



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos**

**BRUNA KLEIN**

**REDUÇÃO DE BRUX E ACIDEZ EM SUCOS DE FRUTAS**  
**ATRAVÉS DE NANOFILTRAÇÃO**

**Florianópolis/SC**  
**2009**



**BRUNA KLEIN**

**REDUÇÃO DE BRUX E ACIDEZ EM SUCOS DE FRUTAS  
ATRAVÉS DE NANOFILTRAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

**Orientador:**

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

**Florianópolis/SC  
Abril de 2009**



**BRUNA KLEIN**

**REDUÇÃO DE BRIX E ACIDEZ EM SUCOS DE FRUTAS  
ATRAVÉS DE NANOFILTRAÇÃO**

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.

Florianópolis, 30 de Abril de 2009.

---

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus  
Orientador

---

Profa. Dr. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz  
Coordenadora do CPGEA

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

---

Profa. Dr. Elane Schwinden Prudêncio



*Dedico este trabalho a quem tanto amo, meus pais,  
Idelberto Antônio Klein e Elza Maria Broch Klein.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meu caminho e por ter me dado forças para superar todos os obstáculos.

Aos meus amados Pais pela vida que me deram e por todo amor incondicional. Por sempre acreditarem na minha capacidade e assim me proporcionaram todas as possibilidades de crescimento através do conhecimento. Reconheço e agradeço de todo coração os sacrifícios que fizeram e o quanto trabalharam para que eu chegasse até aqui. Pela força, paciência, compreensão e incentivo que me deram nos momentos mais difíceis. Por não deixarem que eu desistisse dos meus sonhos por mais longe que eles estivessem. Vocês são meu exemplo de superação, caráter, honestidade e solidariedade.

Agradeço a minha querida irmã Brenda por estar sempre ao meu lado torcendo por mim, pelo sorriso nas horas de dificuldade e por ser minha grande amiga e companheira ao longo de toda vida.

Ao meu orientador, Professor José Carlos Cunha Petrus, pelo exemplo, apoio, incentivo, pelos ensinamentos e, sobretudo, pela paciência com que me ajudou a concluir esse trabalho.

As minhas queridas amigas Bruna e Fran, pelo carinho, pela força, conhecimentos transmitidos, compreensão e incentivo. Pelos momentos inenarráveis que passamos juntas, por darem leveza e graça aos meus dias. Obrigada por toda ajuda nos momentos difíceis.

A minha amiga do coração Paty, que mesmo longe me deu força e apoio para vencer os obstáculos e sempre tinha um ombro amigo e um conselho valioso nas horas de dificuldade.

Agradeço a Professora Maria Tereza Friedrich da Universidade de Passo Fundo pela ajuda nas análises cromatográficas.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

À todas as pessoas que contribuíram e torceram para o desenvolvimento deste trabalho.



## RESUMO

O maracujá (*Passiflora edulis flavicarpa*) tem um flavor especial e intenso, porém em consequência da sua elevada acidez somente quantidades limitadas do suco podem ser adicionadas aos produtos alimentícios. Por outro lado, problemas de saúde ou preocupações com a estética corporal, têm estimulado a pesquisa e o desenvolvimento de produtos com baixo teor de açúcar, dentre estes produtos estão os sucos de frutas, como o de maçã (*Pyrus malus*, L.). Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido considerados como uma alternativa viável na redução de acidez e açúcar em suco de frutas. Além disto, representam uma tecnologia limpa que não utiliza conservante e não altera o sabor do produto. Neste trabalho, sucos de maçã e maracujá foram nanofiltrados utilizando-se membrana polimérica na configuração espiral. O objetivo principal foi de reduzir o teor de sólidos solúveis no suco de maçã e de acidez no suco de maracujá. Também foram avaliados os efeitos da temperatura, pressão e velocidade tangencial, durante a nanofiltração do suco de maçã e investigado o comportamento da acidez em relação às condições operacionais, na nanofiltração do suco de maracujá. Nas condições utilizadas neste trabalho, foi possível uma redução de 19% nos sólidos solúveis do suco de maçã, sem alteração significativa de sua acidez. Verificou-se que, durante a nanofiltração, o fluxo permeado do suco de maçã foi diretamente proporcional ao aumento da pressão. Os resultados também mostraram uma proporcionalidade direta entre a temperatura e o fluxo permeado. Um aumento da temperatura de nanofiltração a partir de 36°C resultou no aumento dos valores de brix, conseqüentemente, um aumento na permeação dos açúcares presentes no suco de maçã. Quanto ao suco de maracujá, houve uma redução de até 25% na acidez total. O fluxo de permeado, durante a nanofiltração do suco também foi diretamente proporcional ao aumento da pressão. Variações de pressão de 2 a 8 bar e de temperatura de 20 a 50°C não provocaram diferenças nos valores de pH no permeado. Verificou-se uma redução da acidez titulável em função do aumento da pressão transmembrana durante a nanofiltração, enquanto ocorreu um aumento da acidez titulável do permeado com o aumento da temperatura. Teste de histerese mostrou que a membrana de nanofiltração utilizada sofreu compactação durante o aumento da pressão. Por outro, o coeficiente de colmatagem (CC) foi maior para maiores pressões em razão de uma maior permeação e, conseqüentemente, deve ser controlada através da velocidade tangencial e membranas com pontos de corte apropriados. Isto porque pressões mais elevadas são necessárias para a obtenção de fluxos permeados compatíveis com a realidade industrial. Finalmente pode-se concluir que a nanofiltração foi eficaz na redução de sólidos solúveis no suco de maçã e de acidez no suco de maracujá.

**Palavras-chaves:** Membrana; Nanofiltração; Suco de frutas; Desacidificação; Brix.



## ABSTRACT

Passion fruit (*Passiflora edulis flavicarpa*) has a particular and intense flavor; however, due to its high acidity only limited amounts of juice can be added to food products. On the other hand, problems related to health or body esthetics concerns have stimulated research and the development of products with low sugar content, which include fruit juices, such as apple juice (*Pyrus malus*, L.). Membrane separation processes (MSP) have been considered as a viable alternative in the reduction of acidity and sugar in fruit juice. Furthermore, this is a clean technology which does not require preservatives and does not alter the taste of the product. In this study, apple and passion fruit juices were nanofiltered using a polymeric membrane in a spiral configuration. The main objective was to reduce the soluble solids content of the apple juice and the acidity of the passion fruit juice. The effects of temperature, pressure and tangential velocity were also evaluated during the nanofiltration of the apple juice and the behavior of the acidity was investigated in relation to the operating conditions in the nanofiltration of the passion fruit juice. Under the conditions used in this study, it was possible to achieve a 19% reduction in the soluble solids of the apple juice, without altering significantly its acidity. It was verified that during the nanofiltration the permeate flux of the apple juice was directly proportional to the increase in pressure. The results also showed a direct proportionality between temperature and permeate flux. An increase in the nanofiltration temperature from 36°C resulted in an increase in the brix values and, consequently, an increase in the permeation of sugars present in the apple juice. Regarding the passion fruit juice, there was a reduction of up to 25% in the total acidity. The permeate flux during the nanofiltration of this juice was also directly proportional to the pressure increase. Variations in the pressure from 2 to 8 bar and in the temperature from 20 to 50°C did not result in changes in the pH values of the permeate. A reduction in the titratable acidity was verified as a function of the increase in the transmembrane pressure during the nanofiltration, whereas there was an increase in the titratable acidity of the permeate with the increase in temperature. The hysteresis test showed that the nanofiltration membrane underwent compaction during the pressure increase. However, the clogging coefficient (CC) increased at higher pressures due to a greater permeation and, thus, it must be controlled through the tangential velocity and membranes with appropriate cut-off points. This is because higher pressures are required for the obtainment of permeate fluxes compatible with the industrial reality. Finally, it can be concluded that the nanofiltration was efficient in the reduction of soluble solids in apple juice and acidity in passion fruit juice.

**Keywords:** Membrane; Nanofiltration; Fruit juice; Deacidification; Brix.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Filtração convencional x filtração tangencial.....	31
<b>Figura 2</b> - Tipos de membranas em função das espécies retidas.....	34
<b>Figura 3</b> - Esquema simplificado da unidade piloto de nanofiltração utilizada nos experimentos .....	40
<b>Figura 4</b> - Aspecto visual (da esquerda para a direita) do suco de maçã original, concentrado (retentado) e permeado da nanofiltração.....	49
<b>Figura 5</b> - Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã em função da pressão transmembrana – temperatura de 44°C e velocidade tangencial de 1,4m/s.....	50
<b>Figura 6</b> - Teor de sólidos solúveis (°Brix) no permeado da nanofiltração do suco de maçã em função da pressão transmembrana – temperatura de 44°C e velocidade tangencial de 1,4m/s.....	51
<b>Figura 7</b> - Comportamento do fluxo permeado de maçã em função da temperatura durante a nanofiltração - pressão transmembrana de 9 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	52
<b>Figura 8</b> - Teor de sólidos solúveis (°Brix) no permeado do suco de maçã durante a nanofiltração em função da temperatura – pressão transmembrana de 9 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	53
<b>Figura 9</b> - Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã durante a nanofiltração em função da velocidade tangencial – temperatura de 44°C e pressão transmembrana de 9 bar. .	54
<b>Figura 10</b> - Teor de sólidos solúveis (°Brix) no retentado do suco de maçã durante a nanofiltração, em função da velocidade tangencial – temperatura de 44°C e pressão transmembrana de 9 bar. ....	55
<b>Figura 11</b> - Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã durante a nanofiltração, em função do fator de redução do volume (FRV) no tanque de alimentação – temperatura de 30°C, pressão transmembrana de 9 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	56
<b>Figura 12</b> - Sólidos solúveis (°Brix) no retentado do suco de maçã durante a nanofiltração, em função do fator de redução de volume – temperatura de 30°C, pressão de 9 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s.....	56

<b>Figura 13</b> - Histerese da membrana durante a nanofiltração do suco de maçã – temperatura de 42°C e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	57
<b>Figura 14</b> - Aspecto visual (da esquerda para a direita) do suco de maracujá original, permeado, retentado e suco reconstituído de menor acidez. ....	60
<b>Figura 15</b> - Influência da pressão transmembrana no fluxo permeado do suco de maracujá nanofiltrado a 30°C e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	62
<b>Figura 16</b> - Efeito da pressão transmembrana sobre o pH do suco de maracujá nanofiltrado à temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	63
<b>Figura 17</b> - Efeito da temperatura sobre o pH do suco de maracujá nanofiltrado à pressão transmembrana de 8 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	63
<b>Figura 18</b> - Efeito da pressão transmembrana sobre a acidez do suco de maracujá nanofiltrado à temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	64
<b>Figura 19</b> - Efeito da temperatura de processo sobre a acidez do suco de maracujá nanofiltrado à pressão transmembrana de 8 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s. ....	64
<b>Figura 20</b> - Efeito da pressão transmembrana sobre o coeficiente de colmatagem da membrana durante a nanofiltração do suco de maracujá.....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características físico-químicas do suco de maracujá.....	22
<b>Tabela 2</b> - Parâmetros químicos e físico-químicos dos sucos integrais de maracujá de diferentes marcas comerciais.....	23
<b>Tabela 3</b> - Características físico-químicas do suco de maçã.....	25
<b>Tabela 4</b> - Composição físico-química das amostras de suco de maçã	26
<b>Tabela 5</b> - Ácidos orgânicos predominantes em alguns cultivares de frutas e hortaliças.....	27
<b>Tabela 6</b> - Principais processos com membranas e a força motriz necessária à separação .....	32
<b>Tabela 7</b> - Espécies retidas em OI, NF, UF e MF.....	32
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros da membrana de nanofiltração utilizada nos experimentos. ....	41
<b>Tabela 9</b> - Análises físico-químicas do suco de maçã nanofiltrado a 30°C e pressão transmembrana de 8 bar. ....	46
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros analíticos do suco de maracujá nanofiltrado a 30°C e pressão transmembrana de 8 bar. ....	59
<b>Tabela 11</b> - Resultado da análise cromatográfica dos ácidos presentes no suco de maracujá inicial, no permeado (nanofiltrado a 30°C e 8 bar), no suco reconstituído e % de redução dos ácidos em relação ao suco inicial. ....	61



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
2.1 Objetivo Geral.....	21
2.2 Objetivos Específicos .....	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
3.1 Maracujá .....	22
3.2 Maçã .....	24
3.3 Acidez .....	26
3.4 Açúcares .....	28
3.5 Processos de separação com membranas (PSM) .....	28
3.5.1 Definição de membrana .....	29
3.5.2 Morfologia .....	29
3.5.3 Filtração convencional versus filtração tangencial .....	30
3.5.4 Força motriz.....	31
3.5.5 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado .....	33
3.6 Membranas de nanofiltração.....	34
3.6.1 Aplicação da nanofiltração em sucos de frutas .....	37
3.7 Processos convencionais de desacidificação de sucos de frutas .....	38
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
4.1 Matéria - prima .....	40
4.2 Unidade de nanofiltração .....	40
4.3 Procedimento experimental .....	41
4.4 Análise de fluxo.....	42
4.5 Coeficiente de colmatação .....	43
4.6 Determinação de sólidos solúveis .....	43
4.7 Determinação do pH .....	43
4.8 Determinação de cor e turbidez .....	44
4.9 Determinação da acidez titulável .....	44
4.10 Determinação dos ácidos orgânicos.....	44
4.11 Análise estatística .....	45

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
5.1 Suco de maçã .....	46
5.1.1 Análises físico-químicas do suco de maçã antes e após a nanofiltração .....	46
5.1.2 Efeito das condições operacionais durante a nanofiltração do suco de maçã .....	49
5.1.3 Histerese.....	57
5.2 Suco de maracujá.....	58
5.2.1 Análises físico-químicas do suco de maracujá.....	58
5.2.2 Efeito das condições operacionais na nanofiltração do suco de maracujá.....	61
5.3 Estudo da colmatagem da membrana.....	65
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>70</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O maracujazeiro é originário da América Tropical, com mais de 150 espécies de *Passifloraceas* utilizadas para consumo humano. As espécies mais cultivadas no Brasil e no mundo são o maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*), maracujá-roxo (*Passiflora edulis*) e o maracujá-doce (*Passiflora alata*). O maracujá-amarelo é o mais cultivado no mundo, responsável por mais de 95% da produção do suco consumido no Brasil. O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá, com produção de 480 mil toneladas e área plantada de aproximadamente 36 mil hectares (IBGE, 2007).

O maracujá tem um aroma e flavor especial e intenso o que o torna um ingrediente desejável na formulação de vários produtos alimentícios. Entretanto, em consequência da sua alta acidez somente quantidades limitadas de suco podem ser adicionadas aos produtos alimentícios. A adição de agentes adoçantes ou neutralização são métodos inadequados para diminuir a acidez do suco porque afetam o sabor natural do suco (CALLE et al., 2002).

A maçã (*Pirus males*, L ou *Malus communis*, DC), é uma das frutas mais cultivadas do mundo. Santa Catarina e o Rio Grande do Sul concentram mais de 95% da produção brasileira de maçãs (IBGE, 2007). O plantio da maçã no Brasil teve como primeiro objetivo suprir o mercado interno para consumo in natura. No entanto, hoje apresenta perspectiva favorável também para sua exportação e para a produção e exportação de suco.

