura de 30°C.

Ushikubo (2006) observou um efeito positivo no fluxo permeado com o aumento da velocidade tangencial (de 4 m/s para 6 m/s). Este autor verificou que a baixas pressões e realizando-se tratamento enzimático no suco, foi possível aumentar em até 14% o fluxo permeado, à velocidade tangencial de 6 m/s, embora esta velocidade seja considerada alta para os padrões industriais. O autor salienta que ao definir os parâmetros ótimos de um processo, deve-se ponderar o gasto energético provocado, neste caso, pela maior potência requerida da bomba.

Outros trabalhos, disponíveis na literatura, mostram um aumento no fluxo permeado com um aumento na velocidade tangencial, como aqueles realizados na ultrafiltração de suco de maçã (Fukumoto et al, 1998; Vladisavljević et al, 2003) e na microfiltração de suco de maracujá (Vaillant et al, 1999).

## 5.6 Efeito da temperatura no fluxo permeado

A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam no fluxo permeado. Os efeitos precisam ser considerados levando-se em conta as resistências térmicas tanto da membrana quanto dos produtos a serem processados. A Figura 18 mostra a influência da temperatura no fluxo permeado do suco de maçã.

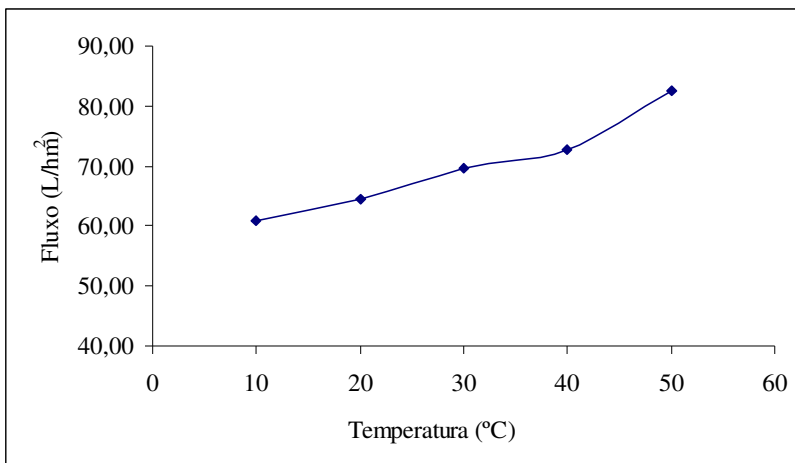


Figura 18. Comportamento do fluxo permeado de suco de maçã em função da temperatura sob condições de pressão transmembrana de 1,5 bar e velocidade tangencial de 1,0 m/s.

Observa-se uma relação direta entre a temperatura e o fluxo permeado. O aumento na temperatura do processo tende a reduzir a viscosidade do suco e aumentar a sua difusividade através da camada de gel e da própria membrana. Assim, o aumento da temperatura, dentro de certos limites, resulta em aumento do fluxo permeado. Como comentado anteriormente, o limite de temperatura deve ser sempre estabelecido em função da termoresistência da membrana, aspectos econômicos inerentes ao consumo de energia e, principalmente, a sensibilidade ao calor dos compostos presentes no produto.

Vladisavljević e colaboradores (2003), estudando a clarificação do suco de maçã por ultrafiltração, avaliaram o fluxo permeado trabalhando com temperaturas de 20°C a 55°C. Os fluxos de permeados maiores foram encontrados em maiores temperaturas (55°C), devido a menor viscosidade do permeado e difusidade através da membrana.

He e colaboradores (2007) também avaliaram o efeito da temperatura na ultrafiltração do suco de maçã, observando que um aumento na temperatura do processo de 23°C para 50°C, resultou em aumento do fluxo permeado devido à diminuição da viscosidade do suco e aumento do coeficiente de transferência de massa. Os autores salientam que para minimizar potenciais mudanças no sabor, induzidas pelo calor, a temperatura de processo não deverá ultrapassar 50°C. Além disto, deve-se considerar que maiores temperaturas de processo, mesmo dentro de limites apropriados e resultando em maiores fluxos permeados, implica necessariamente em maior gasto energético. Portanto, é importante se levar em conta os custos e benefícios na otimização dos parâmetros físicos do processo.

