



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO
RIO DE JANEIRO**

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**APLICAÇÃO DE SISTEMAS DE MEMBRANAS NA
CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE ABACAXI (*Ananas comosus* L. Merrill)
HIDROLISADO E IDENTIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS
VOLÁTEIS OBTIDAS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA**

LUCIA MARIA JAEGER DE CARVALHO



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

APLICAÇÃO DE SISTEMAS DE MEMBRANAS NA CLARIFICAÇÃO
DE SUCO DE ABACAXI (*Ananas comosus* L. Merrill) HIDROLISADO E
IDENTIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS OBTIDAS POR
MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

LUCIA MARIA JAEGER DE CARVALHO

Sob a Orientação dos Professores

Carlos Alberto Bento da Silva

e

Ronoel Luiz de Oliveira Godoy

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de Doutor em
Ciência e Tecnologia de Alimentos

Seropédica
Julho de 2001

664-8
C331a

Carvalho, Lucia Maria Jaeger

Aplicação de sistemas de membranas na clarificação de suco de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill) hidrolisado e identificação das substâncias voláteis por microextração em fase sólida, 2001. Xv, 239p., il. graf., tabs.

Orientadores: Carlos Alberto Bento da Silva e Ronoel Luiz de Oliveira Godoy. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia.

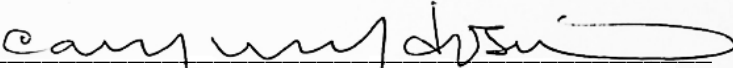
1. Tecnologia de Alimentos – Teses. 2. Alimentos – Indústria – Teses. 3. Suco de Abacaxi – Teses. 4. Abacaxi – Indústria – Teses. I. Silva, Carlos Alberto Bento da; II. Godoy, Ronoel Luiz de Oliveira. III. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Tecnologia. IV. Título.

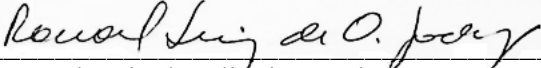
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

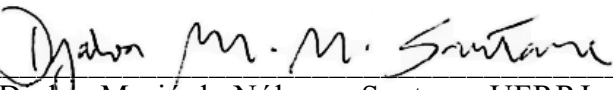
LUCIA MARIA JAEGER DE CARVALHO

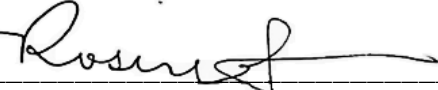
Tese submetida a UFRRJ como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

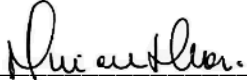
APROVADA EM 16/07/2001


Carlos Alberto Bento da Silva. UFRRJ
(Orientador)


Ronoel Luiz de Oliveira Godoy. EMBRAPA
(Orientador)


Djalva Maria da Nóbrega Santana. UFRRJ


Rosires Deliza. EMBRAPA


Mirian Leite Moura. UFRJ


Maria Cristina Antun Maia. UFRJ

DEDICATÓRIA

Ao meu marido José Luiz pela dedicação, amor e valorização do meu esforço nesses anos e horas difíceis, ao meu filho Itauan e a Deus por me ajudar a transpor todas as barreiras do meu caminho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Bento da Silva, pela orientação, amizade, lealdade e auxílio financeiro.

Ao Dr. Ronoel Luiz de Oliveira Godoy, pela orientação, amizade e lealdade.

A Prof. Dr. José Francisco Martins – Coordenador do Curso de Pós Graduação da UFRJ, pela incansável luta no credenciamento do Curso de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRRJ, pela amizade e pela solicitude no trato com todos os discentes.

Ao José Américo Figueira, pela execução das análises de CG/EM, o que sem elas inviabilizaria a conclusão da presente tese.

À Dra. Rosires Deliza, pelo grande auxílio na execução da Avaliação Sensorial dos sucos, pela dedicação, atenção, amizade e profissionalismo.

Ao Dr. Amaury Rozental e a pesquisadora Anna Bittencourt pela amizade e colaboração.

À Dra. Isabela Miranda de Castro, pela colaboração na avaliação global dos açúcares e amizade.

À Dra. Regina Della Modesta, pela eterna disponibilidade para esclarecer minhas dúvidas e pela amizade.

Ao Dr. Sérgio Cenci, pela cessão da câmara de refrigeração para o armazenamento dos sucos de abacaxi e ao pesquisador Antônio Gomes (EMBRAPA) pela amizade e colaboração.

Ao Dr. Esdras Sundfeld, Chefe Técnico da EMBRAPA – Agroindústria de Alimentos, pela cessão da Planta Piloto para execução dos processos nos sistemas da DSS e da KOCH.

À Dra. Marília Nutti – Chefe da EMBRAPA, pelo apoio aos alunos do Curso de Pós Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e de outras instituições.

Ao Assistente de Pesquisa Luiz Fernando, pela colaboração na operação dos sistemas de membranas e pela amizade bem como ao Cláudio, à Selma, à Flávia, ao Filé, à Norma, à Eliane, ao Jarbas, à Aline e à Adriana.

Ao pessoal da manutenção da EMBRAPA sempre pronto para consertar os equipamentos.

Ao Kaio e a Níbia, pelo auxílio na execução dos processos.

À minha Bolsista de Iniciação Científica – FAPERJ, Fernanda Dias Bartolomeu Abadio pela dedicação nos dois anos de convivência, trabalho e amizade.

À Maria Terêsa Cavalcanti Simões - Chefe do Complexo Laboratorial do Instituto de Nutrição da UFRJ, pelo incansável auxílio na execução de todas as análises físicas e químicas, bem como na colheita e no processamento do suco de abacaxi utilizado na presente tese e pela grande amizade ao longo dos 5 anos de convivência no IN/UFRJ.

À Prof. Dra. Rejane Andrea, Diretora do IN/UFRJ, pelo incentivo e apoio constante aos docentes que buscam melhor qualificação e pela amizade.

À Cláudia e à Nancy (IN/UFRJ), pela colaboração no descascamento das 1,8 toneladas de abacaxi.

Ao Prof. Imar, Caetano, Nédio, Isabel e todos os que colaboraram no processamento do suco de abacaxi no CETEC de Alimentos e Bebidas – Vassouras, pela amizade ao longo dos anos e cordialidade no trato a todos os visitantes do CETEC.

Ao Adílton e à Lucia - Gerentes do CETEC de Produtos Alimentos e Bebidas, pela cessão da Planta-Piloto do CETEC e hospedagem.

À Coca-Cola R&D Center, pela doação da matéria-prima, análises instrumentais, recipientes para amostras, bombonas, motorista entre outros sinceros agradecimentos viabilizando a presente tese.

À minha amiga Jenifer, da MICRAL, na execução das análises microbiológicas dos sucos.

À Fundação Universitária José Bonifácio – UFRJ, pela liberação de verba para aquisição do material para a CG/EM.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ, pela aquisição do equipamento da KOCH e bolsa de Iniciação Científica por 2 anos.

À DSS – Filtration pela doação das membranas de polissulfona.

À NOVONORDIK, pela doação da enzima ULTRAZYM 100G e CELUCLAST.

Ao amigo Alexandre Albuquerque da White Martins, pelo auxílio na arte final no Excel e pela grande amizade.

A todos os amigos desinteressados e colegas que eu porventura tenha esquecido de mencionar.