Problemas de saúde como diabetes, obesidade, ou mesmo preocupações com a estética corporal tem estimulado a pesquisa e o desenvolvimento de produtos com baixo teor de açúcar. O mercado brasileiro de alimentos dietéticos e para fins especiais, cresceu cerca de 870% nos últimos dez anos. Os produtos que mais contribuíram para esse crescimento foram os refrigerantes, os sucos de frutas e os adoçantes de mesa (ABIAD, 2004).

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser uma alternativa à redução de acidez em suco de maracujá e redução de sólidos solúveis em suco de maçã, pois não utilizam aditivos e não alteram o sabor do produto e, portanto, é adequada ao processamento de sucos de frutas.

O uso dos PSM está crescendo cada vez mais em várias aplicações, por apresentarem muitas vantagens em relação aos métodos convencionais: gastam menos energia, ocupam menos espaço físico, são

fáceis de operar e permitem a separação de compostos termolábeis (NOBREGA et al., 2005).

A nanofiltração (NF) apresenta características intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose inversa. A NF é capaz de realizar separações de moléculas numa ampla faixa de massa molar podendo ser utilizada na indústria de química fina, na recuperação de moléculas com alto valor agregado e na separação de íons monovalentes de multivalentes. A NF tem sido utilizada para obtenção de água potável a partir de águas superficiais e concentração de antibióticos a partir de mostos fermentados e microfiltrados (NOBREGA et al., 2005). Também é utilizada para tratamento de suco de uva (FERRARINI et al., 2001) e concentração parcial de suco de maçã e pêra (WARCZOK et al., 2004).

Na literatura, o número de informações relacionadas à redução de acidez e brix em suco de frutas utilizando tecnologia de membranas é escasso, constituindo um vasto campo que ainda precisa ser investigado.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Reduzir sólidos solúveis e acidez em suco de frutas através de nanofiltração, buscando o maior fluxo permeado através da variação dos parâmetros operacionais.

### **2.2 Objetivos Específicos**

1. Utilizar a nanofiltração para reduzir sólidos solúveis em suco de maçã e acidez em suco de maracujá.
2. Avaliar os efeitos da temperatura, pressão e velocidade tangencial, na nanofiltração de suco de maçã.
3. Verificar o comportamento da acidez em relação às condições operacionais, na nanofiltração de suco de maracujá.
4. Comparar os sucos naturais e nanofiltrados em termos físico-químicos.
5. Avaliar a colmatagem da membrana durante a nanofiltração.
6. Verificar a ocorrência de histerese na membrana.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Maracujá

Existem cerca de 530 variedades tropicais e subtropicais de maracujazeiro sendo 150 nativas do Brasil e dessas 60 produzem frutos que podem ser aproveitados direta ou indiretamente como alimento. O maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) é o mais cultivado no Brasil e destina-se, predominantemente, à produção de sucos. A produção brasileira de maracujá supera a de manga, goiaba e mamão papaia (CHAN, 1993).

O suco de maracujá é definido pela legislação brasileira, através da Instrução Normativa nº 01/00, como sendo a “bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível do maracujá (*Passiflora, spp.*) por meio de processo tecnológico adequado”. Deverão apresentar características de odor e sabor próprios. A coloração varia para o suco de maracujá da cor amarela à alaranjada. As características físico-químicas do suco de maracujá estão apresentadas na Tabela 1 (BRASIL, 2000):

**Tabela 1** - Características físico-químicas do suco de maracujá

	Mínimo	Máximo
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	11,0	-
Acidez total expressa em ácido cítrico (g/100g)	2,50	-
Açúcares totais naturais do maracujá (g/100g)	-	18,0

Fonte: Brasil, 2000

O suco de maracujá, além de fonte de vitaminas e minerais, é amplamente aceito devido às suas características sensoriais que conferem sabor e aroma acentuados ao suco e produtos derivados. O sabor e o aroma do suco de maracujá são extremamente sensíveis ao processamento (SANDI et al., 2003).

O processamento térmico do suco de maracujá pode ocasionar a perda de grande parte dos componentes de aroma e sabor, além de gerar outros componentes aromáticos, não presentes na forma livre, liberados durante o tratamento térmico na presença de ácidos naturais da fruta (FOLEGATTI; MATSUURA, 2002).

O suco de maracujá possui um conteúdo em sólidos solúveis em torno de 15% e alta acidez, com uma relação média entre °Brix/acidez de 5. Os ácidos orgânicos presentes no maracujá são importantes na definição de seu flavor tão característico. O pH no maracujá roxo varia de 2,6 a 3,2 e no amarelo de 2,8 a 3,3. O maracujá amarelo tem o ácido cítrico como ácido predominante (55%), seguido de ácido málico (10,55%) e em menor proporção o ácido láctico (0,58%), malônico (0,13%) e traços do ácido succínico. O maracujá roxo apresenta 13,10% de ácido cítrico, 3,86% de ácido málico, 7,49% de ácido láctico, 4,95% de ácido malônico, 2,42% de ácido succínico. A coloração do suco se deve a um complexo de pigmentos carotenóides, no qual predomina o  $\beta$ -caroteno (SILVA; MERCADANTE, 2002).

Pinheiro et al. (2006) realizaram análises químicas, físico-químicas e biológicas em sucos integrais de abacaxi, caju e maracujá de diferentes marcas comercializadas em Fortaleza (CE). Os resultados das análises químicas e físico-químicas do maracujá estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Parâmetros químicos e físico-químicos dos sucos integrais de maracujá de diferentes marcas comerciais

	Marcas				
	1	2	3	4	5
pH	2,72	2,97	3,00	2,98	3,17
SST (°Brix) a 20°C	13,00	12,5	12,50	12,50	13,30
ATT expressa em ácido cítrico (g/100g)	2,96	4,02	3,52	3,53	3,56
Relação SST/ATT	4,40	3,10	3,60	3,50	3,70
Ácido ascórbico (g/100g)	13,50	19,20	13,50	27,70	5,10
Açúcar redutor em glicose (g/100g)	4,70	3,90	7,30	2,70	4,30
Açúcar não redutor em glicose (g/100g)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Açúcares totais em glicose (g/100g)	4,70	3,90	7,30	2,70	4,30

SST = sólidos solúveis totais; ATT = acidez total titulável; n.d = não detectado

Fonte: Pinheiro et al., 2006

Alves et al. (2001) avaliaram a estabilidade físico-química e sensorial de suco de maracujá pronto para beber, acondicionado em três

tipos de embalagens plásticas, com diferentes propriedades de barreira ao oxigênio, e em uma embalagem cartonada, condicionados a temperatura controlada de  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$  por 90 dias. O suco de maracujá pronto para beber foi caracterizado no início do estudo como tendo o teor de sólidos solúveis de 14,2 a 14,6°Brix. Os valores de pH e acidez (em % de ácido cítrico) permaneceram estáveis em todas as embalagens estudadas durante os 90 dias de estocagem a  $25^{\circ}\text{C}$ , mantendo-se os valores de pH entre 3,0 e 3,3 e os teores de ácido cítrico entre 0,31% a 0,34%. Foi verificada uma redução acentuada no teor de vitamina C durante a estocagem, uma vez que o suco das diversas embalagens no início do estudo apresentou-se entre 14,5 e 23,3mg/100mL de ácido áscorbico e aos 41 dias de estocagem reduziu-se a menos de 1mg/100mL de ácido áscorbico.

### 3.2 Maçã

Segundo a Associação Brasileira dos Produtores de Maçã (2003) a produção de maçã teve um crescimento significativo ao longo dos últimos 30 anos com a implantação dos pomares comerciais compreendendo o sul do Paraná, a Região Serrana e o meio oeste de Santa Catarina e a Serra Gaúcha no norte do Rio Grande do Sul. De acordo com a mesma associação as variedades mais cultivadas são a Gala (46%), a Fuji (45%) e a Golden (6%).

A produção de maçã no Brasil tem como finalidade principal atender à demanda da fruta para consumo *in natura*. O processo de seleção empregado, rigoroso em função da exigência do mercado, gera um descarte que pode alcançar até 30% da produção. Estas maçãs de descarte são consideradas industriais e cerca de 2/3 são frutas absolutamente sadias, apresentando problemas com a aparência, mas podendo ser aproveitadas para a elaboração de suco, sidra, pectina, geléia, dentre outros produtos (WOSIACKI; NOGUEIRA, 2005).

O principal componente do suco de maçã é a água, com valores superiores a 90% da massa total. Possui elevado teor de ácido málico, que pode ser superior a 1g/100mL e que com sua característica de ácido orgânico dicarboxílico 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. Em relação aos teores de açúcares a predominância absoluta é da frutose, com glicose e sacarose completando o total de carboidratos solúveis (WOSIACKI; NOGUEIRA, 2005).

O suco de maçã é definido pela legislação brasileira, Instrução Normativa nº 01/00 como sendo a “bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível da maçã (*Pyrus malus*, L.) por meio de processo tecnológico adequado”. Em relação a sua composição deve apresentar cor variando de branco a translúcido e sabor e aromas próprios. As características físico-químicas do suco de maçã estão apresentadas na Tabela 3 (BRASIL, 2000).

**Tabela 3** - Características físico-químicas do suco de maçã

	Mínimo	Máximo
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	10,5	-
Acidez total expressa em ácido málico (g/100g)	0,15	-
Açúcares totais naturais da maçã (g/100g)	-	13,5
Acidez volátil em ácido acético (g/100g)		0,04

Fonte: Brasil, 2000

O seu sabor apresenta interferências de fatores ambientais, como clima, temperatura, excesso ou escassez de chuvas, composição do solo, variedade e grau de maturação da matéria-prima. Interferem, também, as etapas do processamento no perfil sensorial quando comparado à fruta fresca (JANZANTTI et al., 2003).

Paganini et al. (2004) avaliaram seis cultivares de maçãs (Gala, Eva, Rainha, Fred Hough, Imperatriz e Sansa) em relação aos parâmetros: teores de sólidos solúveis totais, açúcares totais e redutores, sacarose, glicose, frutose e compostos fenólicos totais, além da acidez total titulável (Tabela 4).

Wosiacki et al. (2004) investigaram aspectos de qualidade de interesse industrial de 15 cultivares de maçãs. Os sucos preparados com estes diferentes cultivares apresentaram uma variação de sólidos solúveis (°Brix) de 12 a 16 e um valor médio de ácido málico de 0,362g/100mL. Os teores de compostos fenólicos apresentaram uma média de 316mg/L. Os teores de açúcares redutores totais apresentaram um valor médio de 11,78g/100mL, 2,93g/100mL de sacarose, 1,96g/100mL de glicose e 6,90g/100mL de frutose.

Eisele e Drake (2005) determinaram as características composicionais de suco de maçã de 175 variedades não comerciais de maçã coletadas em 12 países. Obtendo valores médios de sólidos solúveis (°Brix) de 14,24, pH de 3,71, acidez titulável (% ácido málico)

de 0,87, teores de sacarose, glicose e frutose de 2,16, 2,01 e 5,69 g/100mL, respectivamente.

**Tabela 4** - Composição físico-química das amostras de suco de maçã

	Média
Sólidos solúveis em °Brix	12,56
Acidez total expressa (g/100mL)	0,33
Açúcares redutores totais (g/100mL)	13,23
Açúcares redutores solúveis (g/100mL)	9,69
Fenóis totais (ppm de catequina)	340
Frutose (g/100mL)	7,58
Glicose (g/100mL)	2,19
Sacarose (g/100mL)	3,39
Frutose total (g/100mL)	9,27
Glicose total (g/100mL)	3,83
Frutose total/Glicose total	2,40

Fonte: Paganini et al., 2004

### 3.3 Acidez

A acidez em frutas e hortaliças é atribuída, principalmente, aos ácidos orgânicos que se encontram dissolvidos nos vacúolos das células, tanto na forma livre, como combinada com sais, ésteres, glicosídeos, etc. Em alguns produtos, os ácidos orgânicos não só contribuem para a acidez, como também, para o aroma característico, porque alguns componentes são voláteis. O teor de ácidos orgânicos, com algumas exceções, diminui com a maturação das frutas, em decorrência do seu uso como substrato no processo respiratório ou sua conversão em açúcares. São numerosos os compostos ácidos, os quais também apresentam natureza química variada (AWAD, 1993) (Tabela 5).

O teor de ácidos na casca é diferente do teor encontrado na polpa. Nas frutas cítricas, a casca é mais pobre em ácidos do que a polpa. Em bananas, os ácidos são mais abundantes na casca. Pelas evidências, verifica-se que os ácidos orgânicos são translocados, em parte, das folhas ou raízes para as frutas (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Os ácidos orgânicos presentes nos tecidos vegetais podem se encontrar na forma livre ou esterificada (metila, propila, hexila, etc.) e os ácidos fracos livres, na presença de seus sais de potássio, apresentam

pequena variação no pH em função do equilíbrio estabelecido no sistema. Na célula, esses ácidos encontram-se associados com seus sais de potássio e constituem sistemas tampões, que têm importante papel, particularmente na regulação da atividade enzimática. A capacidade tampão de alguns sucos permite que ocorram grandes variações na acidez titulável, sem variações apreciáveis no pH. Contudo, numa faixa de concentração de ácidos entre 2,5% e 0,5%, o pH aumenta com a redução da acidez, sendo utilizada como indicativo dessa variação. Uma pequena variação nos valores de pH é bem detectável nos testes organoléticos (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

**Tabela 5** - Ácidos orgânicos predominantes em alguns cultivares de frutas e hortaliças

Ácidos orgânicos	Produtos	
	Frutas	Hortaliças
Ácido cítrico	Abacaxi	Batata
	Bagas	Beterraba
	Cítricos	Hortaliças folhosas
	Goiaba	Tomate
	Manga	
	Pêra	
	Pêssego	
Ácido málico	Ameixa	
	Banana	Alface
	Cereja	Aipo
	Maçã	Brócolis
Ácido oxálico	Melão	Cenoura
		Espinafre
Ácido pirúvico		Cebola, alho

Fonte: Chitarra e Chitarra, 2005

A acidez em conjunto com a doçura, pode ser utilizada como ponto de referência do grau de maturação. As frutas com o amadurecimento perdem rapidamente a acidez, mas, em alguns casos, há um pequeno aumento nos valores com o avanço da maturação (AWAD, 1993).

### 3.4 Açúcares

Durante a maturação das frutas, umas das principais modificações em suas características é o acúmulo de açúcares (notadamente, glicose, frutose e sacarose), que ocorre simultaneamente com a redução da acidez. O teor de açúcares atinge o máximo no final da maturação, conferindo qualidade ao produto. Os valores médios, em frutas, são da ordem de 10% e, em hortaliças, de 2% a 5%. As variações numa mesma espécie são decorrentes de fatores diversos como cultivares, tipo de solo, condições climáticas e práticas culturais (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

A sacarose é o principal açúcar de translocação das folhas para as frutas, no entanto, apenas em algumas, a sua concentração excede à dos açúcares redutores (glicose + frutose), como em manga, pêssego e tangerina. Em outras, a concentração é semelhante como em laranja, ou extremamente baixa, como em banana, figo e uva. Na maioria das frutas, a concentração de glicose excede a de frutose, chegando, em alguns, a ser de duas a cinco vezes superior. Em poucas frutas, como pêra e maçã, a frutose predomina, com teores que excedem três ou mais vezes o de glicose. O grau de doçura das frutas é função da proporção entre os teores desses açúcares. A frutose tem poder adoçante superior ao da sacarose e ao da glicose. Portanto, pelo conhecimento da concentração de cada açúcar, isoladamente, permite-se o conhecimento de sua contribuição para o sabor do produto (AWAD, 1993).