### 5.7 Efeito da pressão transmembrana no fluxo permeado

A pressão transmembrana é a força motriz necessária à separação nos processos onde se utilizam membranas de microfiltração e ultrafiltração. Não fosse o efeito da compactação da membrana e da camada de gel e a colmatagem dos poros, um aumento na pressão resultaria num aumento diretamente proporcional no fluxo permeado.

A Figura 19 mostra o comportamento do fluxo permeado em função da pressão transmembrana para o suco de maçã.

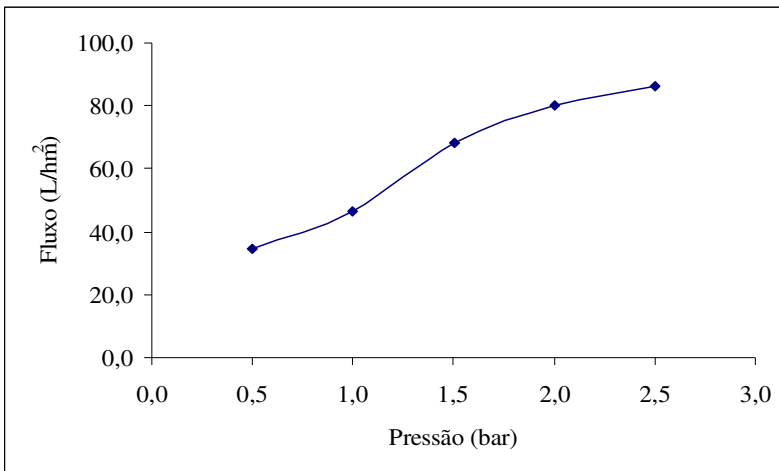


Figura 19. Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã em função da pressão transmembrana no processamento conduzido à 30°C e velocidade tangencial de 1 m/s.

Observa-se que, especificamente neste caso, e dentro dos limites estudados, o fluxo permeado aumenta com o aumento da pressão. Pressões acima deste limite crítico forçam mais as macromoléculas retidas na superfície da membrana, podendo provocar o entupimento dos poros. Assim, na microfiltração é aconselhável trabalhar com pressões abaixo desse valor crítico, para se evitar, também, a compactação da membrana. Observa-se que a partir da pressão de 1,5 bar, diminui a taxa de acréscimo do fluxo permeado.

Em diversos trabalhos disponíveis na literatura, verificaram-se também aumentos do fluxo permeado com o aumento da pressão transmembrana até um valor limite. Após este limite, o fluxo permeado se mantém ou tende a decrescer. Ushikubo (2006) estudou a microfiltração da polpa de umbu, variando as condições operacionais pressão transmembrana (0,5 bar, 0,8 bar e 1,1 bar) e velocidade tangencial (4 m/s, 5 m/s e 6 m/s) e verificando seu efeito no fluxo permeado. As melhores condições encontradas foram velocidade tangencial de 6 m/s e pressão transmembrana de 0,5 bar, pois resultaram em valores de fluxo permeado mais altos e menor entupimento da membrana. Vladislavljević e colaboradores (2003) estudaram a ultrafiltração de suco de maçã, trabalhando com pressões transmembrana de 1 bar à 4 bar e verificando seu efeito no fluxo permeado. Os maiores fluxos foram obtidos com pressão transmembrana de 2 bar.

## **5.8 Coeficiente de colmatagem da membrana**

O coeficiente de colmatagem (CC) é caracterizado pela penetração de pequenas partículas nos poros da membrana. O fenômeno pode se agravar quando as partículas têm um tamanho muito próximo aos poros da membrana ou quando ocorre uma adsorção destas partículas pelo polímero constituinte da membrana. Neste último caso, somente uma limpeza química poderá dessorver estas partículas. Convencionou-se que uma membrana limpa apresenta o “CC” de zero, enquanto uma membrana com os poros completamente bloqueados apresenta o “CC” unitário. Neste trabalho, calculou-se o CC da membrana de acordo com a Equação 4 e os resultados estão apresentados na Figura 20.