RESUMO

CARVALHO, Lucia Maria Jaeger. **Aplicação de Sistemas de Membranas na Clarificação de Suco de Abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill) Hidrolisado e Identificação das Substâncias Voláteis Obtidas por Microextração em Fase Sólida**. Seropédica: UFRRJ, 2001. 239p. (Dissertação – Doutorado, Ciência e Tecnologia de Alimentos)

A presente dissertação teve como objetivos avaliar o tipo de membrana de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MI), abertura de poro e pressão de transmembrana aplicada que promoveriam melhores fluxos de suco de abacaxi hidrolisado permeado bem como determinar a composição físico-química dos sucos de abacaxi pasteurizado, hidrolisado e dos permeados. Também se avaliou a extração das substâncias voláteis dos sucos de abacaxi não pasteurizado, pasteurizado, hidrolisado e dos permeados através da técnica de microextração em fase sólida (MEFS), por imersão, utilizando microfibras de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno bem como a preservação dessas substâncias nos sucos permeados. O Mapa Interno da Preferência foi utilizado como ferramenta para avaliar a preferência do consumidor por sucos clarificados e sua aceitação. A qualidade microbiológica dos sucos permeados nos diferentes sistemas de membranas, visando a esterilidade comercial, foi analisada. Os resultados demonstraram que a hidrólise enzimática prévia promoveu redução drástica das partículas em suspensão proporcionando a polarização de concentração nas membranas utilizadas sendo mais expressivos nos processos realizados no sistema Quadro e Placas principalmente em membranas de 0,45 μ . O sistema tubular com membranas de 30-80KDa e 0,34 apresentou os fluxos mais elevados e estáveis. A composição dos sucos foi melhor preservada quando membrana de 0,3 μ foi utilizada no processo de clarificação. A remoção de pectina foi efetiva em todos os processos. O ácido ascórbico foi totalmente oxidado após a hidrólise enzimática. A MEFS, nas condições, estudadas mostrou-se promissora na adsorção das substâncias voláteis dos sucos porém houve perdas apreciáveis dessas substâncias nos sucos permeados. A avaliação pelo Mapa Interno da Preferência revelou que os sucos permeados preferidos foram aqueles obtidos dos processos com membranas de 30-80, 50 e 100KDa. O suco de abacaxi comercial diluído obteve o mais baixo escore na preferência dos consumidores. Os sucos de abacaxi permeados, exceto àqueles obtidos em membranas de 0,45 μ , foram todos considerados comercialmente estéreis.

Palavras chave: Processos com Membranas, Voláteis, SPME, Suco de Abacaxi

Comitê: Carlos Alberto Bento da Silva - UFRRJ (Orientador), Ronoel Luiz de Oliveira – UFRRJ (Orientador), Djalva Maria da Nóbrega Santana – UFRRJ, Rosires Deliza - EMBRAPA-CTAA, Mirian Leite Moura – UFRJ, Maria Cristina Antun Maia – UFRJ.

ABSTRACT

CARVALHO, Lucia Maria Jaeger. **Membrane Systems Application in Hydrolyzed Pineapple Juice (*Ananas comosus* L. Merrill) and Identification of Volatile Compounds Obtained by Solid-Phase Microextraction**. Seropedica: UFRRJ, 2001. 239p. (Dissertation – Philosophiae Doctor, Food Science and Technology)

The objectives of this work were to evaluate which membranes of ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF), molecular weight cut-off (MWC) and applied transmembrane pressures (TMP) promoted the best hydrolyzed pineapple juice flows permeates as well as to determine the physico-chemical composition of pasteurized, hydrolyzed and permeate pineapple juices. The pineapple juices volatile compounds extracted by solid-phase Microextraction (SPME) using the immersion method with polydimethylsiloxane/dyvinilbenzene 65 μ microfiber as well as the volatile preservation in the permeate juices were evaluated. The Preference Mapping was used to indicate the consumer preference among the permeated pineapple juices. The commercial sterility of pineapple juice permeates was evaluated. The results showed that enzymatic hydrolysis reduced the particles sizes promoting the polarization concentration in the membranes surface. The polarization concentration was more expressive when the Plate and Frame system was used to clarify the hydrolyzed pineapple juice, mainly with 0,45 μ polysulfone membranes. The Tubular system using 30-80KDa and 0,3 μ membranes promoted the highest and stable flows. The physico-chemical composition of the permeate juices were more preserved in the processes using 0,3 μ membrane. The pectin was removed in all permeate juices. The ascorbic acid was totally oxidized after the enzymatic hydrolysis. The SPME was effective to extract the volatile compounds from the juices, however substantial losses were observed in the permeates juices. The Preference Mapping showed that consumers preferred 30-80, 50 and 100 KDa permeates. The diluted commercial juice had the worst score in consumer preference. All permeates were considered commercially sterile, except that obtained with the 0,45 μ membranes.

Key words: Membrane Processes, Volatile Compounds, SPME, Pineapple juice

Committee: Carlos Alberto Bento da Silva - UFRRJ (Advisor), Ronoel Luiz de Oliveira – UFRRJ (Advisor), Djalva Maria da Nobrega Santana – UFRRJ, Rosires Deliza – EMBRAPA-CTAA, Mirian Leite Moura – UFRJ, Maria Cristina Antun Maia – UFRJ.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
SUMÁRIO.....	x
ÍNDICE CAPÍTULO I.....	xi
ÍNDICE CAPÍTULO II	xiii
ÍNDICE CAPÍTULO III.....	xv
ÍNDICE CAPÍTULO IV	xvi
ÍNDICE CAPÍTULO V.....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xviii
ÍNDICE DE QUADROS.....	xx
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xxi
ÍNDICE DE FIGURAS	xxiii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1-2

ÍNDICE DO CAPÍTULO I

COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SUCOS DE ABACAXI PERMEADOS EM MEMBRANAS DE UF E MF

1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. O Abacaxi e o Suco de Abacaxi	4
2.1.1. Abacaxi – Produção, Exportação e Importação	4
2.1.2. Composição Físico-Química do Suco de Abacaxi	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1. Material	13
3.1.1. Obtenção da Matéria-Prima	13
3.1.2. Processamento do Suco de Abacaxi	13
3.1.3. Rendimento do Suco de Abacaxi	13
3.2. Otimização da Hidrólise Enzimática	14
3.2.1. Ensaio	15
3.2.2. Prova do Álcool	15
3.2.3. Análise do Tamanho de Partículas após Hidrólise Enzimática	15
3.4. Hidrólise Enzimática para os Processos de Clarificação	16
3.5. Clarificação do Suco de Abacaxi Hidrolisado	16
3.6. Análises Físico-Químicas e Instrumentais	17
3.6.1. pH	17
3.6.2. Brix	17
3.6.3. Sólidos Totais	17
3.6.4. Açúcares: Glicose, Sacarose e Frutose	17
3.6.5. Acidez	18
3.6.6. Vitamina C – Ácido Ascórbico	18
3.6.7. Pectina	18
3.6.8. Taninos	18
3.6.9. Determinação da Cor Instrumental e Turbidez	19
3.6.10. Densidade a 20°C	19
3.6.11. Viscosidade Aparente a 30°C	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. Rendimento do Suco de Abacaxi	20
4.2. Composição Físico-Química do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado	20
4.3. Testes Preliminares para a Hidrólise Enzimática	20
4.3.1. Hidrólise Enzimática I – ULTRAZYM 100G	21
4.3.2. Hidrólise Enzimática II - ULTRAZYM 100G+ CELUCLAST	21
4.4. Determinação do Tamanho de Partículas do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado e Hidrolisado	23