O teor de sólidos solúveis totais (SST) é utilizado como uma medida indireta do teor de açúcares, uma vez que aumenta de valor à medida que esses teores vão se acumulando na fruta. A sua medição não representa o teor exato dos açúcares, pois outras substâncias também se encontram dissolvidas na seiva vacuolar (vitaminas, fenólicos, pectinas, ácidos orgânicos, etc.), no entanto, entre essas, os açúcares são as mais representativas, chegando a constituir até 85%-90% dos SS. Os teores são muito variados com espécies, cultivares, estágios de maturação e clima, situando-se entre 2% e 25%, com valores médios entre 8% e 14% (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

### 3.5 Processos de separação com membranas (PSM)

A crescente preocupação com o problema energético, a busca de produtos alimentícios de melhor qualidade e a valorização de seus subprodutos, vêm privilegiando o surgimento de processos alternativos

de fracionamento e concentração não convencionais. Os processos de separação com membranas apresentam uma série de vantagens que os permite competir com as técnicas clássicas de separação. Assim como: baixo consumo de energia, redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e maior qualidade do produto final (PETRUS, 1997).

Os processos com membranas são largamente utilizados nas áreas biotecnológica farmacêutica, alimentícia, medicina e no tratamento de águas e efluentes (HABERT et al., 2006).

### ***3.5.1 Definição de membrana***

Membrana pode ser definida como uma barreira capaz de separar duas fases restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nessa fase (NOBREGA et al., 2005).

Scott (1995) define membrana como uma fase permeável ou semipermeável, geralmente constituída de fina camada de polímero sólido, que restringe a locomoção de determinadas espécies.

### ***3.5.2 Morfologia***

As membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As membranas densas são isentas de poros ou canais detectáveis e, as moléculas que a permeiam, o fazem por difusão. Do ponto de vista físico – químico, o sistema membrana/penetrantes constitui uma única fase. Já nas membranas porosas, sistemas pelo menos bifásicos desde a sua origem, as moléculas ou as partículas em geral interagem pouco com o material da membrana e fluem exclusivamente pelos poros, por difusão e/ou convecção, dependendo da estrutura e do tamanho destes. Além disso, as espécies presentes devem ser na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através das membranas pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da nanofiltração e ultrafiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo de permeado é de natureza difusiva. Neste caso, as espécies se difundem pelos poros da membrana

(HABERT et al., 2006).

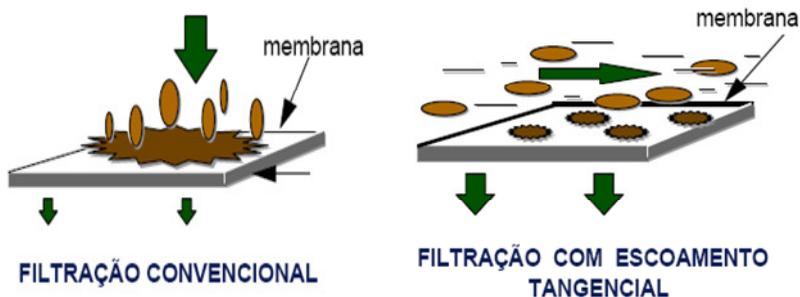
Como as técnicas de fabricação de membranas porosas geralmente não fornecem poros necessariamente do mesmo tamanho, grande parte delas é especificada por um diâmetro de corte nominal ou Molecular Weight Cut Off (MWCO). O diâmetro de corte nominal é definido como o valor da massa molar para o qual a membrana apresenta coeficiente de rejeição de pelo menos 95%. Assim, uma membrana com diâmetro de corte nominal de 15kDa é aquela capaz de rejeitar 95% de moléculas com massas molares de 15kDa ou superiores (HABERT et al, 2006).

### ***3.5.3 Filtração convencional versus filtração tangencial***

Dois tipos de configurações hidrodinâmicas podem ser utilizados no processo de separação por membranas; o método de filtração convencional, denominado “dead-end”, e a filtração tangencial “crossflow” (Figura 1) (HABERT et al., 2006).

Na filtração convencional, a solução passa perpendicularmente ao filtro, gerando uma única corrente, denominada permeado ou filtrado. As partículas retidas no filtro formam rapidamente uma “torta” na sua superfície, o que resulta numa diminuição considerável do fluxo de permeado e exige freqüentes paradas no processamento para limpeza ou troca do filtro. Assim, esta configuração é viável somente para trabalhar com suspensões que contêm baixo teor de sólidos (DZIEZAK, 1990).

Na filtração tangencial, o processo é contínuo e de maior eficiência quando comparada com a filtração convencional, pois o fluido escoia paralelamente à superfície da membrana, possibilitando que a maior parte dos solutos depositados na membrana seja arrastada continuamente com a corrente de alimentação. Do processo, resultam dois líquidos de composições distintas, o permeado e o retentado. O permeado ou filtrado atravessa a membrana, enquanto o retentado contém solutos ou sólidos suspensos que não permeiam a membrana. Desta forma, é possível utilizá-la para soluções cuja concentração de solutos é mais alta, trabalhar com maior volume de matéria-prima e operar em sistemas contínuos. A filtração tangencial permite a separação de compostos nas faixas de micropartículas, molecular e iônica (SONDHI et al., 2003).



**Figura 1** - Filtração convencional x filtração tangencial  
 Fonte: HABERT et al., 2006

### 3.5.4 Força motriz

Os PSM são geralmente diferenciados em função da natureza da força motriz empregada para o transporte dos componentes através da membrana (Tabela 6) e em função das características da membrana utilizada (HABERT et al., 2006).

As diferentes taxas de transferência de massa dos compostos que resultam na sua seleção são determinadas pela mobilidade e concentração do soluto na interface e pela força motriz aplicada. A mobilidade depende do tamanho da molécula do composto e da estrutura física da membrana. Esses mesmos parâmetros, além da compatibilidade química entre o soluto e o material da membrana, determinam a concentração do soluto na interface. As forças motrizes que resultam em fluxo cujos valores são significativos são as diferenças de potencial elétrico, de concentração e de pressão hidrostática (PORTER, 1990).

Dentre os processos de separação com membranas que utilizam a pressão como força motriz estão a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). Esses processos se diferenciam pelo tamanho médio de poro da membrana e pela pressão aplicada necessária para promover a separação.

Os processos de MF e UF empregam baixa pressão para forçarem a passagem dos líquidos através de membranas porosas sendo seu princípio de separação baseado na diferença de tamanho das moléculas ou de agregados, em relação ao tamanho de poros da membrana. No processo de OI a pressão de operação utilizada deve ser maior que a

pressão osmótica da mistura líquida permeante, situando-se entre 30-80 bar. Com o objetivo de reduzir estas pressões, surgiu na década de 90 um novo processo de separação por membranas, a nanofiltração, que tem características entre a UF e a OI. Neste processo a pressão de operação necessária ao transporte dos componentes é da ordem de 5-25 bar (BAKER, 2004).

**Tabela 6** - Principais processos com membranas e a força motriz necessária à separação

Processos com membranas	Força motriz
Microfiltração	Diferença de pressão
Ultrafiltração	Diferença de pressão
Nanofiltração	Diferença de pressão
Osmose inversa	Diferença de pressão
Pervaporação	Diferença de concentração
Diálise	Diferença de concentração
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico

Fonte: HABERT et al., 2006.

Os processos de separação por membranas têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferente (Tabela 7). Estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas (HABERT et al., 2006).

**Tabela 7** - Espécies retidas em OI, NF, UF e MF

Espécie	Massa molar (Da)	Tamanho (nm)	Processos aplicáveis			
			OI	NF	UF	MF
Leveduras e fungos		$10^3 - 10^4$				x
Células bacterianas		$300 - 10^4$			x	x
Colóides		$100 - 10^3$			x	x
Vírus		30 - 300			x	x
Proteínas	$10^4 - 10^6$	2 - 10			x	
Polissacarídeos	$10^3 - 10^6$	2 - 10		x	x	
Enzimas	$10^3 - 10^6$	2 - 5		x	x	
Açúcares simples	200 - 500	0,8 - 1,0	x	x		
Orgânicos	100 - 500	0,4 - 0,8	x	x		
Íons inorgânicos	10 - 100	0,2 - 0,4	x			

Fonte: Habert et al., 2006

### *3.5.5 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado*

Um dos principais problemas de operações utilizando membranas é a queda de fluxo permeado em função do tempo de operação. Esta queda é causada por vários fenômenos que podem ocorrer tanto no interior da membrana como em sua superfície. As causas desse declínio podem ser provocadas por mudanças na morfologia da membrana devido a pressão de operação, pela polarização da concentração, a camada polarizada e a colmatagem. Quando a pressão é aplicada sobre a membrana normalmente ocorre a deformação estrutural da membrana e isto é conhecido como compactação. Esta compactação depende da característica morfológica da membrana e da natureza do polímero utilizado (CHERYAN, 1998).

Tanto o fenômeno de colmatagem como a polarização por concentração são inerentes a todo processo de separação por membrana. A diferença entre eles é que a polarização é um fenômeno reversível proveniente de um gradiente de concentração dos componentes retidos próximo à membrana enquanto que a colmatagem é um fenômeno irreversível (MULDER, 2000).

Os sólidos que são arrastados para a superfície da membrana por transporte convectivo e, sendo parcialmente ou totalmente rejeitados, tendem a se concentrar na interface, formando um gradiente de concentração. A este aumento da concentração dá-se o nome de polarização da concentração. Ela é responsável pelo desvio do fluxo comparado ao fluxo de água pura, pois provoca o contra-fluxo de solutos em direção à alimentação, em virtude da difusão. Quando a concentração de solutos na interface aumenta a ponto de depositar uma camada na superfície da membrana, tem-se a formação da camada polarizada, também denominada camada gel ou torta, que oferece uma resistência adicional ao fluxo. Esta é uma camada dinâmica, isto é, alterando-se as condições operacionais (por exemplo, aumentando a velocidade tangencial, diminuindo a pressão ou a concentração da alimentação), podem-se reverter os efeitos de diminuição do fluxo (CHERYAN, 1998).

Dependendo do perfil de distribuição dos tamanhos dos poros da membrana e dos solutos, pode haver penetração destes no interior dos poros, ocorrendo a colmatagem. A sua intensidade é dependente das condições operacionais, tipo de membrana e soluto e tempo de operação. Só é possível controlar a colmatagem quando se utiliza o fluxo inverso ou trabalha-se com pressões moderadas. Normalmente ela é eliminada durante as operações de limpeza, pela ação de substâncias detergentes,

soluções alcalinas ou ácidas e agentes oxidantes (PETRUS, 1997).

### 3.6 Membranas de nanofiltração

O processo de nanofiltração surgiu da necessidade de separar materiais entre o limite superior de separação do processo de osmose inversa (OI) e o limite inferior ao do processo de ultrafiltração (UF), ou seja, como as membranas de OI rejeitam solutos maiores que 300g/mol e as de UF permeiam solutos com massa molar abaixo de 5000g/mol, foi necessária a introdução deste processo para selecionar solutos nesta faixa (Figura 2). As membranas de NF apresentam poros com diâmetro entre 0,001-0,005  $\mu\text{m}$ , rejeitam somente substâncias com massa molar acima de 200 Dalton, e a pressão de operação necessária está entre 5 e 20 bar (COMB, 1991).

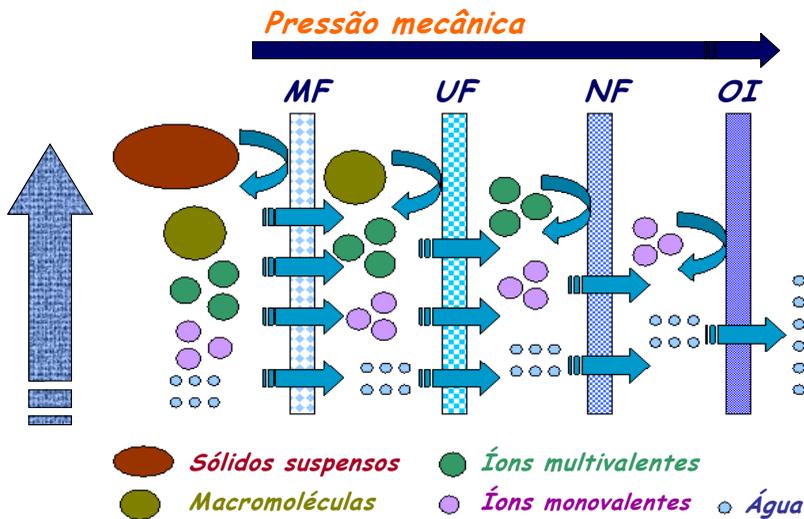


Figura 2 - Tipos de membranas em função das espécies retidas

Fonte: LOPES, 1999.

A indústria de alimentos foi uma das primeiras a introduzir a filtração por membranas em seus processos comerciais, visto que processos por membranas são potencialmente não destrutivos, energeticamente eficientes (sem mudança de fase), e muitas vezes mais baratos que os processamentos convencionais. Além disso, a tecnologia

de nanofiltração pode ser aplicada para separar materiais anfotéricos (aminoácidos, proteínas, etc.), visto que a maioria das membranas NF comerciais mostraram desempenho de rejeição diverso para solutos a diferentes valores de pH (WANG et al., 2009).

A vantagem do processo de nanofiltração sobre o de osmose inversa é o menor consumo energético do primeiro (ocorre redução de aproximadamente 20% de energia). Este é um dos principais motivos pelo qual a nanofiltração é um processo bastante promissor à indústria, principalmente à de bebidas, onde normalmente são exigidas reduções dos contaminantes dissolvidos e é necessário que partículas suspensas sejam finamente filtradas. As principais aplicações da nanofiltração na indústria de alimentos estão relacionadas à concentração e desmineralização de leite, concentração de sucos de frutas, recuperação de aromas de sucos de frutas e tratamento de águas residuárias provenientes de fábricas de bebidas (WARCZOK et al., 2004).

A nanofiltração possui duas características importantes, que são a capacidade de fracionamento de ânions de baixa massa molar com tamanhos e valências diferentes através da exclusão iônica e o fracionamento de diferentes componentes orgânicos em solução aquosa, peso molecular de corte (“cut off”), na faixa de 300 a 1000g/mol. Neste processo é possível separar íons multivalentes que estejam dissolvidos, bem como compostos com massa molar relativamente baixa. Embora nenhuma grande diferença exista entre os dois processos, na prática a morfologia das membranas, os solutos retidos e as condições de operação são em geral bastante diferentes. A separação das partículas pode ocorrer por uma combinação entre a exclusão por tamanho, relação entre o tamanho dos permeantes e dos poros superficiais da membrana, e as interações eletrostáticas promovidas por efeitos de cargas elétricas. Normalmente, a rejeição de moléculas não-carregadas eletricamente é dada somente pela exclusão por tamanho, enquanto que a rejeição das espécies iônicas é influenciada também pelas interações eletrostáticas (LOPES, 2006).