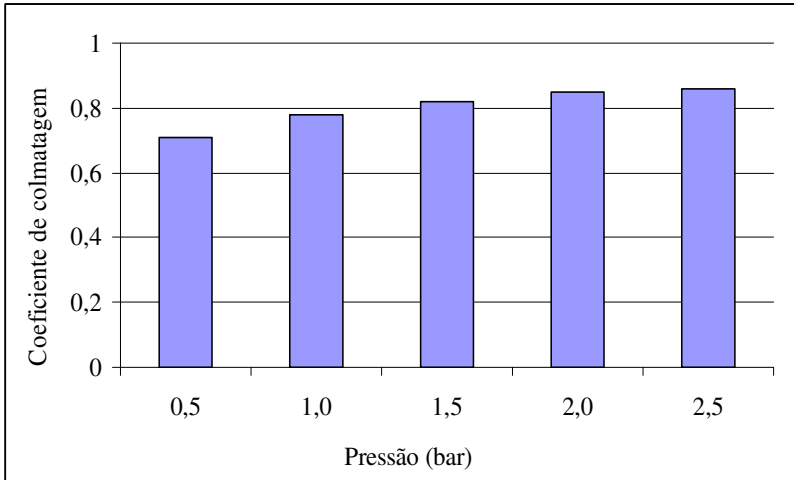


Figura 20. Coeficiente de colmatagem da membrana de microfiltração em função da pressão transmembrana durante a microfiltração do suco de maçã à 25°C e velocidade tangencial de 1,0 m/s.

Pode-se observar que a pressão transmembrana tem influência no CC da membrana, sendo que este valor aumenta para maiores valores de pressão transmembrana. Quando se aumentou a pressão de 0,5 bar para 2,5 bar, obteve-se um aumento de 21% no coeficiente de colmatagem da membrana. Como mostrado anteriormente, ficou evidenciado que maiores pressões transmembrana levam a maiores fluxos permeados. Maiores fluxos permeados sempre levam a maiores problemas de colmatagem porque maior quantidade de material ficará retida na superfície da membrana ou no interior de seus poros.

Quando a membrana apresenta poros com dimensões maiores que o soluto, pode ocorrer, dependendo da natureza do soluto e da membrana, o entupimento interno dos poros, causando uma rápida queda de fluxo permeado, resultando em uma camada de difícil remoção. Porém, quando o soluto possui dimensões maiores que o diâmetro dos poros e não há adsorção, o mesmo fica retido na parte externa da membrana, e as forças de arraste geradas pelo escoamento carregam estas moléculas (CHERYAN, 1998). Neste caso, a colmatagem é controlada e não exerce grande influência sobre o fluxo permeado.



De acordo com Bruijn e colaboradores (2003), a taxa de colmatagem aumenta com o uso de pressões transmembrana mais altas e à baixas velocidades tangenciais. Brião (2000) encontrou coeficientes de colmatagem de 0,90 à 2,94 bar e 0,76 à 0,98 bar, trabalhando com ultrafiltração de efluente de laticínios, provavelmente devido às proteínas e gordura, abundantes neste tipo de material.

## 5.9 Limpeza da membrana

Após o uso, é fundamental que se proceda à limpeza da membrana para que se restaure o fluxo inicial e evite a proliferação ou até mesmo, dependendo da membrana, a deterioração microbiana.

Foram realizados testes para avaliar os diferentes procedimentos de limpeza e os fluxos de água destilada após a limpeza da membrana estão apresentados na Figura 21.