4.5. Composição Físico-Química dos Sucos de Abacaxi Hidrolisado e dos Permeados	24
4.6. Sistemas com Membranas de Ultrafiltração (UF)	24
4.6.1. Brix, pH, Acidez, Sólidos Totais e Densidade a 20°C dos Sucos Permeados em Membranas de UF	24
4.7. Sistemas com Membranas de Microfiltração (MF)	27
4.7.1. Brix, pH, Acidez, Sólidos Totais e Densidade a 20°C dos Sucos Permeados em Membranas de MF	28
4.8. Cor Instrumental dos Sucos Hidrolisados e Permeados por UF e MF	30
4.8.1. Cor Instrumental dos Sucos de Abacaxi Integral Pasteurizado e do Suco Hidrolisado ..	30
4.8.2. Cor Instrumental dos Sucos Permeados em Membranas de UF e MF	30
4.9. Ácido Ascórbico dos Sucos de Abacaxi Integral Não Pasteurizado, Integral Pasteurizado e Hidrolisado	37
4.9.1. Ácido Ascórbico dos Sucos de Abacaxi Integral, Integral Pasteurizado e Hidrolisado ..	37
4.9.2. Ácido Ascórbico dos Sucos Permeados	38
4.10. Taninos	39
4.11. Glicose, Frutose e Sacarose	40
4.11.1. Glicose, Frutose e Sacarose no Suco de Abacaxi Hidrolisado	40
4.11.2. Glicose, Frutose e Sacarose nos Sucos Permeados	40
4.12. Viscosidade Aparente a 30°C	43
4.12.1. Viscosidade Aparente dos Sucos de Abacaxi Permeados em Membranas de Ultrafiltração (UF)	43
4.12.2. Viscosidade Aparente dos Permeados em Membranas de Microfiltração (MF)	45
4.12.2.1. Viscosidade Aparente dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,1, 0,45μ e Membrana Tubular de PES de 0,3μ	45
4.13. Pectina	47
5. CONCLUSÕES	50

ÍNDICE DO CAPÍTULO II

PROCESSOS COM MEMBRANAS NA CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE ABACAXI (*Ananas comosus* L. MERRIL) VARIEDADE PÉROLA

1. INTRODUÇÃO	52
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	53
2.1. Processos com Membranas de UF e MF	53
2.1.1. Tipos de Membranas	57
2.1.1.1. Membranas de Acetato de Celulose (AC)	58
2.1.1.2. Membranas de Polissulfona (PS)	58
2.1.1.3. Membranas de Polietersulfona (PES)	59
2.1.1.4. Membranas de Cerâmica (C)	59
2.1.1.5. Membranas de Fluoreto de Polivinilideno (PVdF)	60
2.1.1.6. Membranas Auto-Formadas – <i>Self-forming Dynamic Membranes</i>	60
2.2. Tipos de Módulos	61
2.2.1. Módulo Quadro e Placas	61
2.2.2. Módulo Espiral	62
2.2.3. Módulo Tubular	62
2.2.4. Módulo para Membranas de Fibra Oca	63
2.2.5. Módulo Tubular com Membrana de Cerâmica	63
2.3. Processos com Membranas Associados à Aplicação Prévia de Enzimas	64
2.3.1. Polarização de Concentração e <i>Fouling</i> x Hidrólise Enzimática	65
3. MATERIAL E MÉTODOS	81
3.1. Material	81
3.2. Equipamentos	81
3.2.1. Sistema Quadro e Placas (QP) – DSS	82
3.2.1.1. Higienização do Sistema e das Membranas	82
3.2.1.2. Permeabilidade Hidráulica	82
3.2.2. Sistema Protosep - IV - KOCH	83
3.2.2.1. Higienização do Sistema e das Membranas	83
3.2.2.2. Permeabilidade Hidráulica	83
3.3. Processos de Clarificação nos Sistemas DSS e KOCH	83
3.3.1. Parâmetros Operacionais dos Processos nos Sistemas DSS e KOCH	84
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1. Permeabilidade Hidráulica das Membranas	85
4.1.1. Permeabilidade Hidráulica – Membranas de 50 e 100KDa (PS)	85
4.1.2. Permeabilidade Hidráulica – Membranas de 0,1 μ (PS)	86
4.1.3. Permeabilidade Hidráulica – Membranas de 0,45 μ (PS)	87
4.1.4. Permeabilidade Hidráulica – Membrana de 0,3 μ (PES).	88
4.1.5. Permeabilidade Hidráulica – Membrana de 30-80KDa (PVdF)	89

4.2. Fluxos de Suco Permeado nos Processos com Membranas	90
4.2.1. Membranas de 50KDa – (PS)	90
4.2.1.1. Processo a 6,0Bar	90
4.2.1.2. Processo a 7,5Bar	91
4.2.2. Membranas de 100KDa – (PS)	93
4.2.2.1. Processo a 6,0Bar	93
4.2.2.2. Processo a 7,5Bar	93
4.2.3. Membranas de 0,1 μ - (PS)	96
4.2.3.1. Processo a 3,5Bar	96
4.2.3.2. Processo a 4,5Bar	97
4.2.3.3. Processo a 5,5Bar	98
4.2.4. Membranas de 0,45 μ - (PS)	99
4.2.4.1. Processo a 3,0Bar	99
4.2.4.2. Processo a 4,0Bar	100
4.2.5. Membrana de 0,3 μ - (PES)	101
4.2.5.1. Processo a 1,5Bar	101
4.2.5.2. Processo a 3,0Bar	102
4.2.6. Membrana de 30-80KDa.....	104
4.2.6.1. Processo a 1,5Bar	104
5. CONCLUSÕES	107

ÍNDICE DO CAPÍTULO III

SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS EM SUCOS DE ABACAXI EXTRAÍDOS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (MEFS)

1. INTRODUÇÃO	108
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	109
2.1. Formação de Substâncias Voláteis nos Vegetais	109
2.2. Perdas de Voláteis no Processamento	110
2.3. Voláteis em Sucos de Abacaxi	115
2.4. Técnicas de Extração e Isolamento de Voláteis em Matérias-Primas e Produtos de Origem Vegetal	119
2.4.1. Microextração em Fase Sólida (MEFS)	121
3. MATERIAL E MÉTODOS	127
3.1. Material	127
3.2. Método para Extração dos Voláteis	128
3.2.1. MEFS dos Voláteis das Amostras	128
3.2.2. <i>Headspace</i> Dinâmico e Desorção Térmica Automática (DTA).....	128
3.3. Análise dos Voláteis dos Sucos por CGAR/EM dos Voláteis dos Sucos.....	129
3.3.1. Equipamentos	129
3.3.2. Condições da CG/EM para Análise dos Voláteis	130
3.3.3. Identificação dos Voláteis dos Sucos	130
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	132
4.1. Voláteis do Suco Integral e dos Sucos Hidrolisados	132
4.1.1. Voláteis do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado	132
4.1.2. Voláteis do Suco de Abacaxi Integral Não Pasteurizado (HS/DTA/CG)	134
4.1.3. Voláteis do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado e Hidrolisado	134
4.2. Voláteis dos Sucos de Abacaxi Permeados nos Sistemas de UF e MF	142
4.2.1. Voláteis dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,1 μ	142
4.2.2. Voláteis dos Sucos Permeados em Membrana de PES de 0,3 μ	143
4.2.3. Voláteis dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,45 μ	145
4.2.4. Voláteis dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 50KDa	146
4.2.5. Voláteis dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 100KDa	146
4.2.6. Voláteis do Suco Permeado em Membrana de PVdF de 30-80KDa	148
4.3. Limitações da MEFS para Substâncias Voláteis do Suco de Abacaxi.....	152
5. CONCLUSÕES	162