As membranas de nanofiltração, geralmente são preparadas a partir de poliamidas aromáticas, polisulfonas, e polietersulfonas. Algumas destas membranas, dependendo do tipo de material usado na sua preparação, apresentam-se carregadas positivamente ou negativamente. O material usado na preparação destas membranas tem extrema importância, pois a transferência de espécies carregadas através desta, não depende somente do tamanho dos íons, mas também de sua carga, assim como da carga superficial da membrana (LOPES, 1999).

A temperatura e a pressão, juntamente com a viscosidade do

produto a ser processado, constituem importantes fatores a serem considerados. O aumento da temperatura eleva a taxa de permeação, devido à redução da viscosidade da solução, além de promover o aumento da difusão através da membrana e da camada de gel. Entretanto, a temperatura deve respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto. Nestes processos temperaturas variando de 30°C a 60°C são geralmente utilizadas. A pressão é a força motriz promotora da separação e sem o efeito da compactação da membrana e para um solvente puro, o fluxo permeado é diretamente proporcional à pressão. Altas pressões, além do efeito da compressão mecânica, forçam mais as partículas retidas na superfície da membrana, podendo provocar o entupimento gradativo dos poros superficiais, causando redução do fluxo permeado. Portanto, além de certo limite, que é específico para cada processo, o aumento da pressão pode não mais corresponder a um aumento de fluxo e, até mesmo, reduzi-lo, e com conseqüências adversas sobre a integridade física da membrana (LOPES, 1999).

O desempenho das membranas de NF é normalmente avaliado através do fluxo permeado e rejeição salina da membrana a um determinado soluto, que é influenciado pelas características da solução de alimentação, pelo material da membrana e pelas condições de teste de permeação.

WANG et al. (2002) investigaram a possibilidade de separação de sacarídeos de uma solução de cloreto de sódio usando membrana de NF. Os efeitos da pressão aplicada, concentração da alimentação e a interação acoplada entre glicose ou sacarina e cloreto de sódio no desempenho de separação foram testados para soluções simples e misturas, respectivamente. A rejeição e o fluxo de permeação para soluções de glicose são quase independentes da concentração de alimentação, quando esta é menor que 2000 g.m<sup>-3</sup>. Enquanto, a rejeição mais baixa observada para solução de cloreto de sódio diminui rapidamente com a concentração e a variação do fluxo de permeação é similar a da glicose. Os dados experimentais das soluções simples indicaram a viabilidade da membrana de nanofiltração para o isolamento de açúcar de soluções salinas.

A seletividade de separação dos aminoácidos L - fenilalanina e L - aspártico através de membranas comerciais de NF com mudança dos valores de pH da solução e pressão de operação, foi testada por Wang et al. (2002). A pressão utilizada para L - fenilalanina e L - aspártico é respectivamente, 0,8 MPa e 1,0 MPa. A concentração de ambas as soluções era de 0,2 Kg.m<sup>-3</sup>. As rejeições observadas da membrana ESNA2 para L - fenilalanina e L - aspártico foram completamente

diferentes para valores de pH distintos. Os valores de fluxo de permeação variaram pouco com o valor de pH. A rejeição do L – fenilalanina é próximo de zero a valores de pH entre 3 e 8, mas a rejeição para o L – aspártico é em torno de 90% para os mesmos valores de pH.

### ***3.6.1 Aplicação da nanofiltração em sucos de frutas***

A maior aplicação do processo de membranas em sucos de fruta é na clarificação do suco de maçã, utilizando a microfiltração ou a ultrafiltração. Além da clarificação, as membranas podem ser utilizadas no processamento de sucos de frutas para a concentração, empregando-se a osmose inversa. Podem ser utilizadas também para esterilização a frio para envase asséptico (GIRARD e FUKUMOTO, 2000).

Versari et al. (2003) testaram a seletividade de duas membranas de nanofiltração DS e DK (Osmonics, USA), na concentração de suco de uva. Os testes foram realizados a 40 bar e 15°C, com um fluxo de alimentação de 1900 L.h<sup>-1</sup>. As membranas de NF proporcionaram uma alta rejeição de açúcares (77%-97%) e polifenóis (70%-94%), já o valor de rejeição do ácido málico foi considerado baixo (2%-14%).

Sistemas de nanofiltração e osmose inversa foram comparados por Ferrarini et al. (2001) para o tratamento de suco de uva branca. O fluxo de alimentação foi mantido constante, enquanto diferentes valores de pressão (32, 40 e 45 bar) e temperaturas foram usados. O fluxo de permeado inicial foi 7,4, 8,1, e 1,7 dm<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> com membranas de nanofiltração DS e DK (Osmonics, USA) e membrana de osmose inversa SWC (Hydranautics, USA), respectivamente. O decaimento exponencial do fluxo nas membranas de NF e OI citadas acima foram caracterizadas por um índice da colmatagem igual a 0,16, 0,22 e 0,24, respectivamente. A permeabilidade da membrana de nanofiltração DS dobrou pelo aumento da pressão de trabalho de 32 para 45 bar. Foi observada relação direta entre a permeabilidade da membrana e a temperatura de trabalho, o fluxo de permeado da membrana de nanofiltração DS aumentou cerca de 3% por grau de temperatura aumentado.

Warczok et al. (2004) investigaram a concentração de sucos de frutas por nanofiltração à baixas pressões. Foram concentrados sucos de pêra e maçã à pressões de 8 a 12 bar e temperaturas de 25 – 35 °C. Foram testadas nos experimentos duas membranas tubulares (AFC80 da PCI Membranas e MPT - 34 da Koch Membranas) e duas membranas

planas (Desal – 5DK da Osmonics e MPT 34 da Koch Membranas). Em ambas as membranas a retenção e o fluxo permeado foram mais elevados no suco de maçã. A maior retenção para ambos os sucos foi apresentada pela membrana tubular MPT – 34, alcançando uma retenção de 92% para suco de maçã.

### **3.7 Processos convencionais de desacidificação de sucos de frutas**

A redução da acidez do suco de maracujá por eletrodialise (ED) com membrana bipolar (BM) após diferentes pré-tratamentos foi investigada em laboratório e em escala pré-industrial. Foram testadas: polpa, suco clarificado por microfiltração tangencial, suco clarificado concentrado e suco centrifugado. Os desempenhos de ED foram comparados em termos de taxa de desacidificação, e eficiência no consumo de energia. A desacidificação foi realizada até pH 4,5 com resultados satisfatórios. Os desempenhos de ED foram mais baixos com a polpa e o suco concentrado em decorrência da colmatagem da membrana de troca de ânions o que aumenta a voltagem e, em consequência, aumenta o consumo de energia. Já para os estudos realizados em piloto pré-industrial ocorreu uma diferença menor entre as análises realizadas nos quatro tipos de suco. Pode ser deduzido que a colmatagem foi reduzido pela melhor hidrodinâmica do piloto pré-industrial levando a altos fluxos (VERA et al. 2009).

Em outro estudo, a eletrodialise foi testada para reduzir a acidez de quatro sucos de frutas tropicais, maracujá, amora, naranjilha e araçá-boi. Neste estudo, os resultados das análises físico-químicas e sensoriais dos sucos tratados foram coletados e comparados com os sucos frescos. Pequenas diferenças (<10%) foram observadas, indiferente da configuração ED (convencional ou bipolar ED) e condições de operação empregada. Para um pH final de 4, a acidez titulável e a concentração de ânions orgânicos diminuíram em torno de 70% e 50%-60%, respectivamente, para todos os sucos. Ânions inorgânicos foram quase eliminados, entre 70%-95%, enquanto a concentração de açúcares e cátions permaneceu inalterada, exceto para concentração de sódio na ED convencional. Mudanças discretas de cor foram observadas exceto para o suco de amora, por causa da presença das antocianinas que provocaram mudanças de cor em função do pH. As características sensoriais dos sucos foram preservadas, mas uma diminuição na intensidade do odor foi detectada. Diferentes néctares com a mesma razão açúcar/ácido foram preparados pela mistura de sucos frescos e

desacidificados. Exceto para o suco de maracujá, o aumento do teor de néctar no suco não melhorou significativamente sua qualidade aromática (VERA et al. 2007).

Vários métodos de desacidificação, assim como precipitação com sais de cálcio, resinas de troca iônica e eletrodialise com membranas homopolar e bipolar foram investigados para aumentar o pH de um suco de maracujá clarificado de 2,9 para 4,0. Cada processo foi comparado em termos de concentração de íons inorgânicos e orgânicos, cor e flavor. A desacidificação por precipitação usando carbonato de cálcio não foi recomendado porque dióxido de carbono pode ser liberado. O processo de troca iônica resultou em suco de qualidade pobre em termos de características organolépticas. A eletrodialise com membrana homopolar induziu a um aumento na concentração de sódio. Precipitação com hidróxido de cálcio e eletrodialise com membrana bipolar foi o processo mais adequado em termos de propriedades sensoriais do suco tratado. As análises físico-químicas mostraram um aumento na concentração de cálcio com o uso de hidróxido de cálcio, que pode causar alguns problemas de precipitação no produto final (VERA et al. 2003).

Calle et al. (2002) estudaram a desacidificação de suco de maracujá clarificado utilizando métodos químicos assim como precipitação de citrato de cálcio com hidróxido ou carbonato de cálcio e métodos físico-químicos como exclusão de íons (IE) com resinas e eletrodialise (ED) com membrana homopolar ou bipolar (BM). A redução da acidez foi alcançada pelo aumento do pH de 2,9 para 4,0. Entre os vários processos investigados a precipitação com carbonato de cálcio e ED com BM mostraram ser os processos mais adequados em termos físico-químicos e sensoriais.

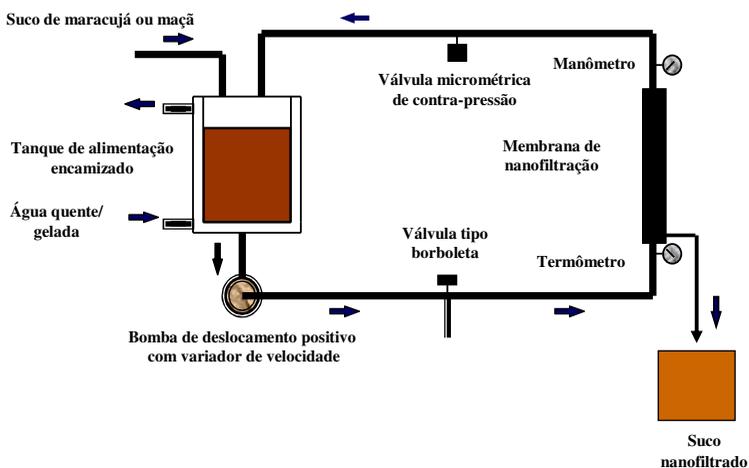
## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Matéria - prima

Os sucos de maçã natural clarificado e de maracujá concentrado foram adquiridos no comércio local em embalagens individuais de 1 litro. Exceto, o suco concentrado de maracujá que foi diluído na proporção de 1:3 antes de cada experimento, os sucos não sofreram nenhum tratamento adicional e foram utilizados imediatamente após a aquisição.

### 4.2 Unidade de nanofiltração

Todos os ensaios, visando à redução da acidez no suco de maracujá e dos sólidos solúveis no suco de maçã, foram realizados na unidade piloto de fluxo tangencial, mostrada esquematicamente e de forma simplificada, na Figura 3.



**Figura 3** - Esquema simplificado da unidade piloto de nanofiltração utilizada nos experimentos

O módulo de nanofiltração é constituído por uma camisa em aço inox que abriga uma membrana polimérica na configuração espiral, cujas especificações se encontram na Tabela 8.

**Tabela 8** - Parâmetros da membrana de nanofiltração utilizada nos experimentos.

Modelo	HL2521TF
Fluxo 98%	380 GPD (1.4 m <sup>3</sup> /d)
Área filtrante	0.9 m <sup>2</sup>
Número de série	1207229
Pressão de operação típica (Typical operating pressure)	100 psig (690 kPa)
Retenção média (2000 ppm de solução de MgSO <sub>4</sub> a 6.90 bar, 25°C e pH 7.5)	98%
Pressão máxima de operação	31 bar
Temperatura máxima de operação	50°C
Tolerância ao cloro	<0.1 ppm
Faixa de pH operação	3.0 a 9.0
Faixa de pH limpeza	1.0-10.0
Fluxo típico durante operação	20 a 35 L/h.m <sup>2</sup>

Faz parte da unidade piloto um tanque de alimentação encamisado, confeccionado em aço inoxidável com capacidade para 6 litros; uma bomba de deslocamento positivo com variação de velocidade, manômetro, termômetro, além de uma válvula micrométrica para contrapressão e do tipo borboleta para controle do fluxo e drenagem do sistema.

O ajuste das condições operacionais de pressão, vazão e velocidade tangencial, foi feito pelo controle simultâneo da rotação da bomba e da válvula micrométrica. A temperatura era controlada por meio da circulação de água (fria ou quente) na camisa do tanque de alimentação.

### 4.3 Procedimento experimental

Os experimentos foram realizados no LABSEM - Laboratório de Processos de Separação com Membranas do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Para realização dos ensaios de nanofiltração, foram estabelecidas as seguintes faixas para variação das condições operacionais de

processo: pressão transmembrana: 2 a 9 bar; velocidade tangencial: 0,2 a 1,4 m/s; e temperatura: 20 a 50°C. Estas condições operacionais foram determinadas de acordo com as limitações do equipamento piloto de nanofiltração.

Antes de cada experimento, o sistema foi operado com água destilada e ajustado às condições operacionais do experimento para medição do fluxo de água filtrada pela membrana limpa, sendo, na seqüência, procedido à drenagem do sistema.

Depois de esgotado o sistema, o suco a ser nanofiltrado era imediatamente transferido para o tanque de alimentação. Logo após a partida do sistema, eram ajustadas as condições operacionais de temperatura, pressão e velocidade tangencial, para aquele ensaio. O filtrado era coletado durante 1 minuto em intervalos regulares de tempo, conforme apresentado nos resultados. Através desta coleta, eram determinados os fluxos permeados que eram expressos em L/h.m<sup>2</sup>. Nestes mesmos intervalos de tempo, eram coletadas amostras do concentrado (retentado) para posterior caracterização físico-química.

Durante a nanofiltração dos sucos de maracujá e de maçã, o volume do tanque de alimentação era reduzido à metade (fator de redução de volume igual a 2). Após a nanofiltração, igual quantidade de água destilada era adicionada ao concentrado (retentado) para que se retornasse ao volume inicial de suco. Desta forma, haveria redução do percentual de açúcar e ácido neste suco em função das perdas de parte dos açúcares e dos ácidos para o filtrado (permeado) que era descartado.

Após cada experimento, o sistema era submetido a um procedimento de limpeza. Inicialmente, procedeu-se ao enxágüe do sistema, com circulação de água filtrada. Na seqüência, eram utilizadas soluções alcalinas (NaOH a 0,5%) por 25 minutos e na seqüência era procedido ao enxágüe até pH neutro. Terminada a limpeza, determinou-se o fluxo permeado de água para se verificar a eficiência do procedimento de limpeza.