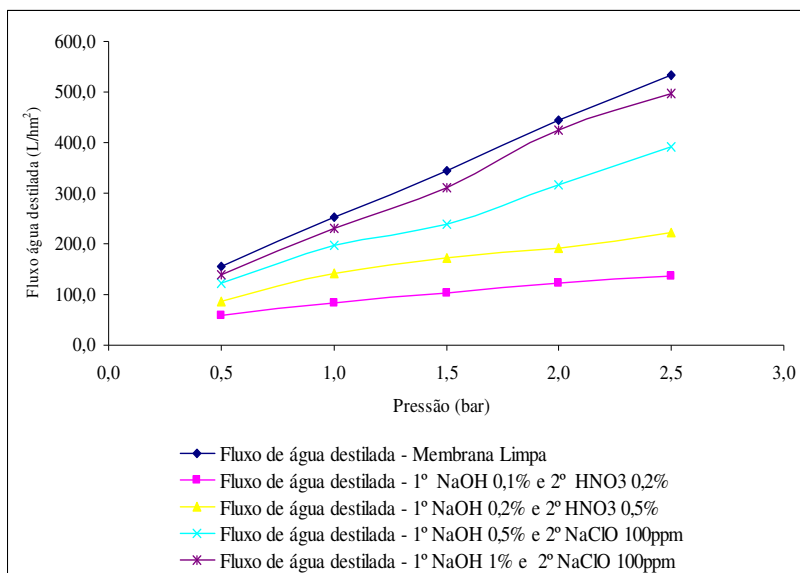


Figura 21. Fluxo de água destilada após a limpeza da membrana para cada ciclo de limpeza realizado à 25°C e velocidade tangencial de 1 m/s.

Após o enxágue da membrana com água destilada, procedeu-se à limpeza apenas com solução de NaOH (0,1%). Notou-se que esta solução contribuiu para a limpeza da membrana, porém, somente ela não foi suficiente para retornar o fluxo permeado ao seu valor inicial. Desta forma, após utilizar-se solução de NaOH (0,1%), circulou-se solução ácida com ácido nítrico à 0,2% e 0,5%. A limpeza ácida não contribuiu de forma significativa para a limpeza da membrana, não se observando aumento nos fluxos permeados. Adicionou-se, então, após a circulação de NaOH, solução de hipoclorito de sódio, onde foi observado aumento considerável no fluxo. As concentrações da solução de NaOH foram corrigidas até que se obtivesse um fluxo de água destilada próximo ao fluxo da membrana limpa.

A partir do procedimento de limpeza realizado primeiramente com solução de NaOH à 1% e depois solução de NaClO à 100 ppm, foi possível obter valores de fluxo em torno de 90% do valor do fluxo de água destilada da membrana limpa.

Alvarez e colaboradores (1996) realizaram a limpeza de membrana cerâmica após a microfiltração de suco de maçã com uma etapa de solução 1,5% de NaOH e outra de solução 1mg/L de NaClO por 40 min cada, repetindo este procedimento até que o fluxo permeado fosse elevado à pelo menos 95% do valor original. Assim como neste trabalho, os autores não observaram aumento no fluxo permeado com a utilização de solução ácida, como mostrado na Figura 21.

Vladislavljević e colaboradores (2003) também relataram que não observaram efeitos positivos na recuperação do fluxo permeado de suco de frutas, utilizando-se soluções ácidas. No trabalho, os autores concluíram a eficiência da limpeza com a utilização de NaOH 1% e de 1 mg/L de NaClO por 30 min.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que a microfiltração do suco de maçã resultou em um permeado com teor médio de sólidos solúveis de 16,6 °Brix, pH de 3,76 e acidez titulável total em torno de 0,36 g/100 mL. Houve estabilização dos valores de fluxo permeado em torno de 66 L/hm<sup>2</sup>.

De acordo com o resultado do planejamento experimental para avaliar o efeito das variáveis no fluxo permeado, obtiveram-se os maiores fluxos permeados à pressão transmembrana de 1,5 bar, temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,0 m/s.