ÍNDICE DO CAPÍTULO IV

AVALIAÇÃO SENSORIAL DE SUCOS DE FRUTAS

1. INTRODUÇÃO	164
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	164
2.1. Mapa Interno da Preferência	164
2.2. Testes Sensoriais Aplicados a Sucos de Frutas	169
3. MATERIAL E MÉTODOS	170
3.1. Material	170
3.2. Análise Sensorial	171
3.2.1. Teste Preliminar	171
3.2.2. Mapa Interno da Preferência	171
3.2.3. Diluição e Doçura	172
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	173
4.1. Avaliação Sensorial	173
4.1.1. Teste Preliminar	173
4.1.2. Mapa Interno da Preferência	173
4.1.3. Teste de Preferência	178
4.1.3.1. Avaliação do Grau de Doçura e de Diluição	180
5. CONCLUSÕES	182

ÍNDICE DO CAPÍTULO V

ESTERILIDADE COMERCIAL DE SUCOS DE FRUTAS EM PERMEADOS EM SISTEMAS DE MF E UF

1. INTRODUÇÃO	184
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	185
2.1. Microrganismos em Sucos de Frutas	185
2.1.1. Alterações por Bactérias	187
2.1.2. Alterações por Fungos.....	187
2.1.3. Alterações por Leveduras.....	188
2.2. Processos com Membranas na Obtenção de Esterilidade Comercial	190
3. MATERIAL E MÉTODOS	191
3.1. Material	191
3.2. Sistemas de Membranas na Esterilização Comercial de Sucos	191
3.3. Coleta de Amostras de Suco de Abacaxi	192
3.3.1. Qualidade Microbiológica dos Sucos de Abacaxi Integral Pasteurizado, Hidrolisado e dos Permeados.....	192
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	193
4.1. Avaliação da Qualidade Microbiológica dos Sucos	193
4.1.1. Padrões para a Avaliação da Qualidade Microbiológica de Sucos de Abacaxi.....	193
4.1.2. Avaliação Microbiológica dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,14.....	193
4.1.3. Avaliação Microbiológica dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,454....	195
4.1.4. Avaliação Microbiológica dos Sucos Permeados em Membranas de PES de 0,34 ...	196
4.1.5. Avaliação Microbiológica dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 50KDa .	197
4.1.6. Avaliação Microbiológica dos Sucos Permeados em Membranas de PVdF de 30-80KDa	198
4.1.7. Avaliação Microbiológica dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 100KDa	199
5. CONCLUSÕES	201
6. CONCLUSÕES GERAIS	202
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	203
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	204

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Composição Média de Suco de Abacaxi	7
Tabela 2. Composição de Suco de Abacaxi de Diferentes Partes do Fruto	9
Tabela 3. Parâmetros de Qualidade de Sucos e Néctares de Abacaxi	10
Tabela 4. Composição de Suco de Abacaxi	11
Tabela 5. Composição de Suco de Abacaxi Extraído da Polpa, Casca e de Suco Comerciais	12
Tabela 6. Concentração de ULTRAZYM 100G x Tempo de Incubação a 40°C	15
Tabela 7. Composição do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado	20
Tabela 8. Viscosidade Aparente a 30°C do Suco de Abacaxi Pasteurizado após Hidrólise Enzimática com ULTRAZYM 100G	21
Tabela 9. Viscosidade Aparente a 30°C do Suco de Abacaxi Pasteurizado após Hidrólise Enzimática com ULTRAZYM 100G + CELUCLAST	22
Tabela 10. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 50KDa	25
Tabela 11. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 100KDa.....	26
Tabela 12. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PVdF de 30-80KDa	26
Tabela 13. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,1μ	28
Tabela 14. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PES de 0,3μ	29
Tabela 15. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,45μ	29
Tabela 16. Cor Instrumental de Sucos de Abacaxi, em relação à Placa de Branca, do Suco Hidrolisado e dos Permeados	33
Tabela 17. Valores Médios da Diferença da Cor Instrumental de Sucos de Abacaxi, em Relação à Placa Branca, entre Alimentação e Permeados	36
Tabela 18. Glicose, Sacarose e Frutose no Suco Integral Pasteurizado Hidrolisado ...	40
Tabela 19. Pectina nos Sucos Permeados e Retentados em Membranas de 30-80, 50 e 100KDa e 0,1, 0,3 e 0,45μ	49
CAPÍTULO II	
Tabela 20. Parâmetros dos Processos com Membranas de Ultrafiltração e Microfiltração	84

CAPÍTULO III

Tabela 21. Substâncias Voláteis do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado	136
Tabela 22. Substâncias Voláteis do Suco de Abacaxi Hidrolisado	140
Tabela 23. Voláteis do Suco de Abacaxi Permeado em Membranas de PS de 0,1μ.....	143
Tabela 24. Voláteis do Suco de Abacaxi Permeado em Membranas de PES de 0,3μ...	144
Tabela 25. Voláteis do Suco de Abacaxi Permeado em Membranas de PS de 0,45μ....	145
Tabela 26. Voláteis do Suco de Abacaxi Permeado em Membranas de PS de 50KDa	147

Tabela 27. Voláteis do Suco de Abacaxi Permeado em Membranas de PS de 100KDa	147
Tabela 28. Voláteis do Suco de Abacaxi Permeado em Membranas de PVdF de 30-80KDa	148
CAPÍTULO IV	
Tabela 29. Amostras dos Sucos de Abacaxi (Controle e Permeados)	170
Tabela 30. Médias do Teste de Preferência dos Sucos de Abacaxi Controle e dos Sucos Permeados	179
Tabela 31. Médias do Teste de Preferência com os Sucos de Abacaxi Permeados	180
Tabela 32. Médias do Teste de Relativo ao Ideal quanto à Doçura e Diluição dos Sucos de Abacaxi Controle e dos Permeados.....	181
CAPÍTULO V	
Tabela 33. Limites Máximos de Microrganismos em Sucos de Frutas	193
Tabela 34. Qualidade Microbiológica dos Sucos Integral Pasteurizado, Alimentação (Hidrolisado) e dos Permeados em Membranas de PS de 0,1μ	195
Tabela 35. Qualidade Microbiológica dos Permeados em Membranas de PS de 0,45μ	196
Tabela 36. Qualidade Microbiológica dos Permeados em Membranas de PES de 0,3μ	197
Tabela 37. Qualidade Microbiológica dos Permeados em Membranas de PS de 50KDa	198
Tabela 38. Qualidade Microbiológica dos Permeados em Membranas de PS de 30-80KDa	199
Tabela 39. Qualidade Microbiológica dos Permeados em Membranas de PS de 100KDa	200