#### **4.4 Análise de fluxo**

O fluxo de permeado (J), em função do tempo, foi determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$J = \frac{V}{t * A} \quad (1)$$

Onde:

V= volume coletado em um determinado tempo (L)

t= tempo durante o qual a amostra foi coletada (h)

A= área de filtração da membrana (m<sup>2</sup>)

#### 4.5 Coeficiente de colmatção

O coeficiente de colmatção (CC) foi determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$CC = 1 - \frac{J_a}{J_d} \quad (2)$$

Onde:

J<sub>a</sub>= fluxo de água após o experimento (Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)

J<sub>d</sub>= fluxo de água depois da limpeza da membrana (Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)

#### 4.6 Determinação de sólidos solúveis

A determinação dos sólidos solúveis foi realizada com leitura direta em refratômetro a temperatura ambiente. Análises realizadas em triplicata e os resultados expressos em °Brix (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

#### 4.7 Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada em pHmetro digital QUIMIS Q-400A. Calibra-se o pHmetro com solução de pH 4,0 e solução de pH 7,0. Após calibrado o pHmetro faz-se leitura das amostras. Análises realizadas em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

#### 4.8 Determinação de cor e turbidez

As análises de cor e turbidez foram realizadas em triplicata, utilizando-se espectrofotômetro marca HACH DR 2010. Com comprimento de onda de 620 nm para turbidez e 440 nm para cor (PETRUS, 1997).

#### 4.9 Determinação da acidez titulável

A determinação da acidez foi realizada em triplicata, conforme procedimento de Titulação do Instituto Adolfo Lutz (1985). Dez mililitros (10 mL) de amostra foi pipetado para um erlemeyer de 125 mL adicionando-se 40 mL de água. Adicionou-se 3 mL do indicador fenolftaleína e em seguida titulou-se com solução de NaOH 0,1N até coloração rósea. A acidez foi determinada em g/100 mL de amostra, de acordo com a equação:

$$Acidez = \frac{V.N.f}{A} \quad (3)$$

Onde:

V = volume gasto na titulação

N = normalidade da solução de NaOH

f = fator de correção da solução NaOH

A = volume da amostra

#### 4.10 Determinação dos ácidos orgânicos

A determinação dos ácidos orgânicos foi realizada no Laboratório de Cromatografia do Centro de Pesquisas em Alimentação da Universidade de Passo Fundo. A identificação do ácido cítrico, málico e láctico foi feita através de cromatográfica líquida de alta eficiência (HPLC) de acordo com Silva et al. (2002). Para esta determinação utilizou-se um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Perkin Elmer Series 200, com coluna C<sub>18</sub> de fase reversa marca Nucleodur 100-5 (250 x 4,6 mm), com detecção em UV a 210 nm com detector Perkin Elmer Series 200. A fase móvel foi constituída por solução de 55% água Milli-Q<sup>®</sup> e 45% solução ácido fosfórico 0,1mol.L<sup>-1</sup>. A vazão utilizada foi de

0,8 mL.min<sup>-1</sup>. A identificação dos ácidos foi feita através dos tempos de retenção e espectros de absorção. Os tempos de retenção para os padrões foram aproximadamente: para o ácido málico 5,8 minutos, ácido láctico 6,7 minutos e ácido cítrico 13,5 minutos.

#### **4.11 Análise estatística**

Os dados foram avaliados estatisticamente pelo emprego da análise de variância, utilizando-se o teste F, em nível de 5% de significância. Nos modelos significativos, as médias das respostas foram comparadas entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade de erro, com o emprego do programa estatístico SANEST (ZONTA; MACHADO, 1993).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Suco de maçã

#### 5.1.1 Análises físico-químicas do suco de maçã antes e após a nanofiltração

Os resultados médios dos parâmetros físico-químicos do suco inicial, do permeado, do suco de maçã reconstituído (50% retentado + 50% água destilada), a porcentagem de redução no suco reconstituído em relação ao suco inicial são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Análises físico-químicas do suco de maçã nanofiltrado a 30°C e pressão transmembrana de 8 bar.

Parâmetros	Suco inicial	Permeado	Suco reconstituído	% redução em relação ao suco inicial
Sólidos solúveis (°Brix)	11,10 <sup>a</sup>	3,90 <sup>b</sup>	9,0 <sup>c</sup>	19
pH	3,55 <sup>a</sup>	3,57 <sup>a</sup>	3,54 <sup>a</sup>	-
Acidez (g/100mL)	0,28 <sup>a</sup>	0,22 <sup>b</sup>	0,30 <sup>a</sup>	-
Cor	0,141 <sup>a</sup>	0,016 <sup>c</sup>	0,110 <sup>b</sup>	22
Turbidez	0,008 <sup>a</sup>	0,001 <sup>c</sup>	0,005 <sup>b</sup>	12.5

Médias seguidas das mesmas letras na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Quanto ao parâmetro pH não se observou diferença significativa entre o suco inicial, o permeado e o suco reconstituído (Tabela 9). Estes resultados mostram ainda, que os ácidos e as outras substâncias que eventualmente podem interferir no pH ou acidez do suco de maçã, não permearam ou permearam muito pouco a membrana de nanofiltração. Este aspecto é positivo porque a acidez é um atributo importante para a qualidade sensorial e de conservação do suco de maçã. Carneiro et al. (2002), utilizando membranas de ultrafiltração, não encontraram variação significativa (5% de significância) no pH nem na acidez de suco de maçã, nem tampouco na microfiltração de suco de abacaxi. Da

mesma forma, Campos et al. (2002), mostraram que a microfiltração alterou muito pouco o pH do suco de caju passando de 3.77 para 3.91. Acredita-se que pequenas variações na acidez, como no caso do trabalho de Campos et al. (2002), sejam mais devidas à adsorção de substâncias capazes de alterar o pH do suco do que a retenção física destas substâncias em função do tamanho molecular.

Os ácidos predominantes em frutas são o ácido cítrico e o ácido málico. No suco de maçã, o ácido málico é encontrado em maior quantidade. Em relação à acidez titulável, conforme mostrado na Tabela 9, apenas o permeado apresentou diferença significativa a 5% de probabilidade de erro. Youn et al. (2004) verificaram que a acidez total 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 controle de 0,28g de ácido málico/100g. Wosiacki e Nogueira (2005) reportam que a acidez total de suco de frutas, com exceção de maracujá e limão, considerados de alta acidez, se situa em torno de 0,25g de ácido málico/100g de suco, incluindo-se o suco de caju clarificado pelo método tradicional.

Conforme mostrado na Tabela 9, tanto o suco inicial, quanto o permeado e o suco reconstituído apresentaram diferenças significativas entre si. O suco inicial apresentou média de 11,10 °Brix, enquanto a média para o suco reconstituído foi de 9,00 °Brix. A redução de sólidos solúveis no permeado, obtido pelo processo de nanofiltração, foi de aproximadamente 65%, em relação ao suco de maçã inicial. Este resultado mostra que houve uma retenção importante dos açúcares (expresso em °Brix) pela membrana de nanofiltração utilizada. Deduz-se, portanto, que 35% do teor de açúcares presentes no suco de maçã inicial, ultrapassaram a membrana, fazendo parte do permeado, portanto, reduzindo-se o teor de açúcar do suco resultante, quando este for reconstituído ao volume inicial, com água destilada. Barato (2008), estudando a clarificação de suco de caju através de membranas de nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, encontrou índices de retenção de sólidos solúveis para as membranas de respectivamente: 85%, 40% e 35%.

Trabalho semelhante, realizado por Alvarez et al. (1996), utilizando-se de membrana de microfiltração e suco de maçã, conseguiram uma pequena redução de 6,8% no teor de sólidos solúveis no suco de maçã. A baixa retenção de sólidos solúveis, neste último trabalho e aqueles encontrados por Barato (2008) em membranas de micro e ultrafiltração podem ser explicados em função dos maiores tamanhos médios de poros nestas membranas em comparação com as

membranas de nanofiltração.

Ushikubo (2006), também estudou a clarificação de suco de umbu em membrana tubular de microfiltração e obteve valores de sólidos no permeado entre 8 e 20% menores em relação à alimentação (suco inicial), onde o principal componente solúvel retido pela membrana era provavelmente a pectina. Neste caso, não houve redução de açúcar. Portanto, não ocorreu redução calórica no produto após a nanofiltração.

No presente estudo, como se utilizou suco de maçã clarificado, ou seja, praticamente livre de amido, celulose, hemi-celulose e pectina, os principais componentes retidos pela membrana são provavelmente os açúcares (glicose, frutose e sacarose) presentes neste tipo de suco, como mostrado na Tabela 9. Especificamente, em relação a estes açúcares, Youn et al. (2004) verificaram que houve uma pequena retenção de glicose e frutose em membranas de ultrafiltração iguais a 7,0% e 6,8%, respectivamente. Os percentuais de retenção destes açúcares são próximos em função da semelhança entre suas massas molares.

Retenção de frutose em suco de abacaxi, através da micro e ultrafiltração, foi relatada no trabalho de Carvalho et al. (2008). Verificou-se que este açúcar foi o menos retido pelas membranas de ultra e de microfiltração, 23,8% e 18,4%, respectivamente.

Finalmente, observa-se através da Tabela 9, que após a reconstituição do suco de maçã, através da adição de água destilada, até completar-se o volume inicial, este se apresenta com uma redução de 19% no teor de sólidos solúveis em relação ao suco inicial. Além disto, é importante ressaltar que é mantida a acidez que confere característica sensorial ao suco de maçã, além de contribuir para a sua conservação. Ainda na Tabela 9, observa-se que houve uma redução significativa na cor e turbidez do suco. A redução da turbidez no suco de maçã é positiva porque reduz o risco de ocorrer precipitação das partículas responsáveis pela turbidez, durante estocagem do produto. Em relação à redução da cor, ela pode ser em alguns casos desejável (PETRUS, 1997). Quando ocorre um retardo na pasteurização do suco, que tem como um dos objetivos a inativação da polifenoloxidase, esta enzima, por ser muito ativa, reage com os polifenóis presentes em abundância no suco de maçã e promove um escurecimento superior ao desejável. Desta forma, a nanofiltração do suco pode levar à uma redução importante na cor do suco. Vale lembrar que a cor é um atributo de qualidade muito importante para a aceitação de bebidas, sendo uma característica peculiar para cada tipo de suco. Para o suco de maçã, em especial, uma leve coloração amarelo-avermelhada, próxima à coloração do mel, é

desejável pelo consumidor, portanto, o resultado obtido nesse trabalho é interessante do ponto de vista comercial.

O aspecto visual do suco, nas diferentes etapas do processamento – suco original, concentrado (retentado) e permeado, é mostrado na Figura 4. Observa-se um discreto aumento na coloração do suco concentrado e um permeado límpido, praticamente ausente de cor e turbidez, mas contendo 3,9% de açúcares resultantes do suco original, que permearam a membrana de nanofiltração.



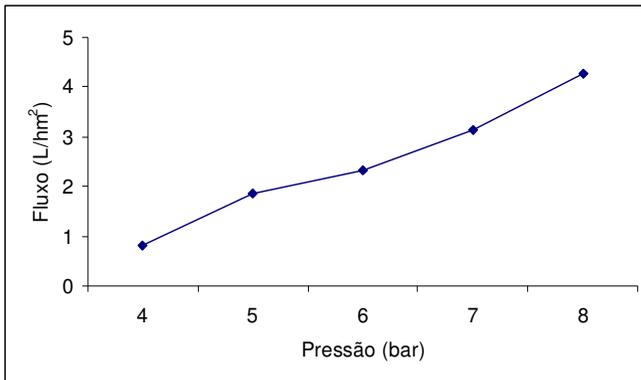
**Figura 4** - Aspecto visual (da esquerda para a direita) do suco de maçã original, concentrado (retentado) e permeado da nanofiltração.

### ***5.1.2 Efeito das condições operacionais durante a nanofiltração do suco de maçã***

A viabilidade econômica e a eficiência da filtração por membranas são avaliadas principalmente através dos valores de fluxo de permeado. A Figura 5 mostra a influência da pressão transmembrana sobre o fluxo permeado do suco de maçã.

Observa-se uma relação quase linear entre o fluxo permeado e a pressão transmembrana. Dentro de certos limites, o fluxo permeado é proporcional à pressão transmembrana. Acima destes limites de pressão,

outros fatores tais como a compactação da membrana e colmatagem, em razão do alto fluxo, interferem negativamente sobre o fluxo permeado. Uma relação linear entre pressão transmembrana e fluxo de permeado também foi encontrada por Ferrarini et al. (2001) durante a nanofiltração de suco de uva, onde um aumento de pressão de 32 bar para 45 bar, dobrou o fluxo permeado da membrana. Entretanto, longos períodos de filtração sob essas condições podem ocasionar a colmatagem da membrana, limitando esse benefício.

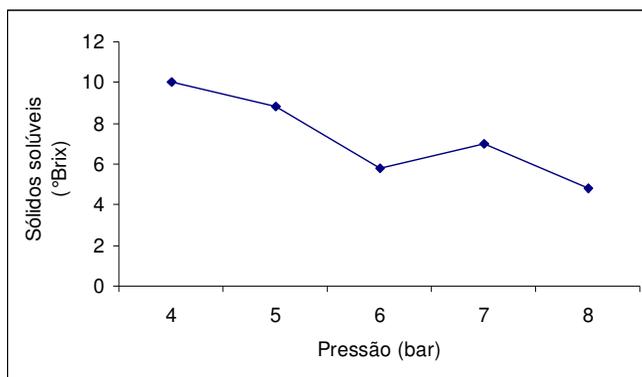


**Figura 5** - Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã em função da pressão transmembrana – temperatura de 44°C e velocidade tangencial de 1,4m/s.

No presente experimento, a intensidade de fluxo permeado foi inferior à normalmente encontrada para soluções similares. Isto pode ser justificado pela menor pressão utilizada, por razões de limitação da potência da bomba utilizada no equipamento piloto. Barato (2008), durante a clarificação de suco de caju, utilizando membrana de nanofiltração com pressão de 20 bar, obtiveram valores de fluxo permeado na ordem de 3,3kg/h.m<sup>2</sup>. Warczok et al. (2004), encontraram fluxos de permeados similares aos encontrados, na concentração de sucos de pêra e maçã por nanofiltração em membrana tubular, da ordem de 5,6 e 5,9 kg/h.m<sup>2</sup>, respectivamente. Normalmente, um aumento da pressão transmembrana ocasiona um aumento do fluxo de permeado até um valor crítico, quando há a consolidação da camada polarizada e do *fouling*. Após esse limite, o aumento da pressão transmembrana tende a produzir um efeito positivo ou negativo no fluxo, dependendo das condições operacionais, da membrana e do produto processado. É interessante trabalhar a uma pressão que gere um fluxo de permeado e

uma retenção de sólidos solúveis satisfatórios, mas que não contribua muito com o *fouling*, o que acabaria dificultando o procedimento de limpeza da membrana.

A pressão transmembrana exerce influência não somente sobre o fluxo permeado, mas também na capacidade de retenção de sólidos solúveis pela membrana. Este fenômeno é mostrado na Figura 6.



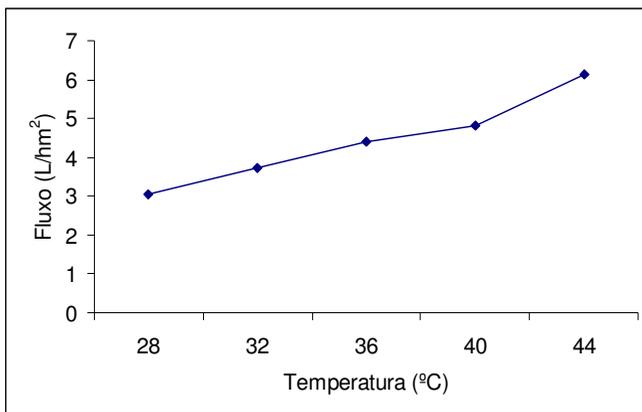
**Figura 6** - Teor de sólidos solúveis (°Brix) no permeado da nanofiltração do suco de maçã em função da pressão transmembrana – temperatura de 44°C e velocidade tangencial de 1,4m/s.