A pressão transmembrana foi a variável que apresentou maior influência sobre o fluxo permeado, variando do nível inferior (0,5 bar) para o nível superior (2,5 bar) com os fluxos permeados aumentando cerca de 30 unidades (L/h·m<sup>2</sup>). A temperatura também apresentou influência positiva no fluxo permeado, porém com menor intensidade, sendo que quando se aumenta do nível inferior (15°C) para o nível superior (45°C), tem-se um aumento no fluxo em torno de 8 L/h·m<sup>2</sup>.

O estudo da influência das variáveis nas características físico-químicas do suco permeado revelou que a velocidade tangencial tem influencia na cor e na turbidez do suco permeado, sendo que quanto maior a velocidade tangencial utilizada, maior a cor e a turbidez no suco. A temperatura influenciou o teor de sólidos solúveis do suco, sendo que em níveis maiores resultaram em maiores teores de sólidos solúveis no permeado. Já a pressão influencia negativamente o teor de sólidos solúveis do permeado, sendo que quando se aumenta a pressão de trabalho, têm-se diminuição no teor de sólidos solúveis do permeado.

Quando se compara o suco natural com o suco microfiltrado, percebe-se pequena variação do pH e da acidez. O suco microfiltrado tem o seu Brix reduzido em aproximadamente 23%. Há reduções importantes na cor e na turbidez do suco clarificado, de 65% e 74%, respectivamente.

O tratamento enzimático influenciou positivamente o fluxo permeado. O fluxo permeado estabilizado de suco de maçã tratado com enzimas aumentou 27,2% em relação ao fluxo estabilizado de suco de maçã não tratado com enzimas.

O aumento na pressão transmembrana contribuiu para um maior entupimento dos poros da membrana. Quando se aumentou a pressão de 0,5 bar à 2,5 bar, o aumento do coeficiente de colmatagem foi de 21%.

Finalmente, conclui-se que a microfiltração é uma alternativa viável à ultrafiltração na clarificação do suco de maçã. As principais vantagens são uso de menores pressões resultando em menor custo com bombeamento e investimento menor comparado com a ultrafiltração.

O procedimento de limpeza que se mostrou mais eficiente e vantajoso foi quando se utilizou um ciclo com solução de NaOH 1% e solução de NaClO 100 ppm.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKORTA, I.; GARBISU, C.; LLAMA, M.J.; SERRA, J.L. Industrial applications of pectic enzymes: a review. **Process Biochemistry**, v.33, p.21-28, 1998.

ÁLVAREZ, V.; ANDRES, L. J.; RIERA, F. A.; ÁLVAREZ, R. Microfiltration of apple juice using inorganic membranes: process optimization and juice stability. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 74, p. 156-162, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE MAÇÃ Dados estatísticos sobre a cultura da macieira. Disponível em: <<http://www.abpm.org.br>>. Acesso em: 18 nov. 2008.

BARATO, N. C. **Clarificação de suco de caju através de separação por membranas**. (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008

BARROS, S.T.D. **Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração**: Modelagem e Simulação do Fluxo permeado e Determinação dos Mecanismos de *Fouling*. UNICAMP/SP, 2002, 239 p., Tese de doutorado.

BRASIL, I.M.; MAIA, G.A.; FIGUEIREDO, R.W. Estudo do rendimento do suco de goiaba extraído por tratamento enzimático. In: **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.16 n.1, p.57-61, Jan.-Mai. 1996

BRASIL. Leis, Decretos, etc. Instrução Normativa nº 1, de 7 jan. 2000, do Ministério da Agricultura. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 6, 10 jan. 2000. Seção I, p. 54-58. [Aprova os Regulamentos Técnicos para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpas e sucos de frutas]

BRAUN, G. World market (s) for apple juice concentrate 2003 – missing apples? **Fruit Processing**, Oberhonnerfeld, v.13, n.6, p.422-425, nov/dez, 2003.

BRIÃO, V. B. **Estudo de prevenção à poluição em uma indústria de laticínios**. Maringá, 2000. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2000.

BRUIJN, J.P.F.; VENEGAS, J.A.; MARTÍNEZ, J.A.; BÓRQUEZ, R. Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice. **Swiss Society of Food Science and Technology**, v.36, p.397-406, 2003.