ÍNDICE DE QUADROS

CAPÍTULO III

Quadro 1. Teor de Substâncias Voláteis Presentes no Abacaxi 118

Quadro 2. Substâncias Voláteis Identificadas no Suco de Abacaxi 119

Quadro 3. Métodos de Extração de Voláteis 120

Quadro 4. Número de Substâncias Voláteis Identificadas nos Sucos Permeados 149

CAPÍTULO IV

Quadro 5. Modelo da Ficha de Avaliação dos Sucos de Abacaxi 172

ÍNDICE DE GRÁFICOS

CAPÍTULO I

Gráfico 1. Viscosidade Aparente dos Sucos de Abacaxi Hidrolisados com ULTRAZYM 100G.....	21
Gráfico 2. Viscosidade Aparente dos Sucos Hidrolisados com ULTRAZYM 100G + CELUCLAST	23
Gráfico 3. Tamanho das Partículas do Suco Hidrolisado	24
Gráfico 4. Turbidez dos Sucos de Abacaxi Pasteurizado e Hidrolisado	31
Gráfico 5. Luminosidade dos Sucos de Abacaxi Pasteurizado e Hidrolisado	31
Gráfico 6. Luminosidade dos Sucos de Abacaxi Permeados	32
Gráfico 7. Turbidez dos Sucos de Abacaxi Permeados	34
Gráfico 8. Ácido Ascórbico nos Sucos de Abacaxi Integral, Pasteurizado e Hidrolisado	38
Gráfico 9. Ácido Ascórbico nos Sucos Permeados	39
Gráfico 10. Teor de Taninos nos Sucos de Abacaxi Pasteurizado, Hidrolisado e Permeados	40
Gráfico 11. Glicose, Sacarose e Frutose nos Sucos Hidrolisados e Permeados	42
Gráfico 12. Viscosidade Aparente nos Sucos de Abacaxi Permeados em Membranas de 50 e 100KDa	44
Gráfico 13. Viscosidade Aparente nos Sucos de Abacaxi Permeados em Membranas de 0,1 μ	46
Gráfico 14. Viscosidade Aparente nos Sucos de Abacaxi Permeados em Membranas de 0,45 μ	47
Gráfico 15. Viscosidade Aparente nos Sucos de Abacaxi Permeados em Membranas de 0,3 μ	48
Gráfico 16. Pectina nos Sucos de Abacaxi Permeados.....	49

CAPÍTULO II

Gráfico 17. Permeabilidade Hidráulica das Membranas de PS de 50 e 100KDa	86
Gráfico 18. Permeabilidade Hidráulica das Membranas de PS de 0,1 μ	87
Gráfico 19. Permeabilidade Hidráulica das Membranas de PS de 0,45 μ	88
Gráfico 20. Permeabilidade Hidráulica da Membrana de PES de 0,3 μ	89
Gráfico 21. Permeabilidade Hidráulica da Membrana de PVdF de 30-80KDa	90
Gráfico 22. Fluxo do Processo em Membranas de 50KDa a 6,0Bar	92
Gráfico 23. Fluxo do Processo em Membranas de 50KDa a 7,5Bar	93
Gráfico 24. Fluxo do Processo em Membranas de 100KDa a 6,0Bar	94
Gráfico 25. Fluxo do Processo em Membranas de 100KDa a 7,5Bar	94
Gráfico 26. Fluxo do Processo em Membranas de 0,1 μ a 3,5Bar	97

CAPÍTULO 11 – Continuação

Gráfico 27. Fluxo do Processo em Membranas de 0,1μ a 4,5Bar	98
Gráfico 28. Fluxo do Processo em Membranas de 0,1μ a 5,5Bar	99
Gráfico 29. Fluxo do Processo em Membranas de 0,45μ a 3,0Bar	100
Gráfico 30. Fluxo do Processo em Membranas de 0,45μ a 4,0Bar	101
Gráfico 31. Fluxo do Processo em Membranas de 0,3μ a 1,5Bar	102
Gráfico 32. Fluxo do Processo em Membranas de 0,3μ a 3,0Bar	103
Gráfico 33. Fluxo do Processo em Membranas de 30-80KDa a 1,5Bar	105

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. Processamento do Suco de Abacaxi Integral	14
---	----

CAPÍTULO III

Figura 2. CIT do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado	133
--	-----

Figura 3. CIT do Suco de Abacaxi Hidrolisado	137
--	-----

Figura 4. Espectro de Massa do Ácido Acético	138
--	-----

Figura 5. Fragmentação do Ácido Acético	138
---	-----

Figura 6. Espectro de Massa da 3-metil, 2,5-furanodiona.....	153
--	-----

Figura 7. CIT dos Sucos Permeados em Membranas de 0,1 μ (PTM=3,5; 4,5 e 5,5Bar)	154
---	-----

Figura 8. CIT dos Sucos Permeados em Membranas de 0,3 μ (PTM=1,5 e 3,0Bar) ...	155
--	-----

Figura 9. CIT dos Sucos Permeados em Membranas de 0,45 μ (PTM=3,0 e 4,0Bar) .	156
---	-----

Figura 10. CIT dos Sucos Permeados em Membranas de 50KDa (PTM=6,0 e 7,5Bar)	157
---	-----

Figura 11. CIT dos Sucos Permeados em Membranas de 100KDa (PTM=6,0 e 7,5Bar)	158
--	-----

Figura 12. Fragmentação da 2,3 dihidro-3,5dihidroxi-6 metil-4-piranona	159
--	-----

Figura 13. Espectro de Massa da 2,3 dihidro-3,5-dihidroxi-6 metil-4-piranona	160
--	-----

Figura 14. CIT do Suco Permeado em Membrana de 30-80KDa.....	161
--	-----

CAPÍTULO IV

Figura 15. Mapa Interno da preferência Mostrando a Avaliação dos Consumidores que Participaram do Estudo com 13 Amostras	174
--	-----

Figura 16. Mapa Interno da Preferência Mostrando a Posição das 13 Amostras de Suco de Abacaxi	174
---	-----

Figura 17. Mapa Interno da preferência Mostrando a Avaliação dos Consumidores que Participaram do Estudo com 12 Amostras	177
--	-----

Figura 18. Mapa Interno da Preferência Mostrando a Posição das 12 Amostras de Suco de Abacaxi	177
---	-----

INTRODUÇÃO GERAL

Processos alternativos ao tratamento térmico, na preservação de alimentos, têm sido tema para inúmeros projetos de pesquisa e desenvolvimento no exterior e no Brasil. Cada vez mais, se busca essa preservação, sem que ocorram perdas de nutrientes e outros constituintes, tais como aqueles responsáveis pelo aroma e sabor. A utilização de sistemas com membranas microporosas de ultrafiltração e microfiltração na obtenção de produtos límpidos vem sendo amplamente pesquisada desde os anos 70 e pode, em alguns casos, vir a ser aplicada a sucos de frutas, entre outros produtos, com sucesso. Além da preservação de nutrientes, podem promover a esterilidade comercial a frio. Limitações a esses processos, como a compactação de sólidos sobre a superfície das membranas, não podem ser negligenciadas, uma vez que reduzem o fluxo do fluido permeado inviabilizando sua utilização. Como alternativa, sugere-se a hidrólise enzimática prévia, a fim de que esta compactação ocorra após um tempo maior de processo. Dependendo do fluido em questão, pode não ser efetiva visto que, em alguns casos, a diminuição do tamanho das partículas promovido pela hidrólise pode proporcionar o entupimento dos poros das membranas. No que diz respeito a substâncias voláteis, a preservação daquelas responsáveis pelo aroma é preocupação de todos, uma vez que o alimento deve apresentar odor e sabor característicos. Os vários métodos de extração de substâncias voláteis de um alimento, normalmente envolvem uma série de etapas que levam a um tempo de análise excessivamente longo. A microextração em fase sólida (MEFS) é um método alternativo e novo de extração onde sua execução pode torná-la uma análise rápida de rotina, em laboratório. A MEFS baseia-se na adsorção dessas substâncias em microfibras poliméricas que, em contato direto com o

alimento ou por *headspace*, e desorção direta no cromatógrafo a gás, tem se mostrado eficiente. A presente tese de doutorado é parte de projeto de pesquisa desenvolvido na UFRJ (1998) sobre clarificação de suco de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill) da variedade Pérola, e teve como objetivos: 1) avaliar o tipo de membrana e a abertura de poro que promoveriam melhores fluxos de suco de abacaxi hidrolisado permeado; 2) determinar a composição físico-química dos sucos de abacaxi hidrolisado e permeados; 3) avaliar a extração das substâncias voláteis por microextração em fase sólida em microfibras de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno e sua preservação nos sucos de abacaxi permeados; 4) avaliar através do Mapa da Preferência, a aceitação e a preferência dos permeados obtidos e, 5) verificar a esterilidade dos sucos permeados nas diferentes membranas utilizadas. Dessa forma, julgou-se necessária a divisão da presente tese em capítulos, a fim de melhor compartimentar as diferentes avaliações no suco de abacaxi.