Observa-se que um aumento na pressão transmembrana levou ou aumento da retenção de sólidos solúveis (°Brix). Isto ocorreu provavelmente devido a maior compactação da membrana em função do aumento da pressão transmembrana. A compactação é reconhecidamente um processo inerente às membranas poliméricas. Esta compactação leva a uma maior retenção de solutos em função da redução aparente no diâmetro dos poros da membrana, levando à uma redução de fluxo de permeado (TREMARIN, 2007).

A temperatura também pode alterar significativamente o fluxo permeado e a retenção de solutos por uma membrana. A Figura 7 mostra o comportamento do fluxo permeado do suco de maçã em função da temperatura durante a nanofiltração.

A temperatura promove um aumento do fluxo permeado em razão de reduzir a viscosidade da solução e aumentar a sua difusividade através da membrana. Além disto, em membranas poliméricas, dependendo da faixa de temperatura utilizada, pode ocorrer uma maior flexibilidade do polímero constituinte da membrana e ocorrer um aumento ou alargamento em seus poros. Desta forma, aumenta o fluxo

permeado com redução na retenção de solutos que seriam retidos em temperaturas mais amenas. Entretanto, conforme discutido por PETRUS (1997), durante a ultrafiltração de suco de maçã, que a partir de 40°C, um aumento de temperatura não correspondeu mais a um aumento importante no fluxo de permeado. Barros (2002) constatou que na clarificação de suco de acerola e abacaxi por ultrafiltração, o aumento da temperatura mostrou-se importante para o aumento do fluxo de permeado, para os dois sucos. No trabalho, o maior fluxo permeado foi observado à 50°C. Entretanto, é preciso o estabelecimento de temperaturas adequadas, considerando, principalmente a termosensibilidade dos compostos presentes na solução, os limites de resistência da membrana ao calor, principalmente as poliméricas, e o aspecto econômico, em termos energéticos, do processo de filtração.

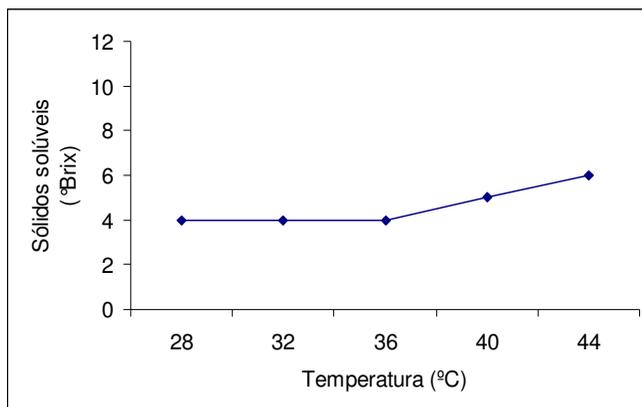


**Figura 7** - Comportamento do fluxo permeado de maçã em função da temperatura durante a nanofiltração - pressão transmembrana de 9 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s.

A influência da temperatura no teor de sólidos solúveis (°Brix) do permeado de suco de maçã nanofiltrado é apresentada Figura 8.

Conforme comentado anteriormente, um aumento da temperatura de processo pode levar à uma menor retenção de solutos pela membrana. No presente trabalho isto pode ser observado através da Figura 8. Ocorreu um aumento de sólidos solúveis no permeado (menor retenção destes solutos pela membrana) quando a temperatura ultrapassou 36°C. Ou seja, maior quantidade de açúcar permeou a membrana à maiores temperaturas de processo. Esta variação é bastante representativa já que houve um aumento de aproximadamente 50% no teor de sólidos

solúveis no permeado quando a temperatura de processo aumentou de 36°C para 44°C.



**Figura 8** - Teor de sólidos solúveis (°Brix) no permeado do suco de maçã durante a nanofiltração em função da temperatura – pressão transmembrana de 9 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s.

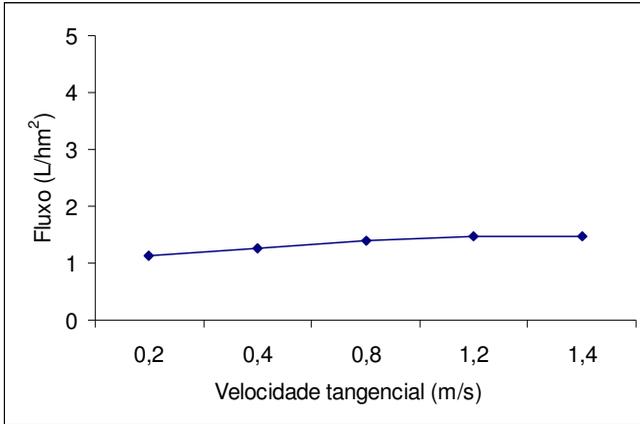
Estudando a nanofiltração de suco de uva, Ferrarini et al. (2001) verificaram a influência da temperatura na retenção de açúcares, utilizando-se de duas membranas de nanofiltração produzidas pela Osmonics, modelos DS e DK à pressão transmembrana de 32 bar. Os resultados mostraram que as retenções de açúcares pela membrana DS, às temperaturas de 15°C e 25°C foram de 80% e 63%, respectivamente. Já para a membrana DK as retenções de açúcares à 15°C e 25°C foram de 97% e 92%, respectivamente. Verifica-se que os resultados obtidos por Ferrarini et al. (2001) que mesmo para temperaturas menores do que as utilizadas no presente trabalho, houve variações na retenção de solutos, mas sempre favorecendo a retenção à menores temperaturas de processo.

A velocidade tangencial gera, também, uma força de cisalhamento na superfície da membrana, diminuindo a formação da camada polarizada, além da turbulência gerada levar à um maior coeficiente de transferência de massa (BARROS, 2002).

A Figura 9 mostra o comportamento do fluxo permeado do suco de maçã em função da velocidade tangencial.

Neste caso a velocidade tangencial não provocou diferenças importantes no fluxo permeado em função, provavelmente, por ter sido utilizado suco de maçã previamente clarificado. Sabe-se que, quando se

trabalha com um suco com polpa, um aumento da velocidade tangencial pode levar à um aumento no fluxo permeado, por se manter sob controle a camada de gel que se forma na superfície da membrana. Esta camada, dependendo de sua espessura e a constituição do material retido, pode reduzir, consideravelmente, o fluxo permeado.



**Figura 9** - Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã durante a nanofiltração em função da velocidade tangencial – temperatura de 44°C e pressão transmembrana de 9 bar.

Em trabalho realizado por Vaillant et al. (1999) na microfiltração de suco de maracujá, estes autores observaram aumento no fluxo permeado quando adicionaram enzimas somente quando utilizaram alta velocidade tangencial, da ordem de 7 m/s.

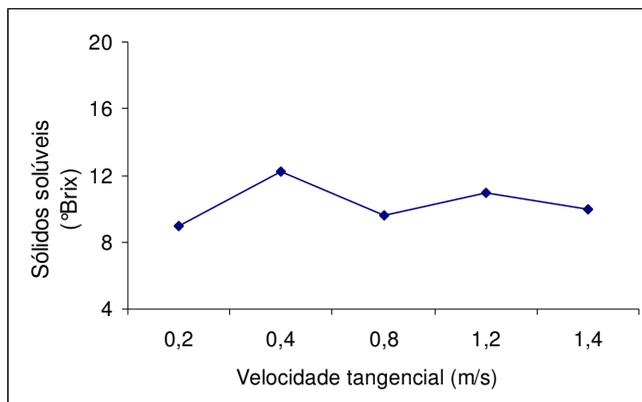
Um acréscimo no fluxo permeado devido ao aumento da velocidade tangencial foi observado na ultrafiltração de sucos de cenoura, laranja e limão (CASSANO et al., 2003), de polpas de damasco, pêsego e pêra (CHIAMPO e CONTI, 1999) e de suco de maçã (VLADISAVLJEVIC et al., 2003), todos com a presença de polpa.

A influência da velocidade tangencial no teor sólidos solúveis (°Brix) do retentado de suco de maçã nanofiltrado é apresentada na Figura 10.

No entanto, observa-se que um aumento na velocidade tangencial resultou em oscilações no teor de açúcares no retentado. Observa-se, porém uma tendência deste teor de sólidos solúveis de se manter em

torno de 9%.

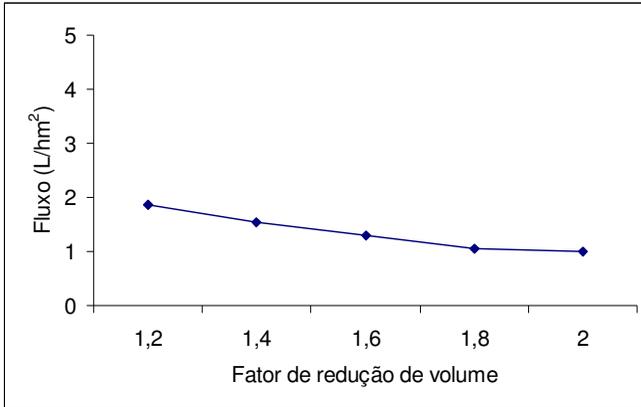
Deve-se ressaltar que num processo industrial não é relevante uma análise pontual de um processo. Trabalha-se com uma média de um processamento que pode ter uma duração de até 20 horas/dia. Então ao se definir os parâmetros ótimos de um processo, deve-se ponderar o gasto energético provocado neste caso pela maior potência da bomba requerida.



**Figura 10** - Teor de sólidos solúveis (°Brix) no retentado do suco de maçã durante a nanofiltração, em função da velocidade tangencial – temperatura de 44°C e pressão transmembrana de 9 bar.

A Figura 11 mostra a influência do fator de redução de volume (FRV) no fluxo permeado do suco de maçã utilizando-se o equipamento piloto com fluxo tangencial.

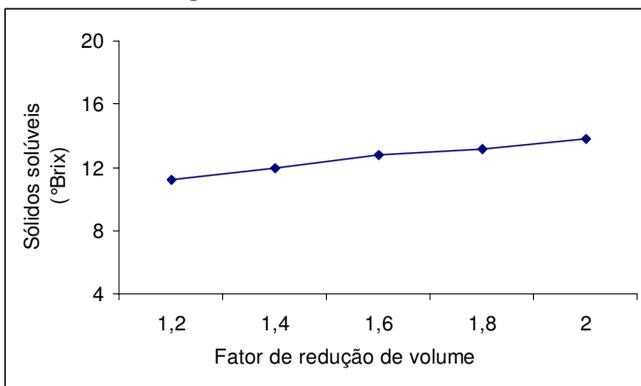
Como pode ser constatado, o fluxo de permeado diminuiu com o aumento do fator de redução de volume (FRV). Este comportamento pode, em parte, ser explicado pelo aumento da viscosidade do suco com o aumento do FRV. Embora a retenção de sólidos pela membrana seja limitada, certamente há baixas concentrações de substâncias, como amido, pectina e celulose remanescentes após a clarificação industrial do suco. Está bem estabelecido que o fluxo permeado é inversamente proporcional à viscosidade. Um aumento da viscosidade leva a uma menor difusividade da solução através da membrana e pode resultar, ainda, numa redução do tempo para se atingir a colmatagem. Além disto, contribui para a redução do fluxo permeado o aumento de solutos junto à superfície da membrana, mesmo utilizando-se velocidade tangencial.



**Figura 11** - Comportamento do fluxo permeado do suco de maçã durante a nanofiltração, em função do fator de redução do volume (FRV) no tanque de alimentação – temperatura de 30°C, pressão transmembrana de 9 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s.

Segundo Carneiro et al. (2002) os principais fatores que contribuem para a queda do fluxo são a polarização da concentração, a incrustação e/ou bloqueio dos poros da membrana e o aumento da concentração de sólidos do suco (no retentado) devido ao aumento do fator de concentração.

O teor de sólidos solúveis (°Brix) do retentado de suco de maçã nanofiltrado em função do aumento do fator de redução de volume (FRV) é mostrado na Figura 12.



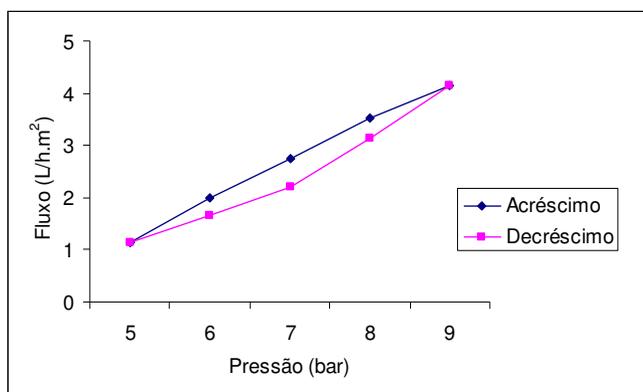
**Figura 12** - Sólidos solúveis (°Brix) no retentado do suco de maçã durante a nanofiltração, em função do fator de redução de volume – temperatura de 30°C, pressão de 9 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s.

Observa-se que o aumento do teor de sólidos solúveis não foi proporcional ao aumento do fator de redução de volume (FRV) durante o processo, indicando que não houve retenção total dos açúcares presentes no suco de maçã. Este resultado é bastante relevante aos objetivos do trabalho que busca uma redução no teor de açúcares do suco de maçã e não a sua eliminação. Caso houvesse retenção total dos açúcares, um FRV de 2, representaria um aumento de 100% no teor final de sólidos solúveis.

### 5.1.3 Histerese

O estudo de histerese da membrana foi realizado durante a filtração do suco de maçã, a temperatura de 42°C e está apresentado na Figura 13.

Devido à natureza química e a estrutura porosa das membranas, sua compactação sob ação de uma força mecânica nesse caso a pressão, é inevitável. Porém, em todas as membranas este fenômeno é totalmente ou pelo menos parcialmente reversível. Cessada a pressão, a estrutura da membrana compactada, retorna à sua forma original, devido à sua característica ligeiramente elástica (PETRUS, 1997).



**Figura 13** - Histerese da membrana durante a nanofiltração do suco de maçã – temperatura de 42°C e velocidade tangencial de 1,4m/s.

A membrana apresentou fluxos permeados distintos para uma mesma pressão, quando se acresceu e decresceu a pressão transmembrana. Isto significa que a membrana não retornou totalmente

à sua estrutura original, após o alívio da pressão. Neste caso, a membrana apresenta um comportamento quando ocorre incremento de pressão e outro comportamento quando esta é aliviada, o que caracteriza a histerese. Mesmo não apresentando uma diferença importante, mostra que a membrana sofre uma pequena compactação não reversível durante o processo.

## ***5.2 Suco de maracujá***

### ***5.2.1 Análises físico-químicas do suco de maracujá***

Os resultados médios dos parâmetros físico-químicos do suco inicial, do permeado, do suco de maracujá reconstituído (50% retentado + 50% água destilada), a porcentagem de redução no suco reconstituído em relação ao suco inicial são mostrados na Tabela 10.