CABRAL, L.M.C., NAVES, L.C., LEITE, S.G.F., DA MATTA, V.M. Esterilização de suco de acerola por microfiltração. *Revista da SBCTA*, RJ, 1998.

CAMPOS, D. C. P.; SANTOS, A. S.; WOLKOFF, D. B.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C.; COURI, S. Cashew apple juice stabilization by microfiltration. **Desalination**, v. 148, p. 61-65, 2002.

CECCHI, H.M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análises de Alimentos**, Campinas; Editora da Unicamp: Brasil, 1999.

CHERUBIN, R.A. **Agroindústria da maçã**. Ponta Grossa, 1996. p.120. (Relatório final de estágio na área de agroindústria de maçã, subsidiado pelo Programa RHAÉ – AGROINDÚSTRIA através do CNPq em nível de Desenvolvimento Tecnológico e Industrial – DTI).

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998. 527 p.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2ª ed. rev. e ampl. Lavras: Ed. UFLA, 2005. 783 p.

DEMIATE, I.M.; LARA, P.S.B.; NOGUEIRA, A.; WOSIACKI, G. Propriedades físicas, químicas e funcionais de amido de maçã. **Semina**, v.24, n.2, p.281-287, 2004.

de PAULA, B.; GOMES, F.S.; COURI, S.; MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C. Hidrólise do suco de maracujá utilizando um complexo enzimático obtido através do mutante *Aspergillus niger* 3T5B8. In: **Anais da XI Jornada de Iniciação Científica da UFRJ**, Rio de Janeiro, v.11, 2001.

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

do CANTO, W.L. **Produção, Usos e Mercados de Enzimas (Estudos econômicos – Alimentos Processados)**. Campinas: ITAL, 1995.

DZIEZAK, J. D. Membrane separation technology offers processors unlimited potential. **Food Technology**, v. 44, n. 9, p. 108-113, 1990.

FUKUMOTO, L. R.; DELAQUIS, P.; GIRARD, B. Microfiltration and Ultrafiltration Ceramic Membranes for Apple Juice Clarification. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 5, p. 845-850, 1998.

GEKAS, V.; BARALLA, G.; FLORES, V. Applications of membrane technology in the food industry. **Food Science and Technology international**, v.4, p.311-328, 1998.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L.R. Apple juice clarification using microfiltration and ultrafiltration polymeric membranes. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.32, p.290-298, 1999.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 40, n. 2, p. 91-157, 2000.

GONZÁLEZ, M.F.; ÚBEDA, J.F.; VASUDEVAN, T.G.; OTERO, R.R.C.; BRIONES, A.I. Evaluation of polygalacturonase activity in *Saccharomyces cerevisiae* wine strains. **FEMS Microbiology Letters**, v.237, p.261-266, 2004.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química – COPPE/UFRJ. E-papers Serviços Editoriais. 2006. 180p.

HE, Y.; JI, Z.; LI, S. Effective clarification of apple juice using membrane filtration without enzyme and pasteurization pretreatment. **Separation Purification Technology**, v.57, p.366-373, 2007.

IBGE, Levantamento Sistemático de Produção Agrícola, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, v.1, Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. São Paulo: IMESP, 3ª Ed., 1985, p.59.

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

JULIANO, L. N. **Preparação e caracterização de membranas para clarificação de suco de frutas**. (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 85p., 2000.

KAYSHAP, D.R.; VOHRA, P.K.; CHOPRA, S.; TEWARI, R. Applications of pectinases in the commercial sector: a review. **Bioresource Technology**, v.77, p.215-227, 2001.

MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C.; MORETTI, R.M. Clarification of acerola juice by enzymatic treatment and microfiltration. **Alimentaria**, v.309, p.127-130, 2000.

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

NOBREGA, R., BORGES, C.P., HABERT, A.C. Processos de separação por membranas. In: JUNIOR, A.P., KILIKIAN, B.V. **Purificação de produtos biotecnológicos**. Editora Manole Ltda, São Paulo, 2005. p37-88.