CAPÍTULO I

COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SUCOS DE ABACAXI PERMEADOS EM MEMBRANAS DE MF E UF

1. INTRODUÇÃO

A composição físico-química de sucos permeados (clarificados) em sistemas de filtração tangencial, sejam eles provenientes de microfiltração (MF) ou de ultrafiltração (UF), pode ser alterada, uma vez que, de acordo com o tamanho do poro da membrana (seletividade) a ser utilizada e a pressão de transmembrana (PTM) aplicada, poderá haver retenção de compostos orgânicos e inorgânicos de maior peso molecular tanto à nível de superfície de membrana quanto para o suco que recircula (retentado).

No capítulo II, vários autores citam a presença de algumas macromoléculas, sendo que dentre elas encontram-se as responsáveis pela turbidez (pectina) e adstringência de sucos, características estas, às vezes, indesejáveis e outras não.

No caso dos sucos clarificados por sistemas de membranas pode ocorrer uma redução no teor de sólidos solúveis (açúcares em geral), efeito este indesejável, ou a remoção de compostos, como a pectina e taninos (desejável).

O presente capítulo teve como objetivos realizar uma pequena abordagem quanto às variedades mais cultivadas, a produção, exportação e importação do fruto in natura e do suco de abacaxi, bem como avaliar a composição físico-química dos sucos de abacaxi integral pasteurizado, hidrolisado e dos permeados nos sistemas de membranas Quadro e Placas - DSS

de polissulfona (PS) de configuração plana circular e no Tubular - KOCH com membranas de polietersulfona (PES) e de fluoreto de polivinilideno (PVdF).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O Abacaxi e o Suco de Abacaxi

Dentre os frutos tropicais consumidos “in natura”, o abacaxi encontra-se entre os preferidos, uma vez que apresenta estrutura polposa, succulenta e de sabor ácido adocicado (HULME, 1971).

Seu consumo in natura é apreciável, porém, o suco dele obtido, na forma integral ou concentrada, apresenta características inigualáveis de sabor e aroma, sendo uma alternativa para o período de entressafra.

A manutenção de suas características sensoriais e nutricionais deve ser preservada. Portanto, processos tecnológicos adequados devem ser aplicados para a minimização dessas eventuais perdas.

2.1.1. Abacaxi – Produção, Exportação e Importação

O abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill) tem sua produção concentrada em 3 países: Tailândia, Brasil e Filipinas correspondendo a cerca de 40% da produção global (FAO, 1998). Os países produtores porém, não figuram entre os 10 principais exportadores mundiais do fruto, o que leva a considerar que praticamente toda a produção é absorvida pelo mercado interno através do consumo in natura ou na forma industrializada. A Costa Rica, Costa do Marfim, França, Bélgica e Luxemburgo, Filipinas, Holanda e Honduras são considerados seus maiores exportadores (AMARAL, 2000 in: Abacaxi – EMBRAPA).

As cultivares mais disseminadas para cultivo, a nível mundial, são *Smooth Cayenne*, *Singapore Spanish*, *Queen*, *Red Spanish*, *Pérola* e *Perolera*, enquanto que, no Brasil o cultivo se limita a *Smooth Cayenne* e *Pérola*, provenientes dos Estados de Minas Gerais (*Smooth Cayenne*), Espírito Santo e Rio de Janeiro (*Pérola*). A cultivar *Pérola* proveniente dos estados do Nordeste apresenta peso entre 1500 a 1800g sendo mais doce que a *Smooth*, prestando-se melhor à industrialização na forma de sucos e conservas.

Segundo o IBGE (2000), em 1997/98, o Brasil exportou cerca de US\$ 4.000.000 em frutos de abacaxi. Foram produzidos, no Estado do Rio de Janeiro, 26.353.000 frutos sendo que, deste total, 20 250.000 provenientes de São Francisco de Itabapoana, 3.030.000 de Campos de Goitacazes e 2.160.000 de São João da Barra.

As exportações brasileiras de suco de abacaxi integral realizadas nos períodos de janeiro/maio de 1997 foram de 281,8 toneladas (US\$ 375,4 mil), tendo sido este valor duplicado no mesmo período do ano de 1998, onde foram exportadas 576 toneladas (US\$ 682,3 mil). Essas quantidades exportadas são preocupantes, quando se comparam com as exportações do ano de 1996, que atingiram 1578,2 toneladas (US\$ 224,3 mil) (HORTINEWS, 1998). O que pode explicar esta redução na exportação de suco de abacaxi é a compra do suco de países africanos pelos países da Comunidade Européia.

As importações, por sua vez, aumentaram de 546,1 toneladas (US\$ 378,8 mil) no ano de 1997, enquanto que somente no período de janeiro/maio de 1998, já atingiram 457,7 toneladas (US\$ 269,7 mil) (HORTINEWS, 1998), podendo-se observar que a oferta de suco de abacaxi não acompanhou sua demanda. As indústrias de suco de abacaxi têm apresentado como principal motivo para a redução da produção, a seca nos estados do nordeste do país em virtude do fenômeno *El Niño*.

2.1.2. Composição Físico-Química do Abacaxi e do Suco de Abacaxi

A composição química dos sucos de frutas, de uma forma geral, é rica em açúcares como valor energético, vitaminas (A, B e C) responsáveis pelos processos metabólicos do organismo humano e sais minerais (Na, K, Mg e Ca) na manutenção do equilíbrio, condicionando à atividade das células nervosas e interagindo sobre a transmissão dos impulsos entre as células (Anônimo, 1994).

O suco proveniente do abacaxi (*Ananas comosus*, L. Merrill) é muito apreciado pelo seu sabor exótico, porém ainda é resultante do resíduo da industrialização da fruta, não sendo produzido em quantidades apreciáveis. Na Europa, o suco de abacaxi e seu néctar são comercializados pela reconstituição de sucos concentrados (100%) e os néctares contém pelo menos 40% de suco.

O teor de açúcares, em sacarose, varia de 5,9 a 12,0% o que corresponde a cerca de 66,0% dos sólidos totais. A glicose e a frutose variam de 1,0 a 3,2% e 0,6 a 2,3%, respectivamente. O conteúdo de vitamina C é bastante reduzido (cerca de 17mg/100g de fruto), sendo o mineral mais abundante o potássio (K), igual a 141mg/100g.

A composição físico-química do suco de abacaxi fresco, bem como outros produtos do abacaxi (néctares e polpas) tem sido pesquisada por alguns autores, como por exemplo KRUEGER *et al.* (1992), que sugeriram a adoção dos valores obtidos no estudo por eles realizado, como parâmetros para a avaliação da adição de adulterantes nos produtos comerciais, conforme Tabela 1. Pode-se observar que existe uma grande variação no teor de seus componentes, fato este devido ao estágio de maturação, variedade, parte do fruto onde o suco foi extraído, entre outros.