Como podem ser observados, os valores de sólidos solúveis do suco inicial e do suco reconstituído não apresentaram nenhuma diferença significativa. Juliano (2000) utilizando membrana de ultrafiltração na clarificação de suco de maracujá encontrou teor de sólidos solúveis de 4,4 °Brix, enquanto o suco de maracujá inicial apresentava 5,2 °Brix. Portanto, estes valores são dependentes da característica da membrana utilizada. Os valores de pH não apresentaram diferenças significativas entre as amostras do suco inicial, permeado e suco reconstituído, o mesmo comportamento apresentado pelo suco de maçã estudado. Vaillant et al. (1999) não observaram variação significativa de pH entre suco de maracujá da alimentação e suco clarificado por microfiltração. Resultados semelhantes foram encontrados por Matta (1999), que não observou variação do pH entre o produto inicial e o clarificado por microfiltração e ultrafiltração de suco de acerola. Porém ocorreu diminuição da acidez no permeado obtido por microfiltração, enquanto a ultrafiltração não alterou este parâmetro. Da mesma forma, Barros (2002), trabalhando com ultrafiltração de sucos de abacaxi e acerola, não observou variação do pH entre os produtos e os processos, enquanto a acidez titulável diminuiu no permeado.

Observa-se, ainda, pela Tabela 10, uma redução de acidez no permeado obtido por nanofiltração, em relação ao suco inicial. A acidez titulável do suco reconstituído diminuiu significativamente em relação ao suco inicial, apresentando uma redução de 24,7% em comparação ao mesmo. Em comparação ao processo utilizado por Lue e Chiang (1989), a redução de acidez foi menor, porém foi utilizado somente um processo

e a pressão de trabalho utilizada foi menor. Constatando-se então que a membrana de nanofiltração foi eficiente para a obtenção de um produto de menor acidez.

**Tabela 10** - Parâmetros analíticos do suco de maracujá nanofiltrado a 30°C e pressão transmembrana de 8 bar.

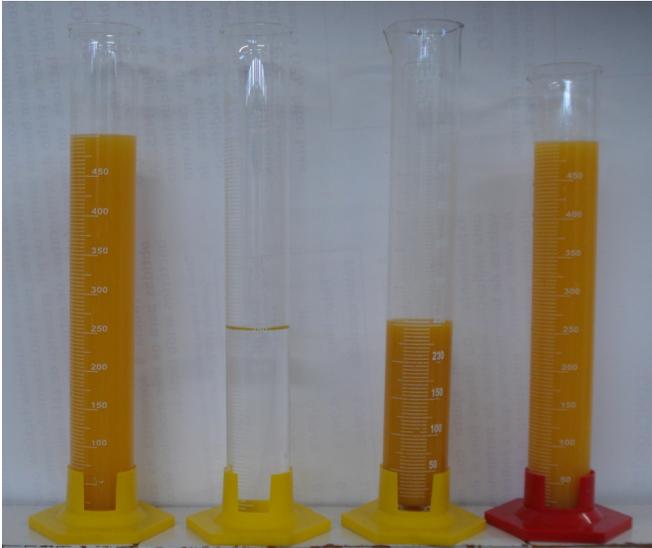
Parâmetros	Suco inicial (1:3)	Permeado	Suco reconstituído	% redução em relação ao suco inicial
Sólidos solúveis (°Brix)	3,80 <sup>a</sup>	0,08 <sup>b</sup>	3,80 <sup>a</sup>	-
pH	3,03 <sup>a</sup>	2,78 <sup>a</sup>	3,02 <sup>a</sup>	-
Acidez (g/100mL)	12,48 <sup>a</sup>	4,77 <sup>c</sup>	9,40 <sup>b</sup>	24,7
Cor	3,535 <sup>b</sup>	0,014 <sup>c</sup>	3,686 <sup>a</sup>	-
Turbidez	1,770 <sup>b</sup>	0,001 <sup>c</sup>	1,850 <sup>a</sup>	-

Médias seguidas das mesmas letras na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro

A acidez decorre da quantidade de ácidos orgânicos presentes no suco e influenciam o sabor, odor, cor e a estabilidade do suco. A composição relativa dos ácidos orgânicos não voláteis presentes no suco de maracujá amarelo é de 83% de cítrico, 15,9% de málico, 0,87% de láctico e 0,20% de ácido malônico (SOUZA; SANDI, 2001).

Barato (2008) durante a clarificação de suco de caju, utilizando membranas de nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, encontrou acidez titulável média na alimentação de 0,124g de ácido málico/100g. Os índices de retenção de ácidos orgânicos apresentadas pelas membranas foram de 85%; 50% e 39%, para as membranas de nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração respectivamente. O permeado do experimento utilizando nanofiltração apresentou acidez de 0,033g de ácido málico/100g; a acidez dos experimentos de UF e MF foram de 0,08 e 0,09 g de ácido málico/100g.

Na Figura 14 são mostrados os aspectos visuais do suco inicial, dos produtos obtidos (retentado e permeado) e do suco reconstituído.



**Figura 14** - Aspecto visual (da esquerda para a direita) do suco de maracujá original, permeado, retentado e suco reconstituído de menor acidez.

A análise visual da coloração e aparência do suco inicial, retentado, permeado e do suco reconstituído é confirmada pela análise instrumental de cor realizada, mostrada na Tabela 10. A turbidez do permeado apresentou uma redução significativa em relação ao suco inicial em decorrência da concentração no retentado de alguns compostos responsáveis pela cor, presentes no suco inicial. Em relação ao suco reconstituído observa-se um aumento significativo na turbidez quando comparado ao suco inicial.

Nota-se que a cor do permeado é significativamente menor que a verificada no suco inicial, sendo cristalino. Percebe-se, também, um aumento significativo na cor do suco reconstituído em relação ao suco inicial, decorrente provavelmente, da concentração de pigmentos no retentado, assim como ocorreu na turbidez do suco de maracujá.

Na tabela 11 são apresentados os resultados da análise cromatográfica dos principais ácidos presentes no suco de maracujá inicial, do permeado obtido por nanofiltração e do suco de maracujá reconstituído.

A análise cromatográfica das amostras de suco de maracujá inicial e permeado confirma a permeação parcial dos ácidos orgânicos através da membrana de nanofiltração. Esta permeação é desejável neste trabalho já que o objetivo reduzir a acidez do suco. Foram avaliadas as

concentrações dos ácidos predominantes no suco de maracujá, obtendo-se diferenças entre as duas correntes. O ácido predominante no suco de maracujá é o cítrico, que permeou 21% a membrana em relação à sua concentração inicial. Enquanto para o ácido málico, houve uma redução de 50% entre o suco inicial e o permeado. Essa diferença de permeação entre os ácidos deve-se provavelmente à diferença entre suas afinidades com a membrana já que há pouca diferença entre suas massas molares – ácido cítrico 192g/mol e o ácido málico, 134g/mol.

**Tabela 11** - Resultado da análise cromatográfica dos ácidos presentes no suco de maracujá inicial, no permeado (nanofiltrado a 30°C e 8 bar), no suco reconstituído e % de redução dos ácidos em relação ao suco inicial.

Ácidos orgânicos	Suco inicial	Permeado	Suco reconstituído	% redução em relação ao suco inicial
Cítrico (g/100mL)	0,81	0,17	0,64	21,0
Málico (g/100mL)	0,06	0,03	0,03	50,0
Lático (g/100mL)	0,01	<0,01	-	-

Lue e Chiang (1989) estudaram a desacidificação de suco de maracujá pela combinação de ultrafiltração com processo de troca de íons. Para o tratamento prévio do suco foi utilizada membrana de módulo tubular, a pressão de 12 bar e temperatura de 25°C. Para o processo de troca de íons foi utilizada resina ligeiramente básica. Pela permeação do produto da ultrafiltração através da resina de troca de íons foi possível remover aproximadamente 50% dos ácidos.

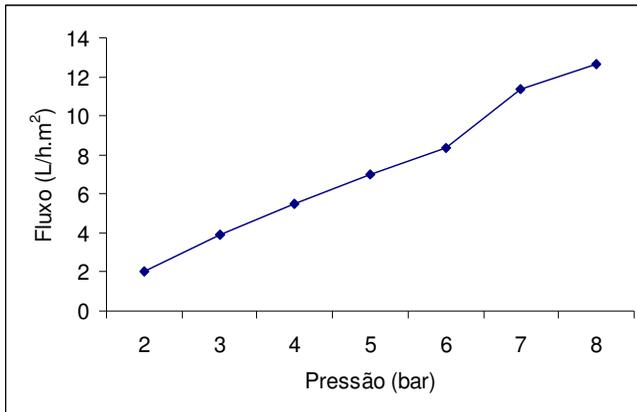
### ***5.2.2 Efeito das condições operacionais na nanofiltração do suco de maracujá***

É importante o conhecimento das relações entre as condições operacionais de processo – pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial, sobre o fluxo permeado. Juntamente com o

alcance do percentual de retenção de solutos desejado, o fluxo permeado é um dos parâmetros mais importantes para se determinar a eficiência e os custos de um processo com membrana. A Figura 14 apresenta a influência da pressão transmembrana no fluxo permeado do suco de maracujá.

O fluxo de permeado foi diretamente proporcional ao aumento da pressão dentro do intervalo considerado. Entretanto, os valores de fluxo permeado do suco de maracujá foram em média três vezes maior que os do suco de maçã. Acredita-se que as grandes diferenças na acidez entre os dois sucos, sejam responsáveis pelo maior fluxo permeado durante a nanofiltração do suco de maracujá com acidez 40 vezes superior.

Jiratananon e Chanachai (1996) verificaram os efeitos das variáveis operacionais no fluxo permeado na ultrafiltração de suco de maracujá. Os resultados experimentais mostram que o aumento do fluxo permeado é diretamente proporcional ao incremento de pressão. Estes autores verificaram aumentos de fluxo de permeado com a temperatura de 30°C e 40°C e redução de fluxo à 50°C.

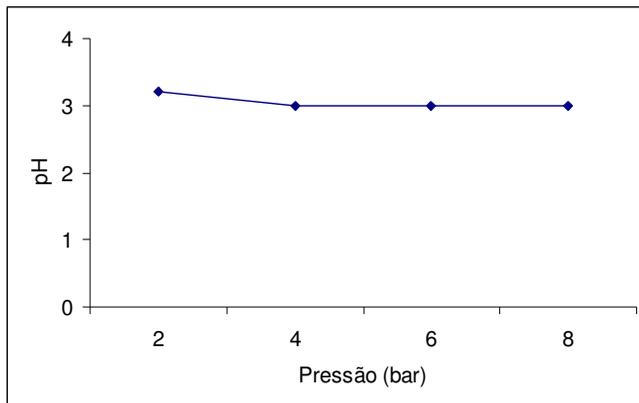


**Figura 15** - Influência da pressão transmembrana no fluxo permeado do suco de maracujá nanofiltrado a 30°C e velocidade tangencial de 1,4m/s.

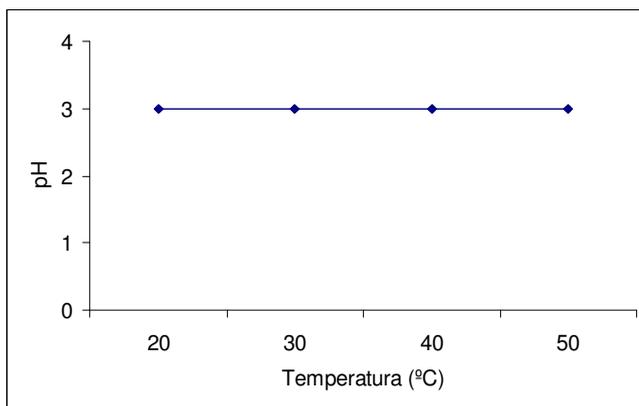
Vaillant et al. (1999) estudaram a microfiltração tangencial de suco de maracujá após tratamento enzimático, com velocidade tangencial de 7 m/s, temperatura de 36°C, pressão transmembrana de 1,5 bar e concentração de enzima de 1 mL/L, obtendo um fluxo permeado máximo de 113 L/h m<sup>2</sup>.

Em situações especiais pode ocorrer variação do pH em função da pressão transmembrana e temperatura de processo. Estes efeitos

foram investigados durante a nanofiltração do suco de maracujá e são mostrados nas Figuras 16 e 17.



**Figura 16** - Efeito da pressão transmembrana sobre o pH do suco de maracujá nanofiltrado à temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,4m/s.

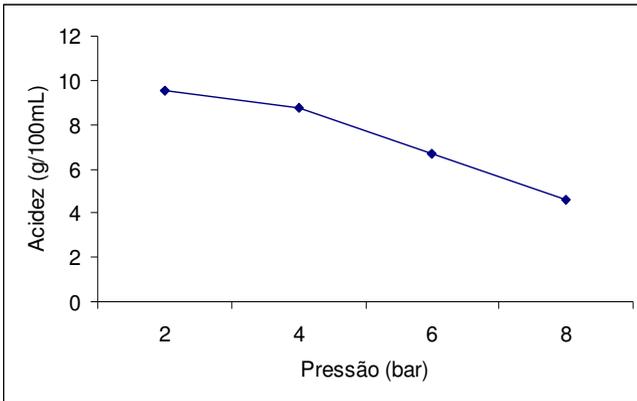


**Figura 17** - Efeito da temperatura sobre o pH do suco de maracujá nanofiltrado à pressão transmembrana de 8 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s.

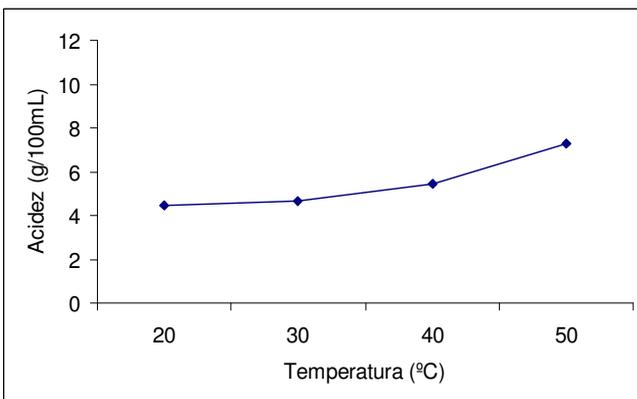
Variações de pressão de 2 a 8 bar e temperatura entre 20 a 50°C não provocaram diferenças importantes nos valores de pH do permeado. Isto pode ser explicado, em parte, pela capacidade tampão de alguns sucos que permite que ocorram variações na acidez titulável, sem variações apreciáveis no pH, em razão da presença de substâncias tamponantes (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

O comportamento da acidez do permeado obtido da nanofiltração do suco de maracujá em função da pressão e da temperatura de operação da unidade piloto está apresentada nas Figuras 18 e 19.

Observa-se na Figura 18 uma redução da acidez titulável em função do aumento da pressão de trabalho. A mesma tendência foi observada no teor de sólidos solúveis nos permeados do suco de maçã. Este comportamento pode ser explicado pelo fenômeno de compactação que a membrana pode sofrer em função das pressões de trabalho utilizadas.



**Figura 18** - Efeito da pressão transmembrana sobre a acidez do suco de maracujá nanofiltrado à temperatura de 30°C e velocidade tangencial de 1,4m/s.