NOSSE, A.T.; LAVEZO, A.E.; SATO, E.N.; BRESOLIM, I.T.L.; de BARROS, S.T.D.; MENDES, E.S. Preparação e Caracterização de membranas microporosas e assimétricas, eficazes no processo de clarificação da polpa de acerola tratada enzimaticamente. In: **4º Congresso Ibero-Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas – CITEM**, Florianópolis, SC, Jul., p.151-155, 2003.

NOVO NORDISK – A Ação das Enzimas, apostila, 49p. 1992.



NOVOZYMES Disponível em: <http://www.novozymes.com.br> Acesso em: 20 out. 2008.

PAM Membranas Seletivas – Disponível em: <http://www.pam-membranas.com.br> Acesso em: 25 jul. 2008.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**, FEA/DTA/UNICAMP/SP, 1997. 139 p. Tese Doutorado.

PORTER, M.C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990. 604p.

PRATO, A.M.; SCHREINER, T.; MORENO, T.; SILVA, E.D.; MENDES, E.S.; BARROS, S.T.D. Avaliação das condições operacionais de processo e da qualidade do permeado obtido na clarificação por ultrafiltração da polpa de acerola tratada enzimaticamente. In: **4º Congresso Ibero-Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas – CITEM**, Florianópolis, SC, Jul., p.165-170, 2003.

RAMACHANDRA Rao, H.G. Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk. **Desalination**, V.144, p. 319 – 324, 2002.

RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. **Membrane Processes**. Chichester: John Wiley & Sons, 1989. 459 p.

SANTIN, M.M. **Aplicação de tratamento enzimático combinado à microfiltração na clarificação de suco de pêsego**. URI, Erechim/RS, 2004, 79p. Dissertação de mestrado.

SILVA, N.C.C. **Produto vinificado espumante de maçã obtido com células imobilizadas**. (Mestrado em Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997, 102p.

SOUSA, C.R. **Avaliação de processo de produção de água de coco por ultrafiltração e envase asséptico em garrafas de vidro**. (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006, 138 p.

TAJCHAKAVIT, S.; BOYE, J.I.; COUTURE, R. Effect of processing on post-bottling haze formation in apple juice. **Food Research International**, v.34, p.415-424, 2001.

USHIKUBO, F. Y. **Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração de polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.)**. (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006

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

VAILLANT, F.; CISSE, M.; CHAVERRI, M.; PEREZ, A.M.; DORNIER, M.; VIQUEZ, F.; DHUIQUE-MAYER, C. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.6, p.213-220, 2005.

VERA, E.; RUALES, J.; DORNIER, M.; SANDEAUX, J.; PERSIN, F.; PORCELLY, G.; VAILLANT, F.; REYNES, M. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. **Journal of Food Engineering**, v.59, p.361-367, 2003.

VLADISAVLJEVIĆ, G.T.; VUKOSAVLJEVIĆ, P.; BUKOVIĆ, B. Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. **Journal of Food Engineering**, v.60, p.241-247, 2003.

WARCZOK, J.; FERRANDO, M.; LÓPEZ, F.; GÜELL, C. Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 63 – 70, 2004.

WOSIACKI, G., NOGUEIRA, A. Suco de maçã. In: VENTURINI FILHO, W.G. **Tecnologia de Bebidas**. Editora Edgard Blücher: São Paulo, 2005. p 255-291.

WOSIACKI, G.; NOGUEIRA, A.; SILVA, N.C.C.; DENARDI, F.; CAMILO, A. P. Apple varieties growing in subtropical areas: the situation in Santa Catarina – Brazil. **Fruit Processing**, Oberhonnerfeld, v.12, p.19-28, 2002.

YOUN, K.S.; HONG, J.H.; BAE, D.H.; KIM, S.J.; KIM, S.D. Effective clarifying process of reconstituted apple juice using membrane filtration with filter-aid pretreatment. **Journal of Membrane Science**, v.228, p.179-186, 2004.