GHERARDI *et al.* (1994) estudaram o comportamento da pectinametilesterase presente no miolo central, polpa mais externa e na casca do abacaxi da variedade *Smooth Cayenne* a

temperaturas de 80 e 92°C, a fim de verificar a possibilidade de adicionar pectina para estabilizar sucos de abacaxi, mantendo-os turvos, avaliando também sua composição físico-química. Os resultados demonstraram diferenças significativas quanto aos teores de pectina, açúcares, ácidos orgânicos, aminoácidos minerais, nitritos e nitratos e atividade pectinaestearase.

Tabela 1. Composição Média de Suco de Abacaxi

Constituintes	Teor
Sólidos solúveis (g/100g)	11,2 - 16,2
Acidez (ácido cítrico) (g/100mL)	12,3 - 15,00*
Frutose (g/100mL)	0,46 - 1,21
Glicose (g/100mL)	0,67 - 1,14*
Sacarose (g/100mL)	1,72 - 4,75
Ácido cítrico (g/100mL)	1,86 - 2,36*
Ácido málico (g/100mL)	1,21 - 4,52
Ácido isocítrico (mg/litro)	2,32 - 2,47*
Potássio (mg/litro)	2,47 - 9,73
Formol (mEq/100mL)	6,14 - 8,97*
Prolina (mg/litro)	0,439 - 1,151
Pectina (mg/litro)	5,94 - 10,54*
	0,073 - 0,391
	0,154 - 0,205*
	80 - 265
	154 - 190*
	830 - 1410
	750 - 1025*
	0,74 - 1,69
	11 - 44
	254 - 283*

Fonte: KRUEGER *et al.* (1992); GHERARDI *et al.* (1994)

* *Smooth Cayenne*

O suco de abacaxi é definido, pela legislação brasileira, como uma bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível do abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill.), através de processo tecnológico adequado (MAA, 2000). Segundo os padrões de identidade e qualidade (PIC) estabelecidos pelo Regulamento Técnico para suco de abacaxi, deverá conter teor mínimo de sólidos solúveis (°Brix a 20°C) de 11,00 e acidez total (em ácido cítrico/g/100g) de 0,30 e, o teor máximo de açúcares totais (g/100g) de 15,00.

AKYNYELE *et al.* (1990) avaliaram a composição química de suco de abacaxi e de laranja pasteurizados enlatados, após o processo de pasteurização a 99°C/17 minutos e subsequente estocagem às condições ambientais, por um período de 3 meses, quanto ao teor de ácido ascórbico, pH, acidez total, açúcares, sólidos totais, cinzas e conteúdo de magnésio, cálcio, sódio e potássio. Houve uma redução significativa de ácido ascórbico entre o suco de abacaxi não pasteurizado e após o processo de 16,9 para 1mg/100g de amostra. Após 3 meses de estocagem este valor foi reduzido a zero, o que comprovou que a oxidação do ácido ascórbico foi devida, principalmente, à temperatura do processo. A fim de minimizar estas perdas, a temperatura do processo térmico deve ser reduzida ao máximo, uma vez que o suco de abacaxi não possui teores elevados de ácido ascórbico. O pH e a acidez variaram mais efetivamente após o tratamento térmico do que durante o período de estocagem à temperatura ambiente. A acidez titulável diminuiu, porém, o pH manteve-se constante (4,1) após estocagem por 3 meses. O teor de sólidos totais apresentou valores menores após o processo de pasteurização (16,4mg/100mL) e a estocagem (13,8mg/100mL). Os teores de glicose aumentaram de 11,3 para 22,4 mg/100mL enquanto que os de frutose diminuíram de 24,9 para 20,9 mg/100mL e, a sacarose aumentou de 8,29 para 16,8mg/100mL.

WALLRAUCH (1992) avaliou os efeitos dos processos na composição de sucos de abacaxi obtidos em laboratório por prensagem do abacaxi (52 amostras) e das camadas mais externas do fruto quanto aos ácidos orgânicos, açúcares, minerais, hespiridina, naringina, substâncias pécticas e carotenóides comparando-os com amostras de sucos de abacaxi comercial obtidos da extração de suco do coração entre outros. Concluiu que o suco obtido a casca era rico em potássio, cloreto e fosfato e que a razão glicose/frutose foi de 1,00. O suco obtido em laboratório (prensagem) apresentou os maiores teores de sacarose, frutose, ácidos

orgânicos e magnésio, enquanto que o suco obtido do miolo central possuía o mais elevado teor de glicose e nitrato.

PILANDO *et al.* (1992) determinaram a composição de sucos concentrados de diferentes frutas, dentre elas o abacaxi, visando a fim de avaliar da qualidade e autenticidade de sucos. MONTANA *et al.* (1994) também analisaram vários produtos provenientes do abacaxi (suco fresco e concentrado e amostras de suco comercial e néctares) embalados em tetrapack, garrafas e latas. Foram avaliados em relação aos ácidos orgânicos, dentre eles oxálico, L-málico, cítrico, succínico e quínico, e pH através da utilização de cromatografia de alta eficiência (CLAE), concluindo que a razão entre ácido cítrico/L-málico é 2,0 sugerindo que os mesmos podem ser utilizados como índices de autenticidade e qualidade de produtos de abacaxi.

WILL (1994 e 1995) analisou as substâncias responsáveis pela estabilidade da turbidez do suco de abacaxi, tais como colóides e substâncias pécticas, encontrando na fração coloidal do mesmo, após tratamento prévio por centrifugação e lavagem com álcool etílico (Tabela 2). A presença de β 1-4 galactomananas e arabinogalactanas do tipo II foi detectada. Ao mesmo tempo confirmou que existiu grande variação na composição dos sucos de abacaxi, fato este que limitaria a detecção de agentes espessantes adicionados a sucos naturais.

Tabela 2 - Composição do Suco de Abacaxi de Diferentes Partes do Fruto

Composto	Teor g/100g
Proteínas	5.5 – 28,4
Polissacarídeos	22,9 - 61.7
Arabinose	11,3 - “)7.2
Xilose	3.0 – 19.2
Manose	7.5 – 42,4
Galactose	10.6 - 31.9
Glicose	2.4 – 16,0
Ácido galacturônico	7.5 – 42.4
ácido glicurônico	0.7 – 22.4

Fonte: WILL (1994/1995)

Alguns autores tem proposto métodos analíticos e estatísticos para caracterizar sucos e néctares de abacaxi, comparando-os com o suco natural da fruta. Recentemente, CÁMARA *et al.* (1994 e 1995) publicaram trabalho onde se propunham a reduzir o número de parâmetros em termos de composição e descobrir um índice específico de qualidade. Para tal realizaram 11 determinações físico-químicas: Brix; polpa; pH; acidez titulável; ácidos orgânicos; açúcares livres (glicose, frutose e sacarose); vitamina C; índice de formol; cinzas; minerais e substâncias pécicas, no suco fresco, sucos e néctares comerciais. Os resultados obtidos comprovaram que os teores de ácidos orgânicos, açúcares, potássio e o índice de formol são as determinações mais úteis no controle de qualidade de sucos e néctares de abacaxi. Estes valores podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de Qualidade de Sucus e Néctares de Abacaxi

Determinação	Teor
pH	3,66 ± 0,021
Acidez, ác. cítrico (g/100mL)	0,959 ± 0,078
Ácido málico (g/100mL)	0.461 ± 0,104
Vitamina C (mg/100mL)	84,2 ± 9,695
Índice de formol	12,4 ± 2.616

Fonte: CAMARA *et al.* (1995)

Vários outros autores sugeriram a adoção de limites máximos e mínimos dos parâmetros para sucos de abacaxi. Dentre eles, FUCHS *et al.* (1993) sugeriram os valores apresentados na Tabela 4. Outros autores sugeriram aqueles mostrados na Tabela 5.