**Figura 19** - Efeito da temperatura de processo sobre a acidez do suco de maracujá nanofiltrado à pressão transmembrana de 8 bar e velocidade tangencial de 1,4m/s.

A compactação leva a uma maior retenção de solutos em função da redução aparente no diâmetro dos poros da membrana de nanofiltração. Outros fenômenos que podem estar envolvidos também na redução da acidez do permeado são a camada polarizada e a colmatagem da membrana. Em casos nos quais se forma com facilidade a camada polarizada e a colmatagem, o aumento na pressão resulta na compactação das partículas sobre a superfície da membrana, dificultando a passagem dos solutos através da membrana (CHERYAN, 1998).

Nota-se um aumento da acidez titulável do permeado em função do aumento da temperatura de trabalho, conseqüentemente um aumento da permeação dos ácidos orgânicos através da membrana (Figura 19).

Assim como foi constatado na retenção de açúcares no suco de maçã, o aumento da temperatura provavelmente aumentou a difusividade da solução através da membrana, pois reduziu a viscosidade da solução, facilitando a filtração. No entanto, deve-se levar em consideração a estabilidade dos compostos presentes no suco, em relação à temperatura, para não se comprometer os atributos de qualidade sensoriais do suco.

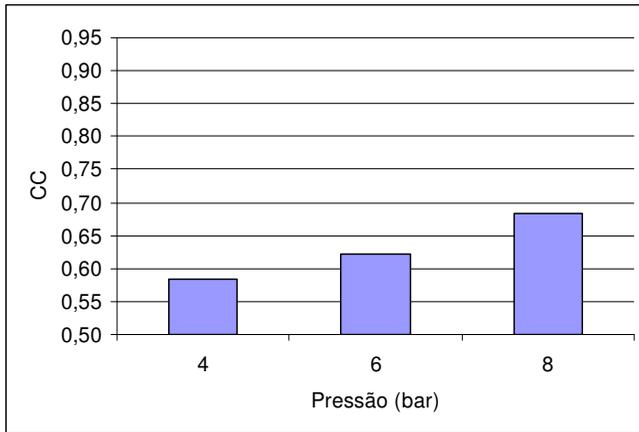
Ferrarini et al. (2001) comparam membranas de nanofiltração e de osmose inversa para o tratamento de suco de uva. Foram utilizadas membranas de nanofiltração em configuração espiral. Dentre os parâmetros testados pelos autores estava o comportamento da acidez titulável em função da pressão e temperatura do processo. Os resultados de rejeição de solutos pela membrana de nanofiltração, em temperatura fixa de 15°C, variando-se as pressões de trabalho em 32, 40 e 45 bar, obtendo porcentagens de rejeição de 15%, 24% e 27%, respectivamente. Evidenciando uma tendência de aumento da retenção dos ácidos orgânicos em função do aumento da pressão transmembrana. Já os resultados de rejeição de solutos pela membrana de nanofiltração em pressão fixa de 32 bar, variando-se as temperaturas em 15°C e 25°C, obtendo porcentagens de rejeição para membrana de 15% e 10%, respectivamente. Comprovando a tendência de aumento da permeação dos ácidos orgânicos em função do aumento da temperatura de trabalho.

### **5.3 Estudo da colmatagem da membrana**

O coeficiente de colmatagem (CC) indica o grau de colmatagem da membrana (material fortemente aderido à membrana que não é removido pelo enxágüe com água). Assim, uma membrana limpa

apresenta o “CC” de zero, enquanto que uma membrana com os poros completamente bloqueados apresenta o “CC” unitário (Figura 20).

A colmatagem é caracterizada pela penetração de pequenas partículas em suspensão, nos poros das membranas, ou seja, é o bloqueamento dos poros. Os mesmos podem ser completamente bloqueados ou efetivamente reduzidos os seus diâmetros.



**Figura 20** - Efeito da pressão transmembrana sobre o coeficiente de colmatagem da membrana durante a nanofiltração do suco de maracujá.

A Figura 20 mostra que a membrana sofreu colmatagem e apresentou um maior “CC” em maiores valores de pressão. Com o aumento da pressão há uma maior aderência dos solutos na membrana. Cheryan (1998) explica o fato devido à relação do tamanho dos poros e o tamanho do soluto que adere à membrana. Quando a membrana apresenta poros com dimensões ligeiramente superiores ao soluto, pode ocorrer o entupimento destes, causando uma rápida queda de fluxo proporcionando uma incrustação de difícil remoção. Porém, quando o soluto possui dimensões maiores que o diâmetro dos poros, o mesmo fica retido na parte externa da membrana, e as forças de arraste geradas pelo escoamento carregam, continuamente, a maior parte destas moléculas (CHERYAN, 1998).

Verifica-se na Figura 20, que um aumento da pressão de processo de 4 para 8 bar provocou uma elevação do CC em 17%. Brião (2000) trabalhando com a filtração de efluente de laticínios com membrana tubular e espiral obteve maior CC com o aumento da

pressão na membrana tubular, sendo que o CC a 294 KPa foi 19% maior que o CC a 98 kPa. Para a membrana espiral o acréscimo foi de apenas 5%.

## 6 CONCLUSÕES

Através da nanofiltração, foi possível reduzir o teor de sólidos solúveis no suco de maçã e o grau de acidez no suco de maracujá. No caso do suco de maçã, ocorreu uma redução de 19% no teor dos sólidos solúveis no suco reconstituído em relação ao suco inicial. Além disto, este trabalho mostrou ser possível, reduzir também a cor (22%) e a turbidez (12,5%).

Quanto ao suco de maracujá, houve uma redução importante em sua acidez, de aproximadamente 25% e pouca ou nenhuma alteração nos outros parâmetros. Esta redução de um quarto na acidez permite, a partir do suco concentrado que estaria disponível no mercado, a utilização de menor quantidade de água e de açúcar quando de sua preparação (diluição) para consumo.

De uma maneira geral, os fluxos permeados durante a nanofiltração, de ambos os sucos, foram proporcionais ao aumento da pressão e da temperatura, mas com grandes variações na composição do permeado, em função da variação destes parâmetros.

Teste de histerese mostrou que a membrana de nanofiltração utilizada sofreu compactação durante o aumento da pressão. Por outro, o coeficiente de colmatagem (CC) foi maior para maiores pressões em razão de uma maior permeação e, conseqüentemente, deve ser controlada através da velocidade tangencial e membranas com pontos de corte apropriados. Isto porque pressões mais elevadas são necessárias para a obtenção de fluxos permeados compatíveis com a realidade industrial.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Estudar com maior profundidade o perfil de distribuição dos açúcares do suco de maçã e dos ácidos em suco de maracujá, nos produtos obtidos (permeado, retentado e suco reconstituído), através de análise cromatográfica.
2. Realizar a análise sensorial dos sucos de maçã e maracujá reconstituídos.

## REFERÊNCIAS

ABIAD – Associação Brasileira da Indústria de Alimentos Dietéticos e para Fins Especiais. **Mercado Diet & Light**. Disponível em: <http://www.abiad.org.br/pdf/mercadodietlightnovo.pdf>. Acesso em: 23 de out 2008.

ABPM - Associação Brasileira de Produtores de Maçã. **Dados estatísticos sobre a cultura da macieira**. Disponível em: <http://www.abpm.org.br>. Acesso em: 2 de out 2008.

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.

ALVES, R.M., SARANTÓPOULOS, C.I.G.L., SARON, E. S., BORDIN, M.R. Stability of fruit juice drinks in aseptic packages. **Packaging Technology and Science**, v.14, p. 79-86, 2001.

AWAD, M. **Fisiologia de Pós – Colheita de Frutos**. São Paulo: Nobel, 1993, 114 p.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2nd ed., ISBN: 0- 470-85445-6 (eletrônico), John Wiley e Sons LTDA, 2004.

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 de fluxo de permeado e determinação dos mecanismos de fouling**. (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas. Campinas, 2002.

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].

BRIÃO, V. B. **Estudo de prevenção à poluição em uma indústria de laticínios**. Maringá, 2000. (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.

CALLE, E. V.; RUALES, J.; DORNIER, M.; SANDEAUX, J.; SANDEAUX, R.; POURCELLY, G. Deacidification of the clarified passion fruit juice. **Desalination**, v. 149, p. 357-361, 2002.

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.

CARNEIRO, L., SÁ, I. S., GOMES, F. S., MATTA, V. M., CABRAL, L. M. C. Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. **Desalination**, v. 148, p. 93-98, 2002.

CARVALHO, L.M.J.; CASTRO, I. M.; SILVA, C.A.B. A Study of retention of sugars in the processo f clarification of pineapple juice (*Ananas comosus*, L. Merrill) by micro – and ultra – filtration. **Journal of Food Engineering**, v. 87, p. 447-454, 2008.

CASSANO, A.; DRIOLI, E.; GALAVERNA, G.; MARCHELLI, R.; DI SILVESTRO, G.; CAGNASSO, P. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 153-163, 2003.

CHAN, H.T. Passion fruit, papaya and guava juices. In: NAGY, S.; CHEN, C.S.; SHAW, P.E. **Fruit Juice Processing Technology**. Agscience Inc.: Auburndale (Flórida), p. 334 - 348, 1993.

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

CHIAMPO, F.; CONTI, R. Hydrodynamics of fruit pulp ultrafiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 173-180, 1999.

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.

COMB, L. Using nanofiltration in beverage production. **Beverage**

**Industry, 3**

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

EISELE, T. A.; DRAKE, S.R. The partial compositional characteristics of apple juice from 175 apple varieties. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 18, p. 213-221, 2005.

FERRARINI R.; VERSARI, A.; GALASSI, S. A preliminary comparison between nanofiltration and reverse osmosis membranes for grape juice treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 113-116, 2001.

FOLEGATTI, M.I.S.; MATSUURA, F.C.A.U. Produtos. In: FOLEGATTI, M.I.S.; MATSUURA, F.C.A.U. (Ed.) **Maracujá pós-colheita: Frutas do Brasil**. 1.ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2002. cap.6, p.42-47 (Série Frutas do Brasil, 23).

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.

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

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agrícola Municipal Anual, 2007**. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 20 nov 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. São Paulo, v. 1, 1985.

JANZANTTI, N. S., FRANCO, M. R. B. e WOSIACKI, G. Efeito do processamento na composição de voláteis de suco clarificado de maçã Fuji. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** , v. 23, p. 523-528, 2003.

JIRARATANANON, 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, 2000.

LOPES, A. C. **Estudo da degradação de membranas poliméricas de nanofiltração comerciais por hipoclorito de sódio.** (Mestrado). Ciência e Tecnologia de polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

LOPES, C. N. **Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração.** (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

LUE, S. J.; CHIANG, B.H. Deacidification of passion fruit juice by ultrafiltration and ion-exchange processes. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 24, p. 395-401, 1989.

NOBREGA, R.; BORGES, C. P.; HABERT, A. C. Processos de separação por membranas. In: JUNIOR, A. P.; KILIKIAN, B. V. **Purificação de produtos biotecnológicos.** Barueri: Ed. Manole Ltda, p 37-88, 2005.

MASSOT, A.; MIELTON – PEUCHOT, M.; PEUCHOT, C.; MILISIC, V. Nanofiltration and reverse osmosis in winemaking. **Desalination**, v. 231, p. 283-289, 2008.

MATTA, V. M. **Estudo da utilização dos processos de separação por membranas para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado.** (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

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

PAGANINI, C.; NOGUEIRA, A.; DENARDI, F.; WOSIACKI, G. Análise da aptidão industrial de seis cultivares de maçãs, considerando suas avaliações físico-químicas (Dados da Safra 2001/2002). **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras, v. 28, n. 6, p. 1336-1343, 2004.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas.** (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PINHEIRO A. M.; FERNANDES A. G.; FAI, A.E.C.; PRADO, G. M.; SOUSA P. H. M.; Geraldo Arraes MAIA, G. A. Avaliação química, físico-química e microbiológica de sucos de frutas integrais: Abacaxi, caju e maracujá. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 26(1), p. 98-103, 2006.

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

SANDI, D.; CHAVES, J.B.P.; PARREIRAS, J. F. M.; SOUZA, A.C.G.; SILVA, M.T.C. Avaliação da qualidade sensorial de suco de maracujá amarelo (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) submetido à pasteurização e armazenamento. **Boletim CEPPA**, v. 21, n. 1, p. 141-158, 2003.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes. Introduction to Membranes Separations.** Elsevier, cap.1, p.3-175, 1995.

SILVA, F. A. M.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G.; GODINHO, A.; MALTA, M. R. Determinação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosfera de cafeeiro por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). **Ciência e Agrotecnologia**, 2002.

SILVA, S.R.; MERCADANTE, A.Z. Composição de carotenóides de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) in natura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 3, p. 254-258, 2002.

SONDHI, R.; BHAVE, R.; JUNG, G. Applications and benefits of ceramic membranes. **Membrane Technology**, v. 2003, n. 11, p. 5-8, 2003.

SOUZA, A. C. G.; SANDI, D. Industrialização. In: BRUCKNER, C. H.; PICANÇO, M. C. **Maracujá: Tecnologia de Produção, Pós Colheita, Agroindústria, Mercado.** Ed.: Cinco Continentes, p. 305-344, 2001.

TREMARIN, A. **Condições operacionais na hidrólise enzimática da lactose em reator a membrana.** (Mestrado). Faculdade de Engenharia

de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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.

VERA, E.; RUALES, J.; DORNIER, M.; SANDEAUX, J.; PERSIN, F.; POURCELly, 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.

VERA, E.; SANDEAUX, J.; PERSIN, F.; POURCELly, G.; DORNIER, M.; PIOMBO, G.; RUALES, J. Deacidification of clarified tropical fruit juices by electrodiapassion fruit juice by electro dialysis. Part II. Characteristics of the deacidified juices. **Journal of Food Engineering**. v. 78, p. 1439-1445, 2007.

VERA, E.; SANDEAUX, J.; PERSIN, F.; POURCELly, G.; DORNIER, M.; RUALES, J. Deacidification of passion fruit juice by electro dialysis with bipolar membrane after different pretreatments. **Journal of Food Engineering**. v. 90, p. 67-73, 2009.

VERSARI, A.; FERRARINI, R.; P ARPINELLO, G. P.; GALASSI, S. Concentration of grape must by nanofiltration membranes. **Food and Bioproducts Processing**. v. 81, p. 275-278, 2003.

VLADISAVLJEVI, G. T.; VUKOSAVLJEVI, P.; BUKOVI, 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.

WANG, X. L.; SHANG, W. J.; WANG, D. X.; WU, L.; TU, C. H. Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of

the art. **Desalination**, v. 236, p. 316-326, 2009.

WANG, X. L.; YING, A. L.; WANG, W. N. Nanofiltration of L-phenylalanine and L-aspartic acid aqueous solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 196, p. 59-67, 2002.

WANG, X. L.; ZHANG, C. H.; OUYANG, P. K. The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode. **Journal of Membrane Science**, v. 204, p. 271-281, 2002.

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**. Ed. Edgard Blücher, p. 255-291, 2005.

WOSIACKI, G.; PHOLMAN, B. C.; NOGUEIRA, A. Características de qualidade de cultivares de maçã: avaliação físico-química e sensorial de quinze cultivares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 24(3), p. 347-352, 2004.

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, 2003.

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A. **SANEST – Sistema de análise estatística para microcomputadores**. Piracicaba: CIAGRI/ESALQ/USP, 138 p., 1993.