Tabela 4. Composição de Suco de Abacaxi

Parâmetros	Valor Guia	Faixa		Valor
cor/aparência	Mín. 3	2	4	3
Aroma	3	3	3	4
Flavour	5	5	10	7
Densidade relativa a 20°C	1,050	1,045	1,070	1,052
Brix	12.36	11,18	17,03	12,84
Tartárico (pH 7)		4	12	6,5
Cítrico (pH 8,1)		4	11	5.8
Dióxido de Enxofre mg/L	Máx. 10			
Ácido tánico g/L	Máx. 0,5			
Ácido cítrico g/L		4	10	5,8
Ácido D-isocítrico g/L	Mín. 0,1	0.080	0.25	0,12
Ratio cítrico/isocítrico	Máx. 60	30	70	54
Ácido málico g/L		1	4,5	2
Glicose g/L		17	40	23
Frutose		16	40	23
Ratio glicose/frutose		0.8	1,25	1,02
Sacarose g/L		25	85	70
% sacarose açúcar total		27	70	58
Cinzas		2.2	4,5	3
Sódio mg/L	Máx. 30			
Potássio mg/L		850	2000	1300
Magnésio mg/L		70	200	130
Cálcio mg/L		50	250	120
Pectina (ác. galacturônico mg/L)		80	500	350

Fonte: FUCHS *et al.*, 1993

Tabela 5. Composição de Suco de Abacaxi Extraído da Polpa, Casca e de Sucos Comerciais

Componentes	Teores
Sacarose (g/100ml):	Polpa
	Casca
	Comercial
Glicose (g/100ml):	Polpa
	Casca
	Comercial
Frutose (g/100ml):	Polpa
	Casca
	Comercial
Relação Glicose/frutose:	Polpa
	Casca
	Comercial
Ácido Titulável (g/100ml):	Polpa
	Casca
	Comercial
Ácido Cítrico (g/100mL):	Polpa
	Casca
	Comercial
Ácido Málico (g/100mL):	Polpa
	Casca
	Comercial
Ácido Isocítrico (mg/100mL):	Polpa
	Casca
	Comercial
Potássio (mg/100mL):	Polpa
	Casca
	Comercial
Sódio (mg/100ml):	Polpa
	Casca
	Comercial
Magnésio (mg/100mL):	Polpa
	Casca
	Comercial
Cálcio (mg/100ml):	Polpa
	Casca
	Comercial
Pectina (mg/100ml):	Polpa
	Casca
	Comercial

Pode-se observar que existe uma preocupação constante, por parte de pesquisadores, na avaliação de sucos de abacaxi comerciais, uma vez que podem ocorrer alterações em sua composição quer seja devido à adição de conservantes como o dióxido de enxofre quer pela adição de água ou pelo processo tecnológico aplicado para sua conservação depreciando, seu valor nutricional.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Obtenção da Matéria - Prima

Foram adquiridas 1,83 toneladas de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill), variedade Pérola, em São Francisco de Paulo – Campos/RJ, doadas pela Coca Cola Research and Development Center/RJ. O processamento para a obtenção do suco de abacaxi pasteurizado foi realizado no CETEC de Alimentos e Bebidas – Vassouras.

3.1.2. Processamento do Suco de Abacaxi

O suco de abacaxi foi obtido procedendo-se à pesagem da matéria-prima; retirada manual da coroa e lavagem, sob imersão em água clorada a 15 ppm por 10 minutos, a fim de remover sujidades. Realizou-se o descascamento manual com facas de aço inoxidável, devidamente higienizadas, e a matéria – prima processada em triturador marca ALFALAVAL. Procedeu-se, imediatamente, ao branqueamento (inativação enzimática) a 85-90°C/2minutos, seguido do despulpamento em despulpadeira ALFALAVAL, em 3 peneiras com malhas de 28,20, 0,149 e 0,059mm. A pasteurização foi realizada a 85°C, com tempo de permanência (retenção) de 2 minutos e subsequente resfriamento a 45°C. O suco obtido foi subdividido e acondicionado em recipientes de PVC com capacidade de 50, 5,0, 1,0 e 0,5 litros e armazenado em câmara de congelamento a -20°C.

3.1.3. Rendimento de Suco de Abacaxi

O rendimento, em termos de suco integral pasteurizado (SAIP), foi calculado pela diferença de peso entre a pesagem dos frutos inteiros com coroa e casca antes do processo e

o peso final de suco obtido. Na Figura 1, podem ser observadas as etapas do processamento para a obtenção do suco de abacaxi pasteurizado.



Figura 1. Processamento do Suco de Abacaxi Integral

3.2. Otimização da Hidrólise Enzimática

A otimização da hidrólise enzimática no suco de abacaxi integral pasteurizado, a fim de se conhecer a concentração ideal da enzima com atividade pectinaestearase e poligalacturonase, ULTRAZYM 100G e melhor tempo de incubação, foi realizada através de 5 ensaios experimentais, em escala de laboratório. O delineamento estatístico fatorial simples 2², em duplicata, foi aplicado, utilizando-se os valores máximos, mínimos e médio dos tempos de incubação e concentração de enzima, a fim de se selecionar a melhor resposta, em termos de redução da viscosidade aparente. A concentração de enzima e o tempo de incubação foram as variáveis independentes e a viscosidade aparente do suco, a variável dependente (Tabela 6).

3.2.1. Ensaios

Amostras de 300ml suco de abacaxi integral pasteurizado foram, inicialmente, aquecidas em banho-maria a 40°C, sendo a seguir adicionadas 100 e 300 ppm da enzima ULTRAZYM 100 G, da NOVONORDISK, nos tempos de 30 e 90 minutos e, 200ppm no tempo de 75 minutos, sob agitação constante e controlada de 100rpm (± 5) em agitador da marca FANEM (Tabela 6). Ao final do tempo de contato de cada ensaio, a enzima foi inativada a 85°C/5-10 minutos. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se a combinação de ULTRAZYM 100G + CELUCLAST (0,5%).

Tabela 6. Concentração de ULTRAZYM 100 G x tempo de incubação a 40°C

Ensaios	1	2	3	4	5
Concentração (ppm)	300	100	300	100	200
Tempo (min)	30	30	90	90	75

3.2.2. Prova do Álcool

A prova do álcool foi utilizada ao final de cada ensaio, a fim de se verificar presença ou ausência de pectina, consistindo em adicionar-se 5 mL de suco a 10 mL de álcool etílico a 96% e 0,5mL ácido clorídrico concentrado. A floculação, após 5 a 10 minutos, indicaria a presença de pectina. As provas foram realizadas em triplicata.

A relação concentração de enzima/tempo de incubação, que promovesse maior redução na viscosidade aparente dos sucos, foi aplicada aos processos com membranas de microfiltração (ME) e ultrafiltração (UF).

3.2.3. Análise do Tamanho das Partículas após Hidrólise Enzimática

A avaliação do tamanho de partículas e sua frequência, foram obtidas após análise pelo método ótico de difração e reflexão com raio laser, no analisador de partículas ANALYSETTE

22, Fritsch GmbH, Malaysia (1993). Este método foi utilizado para se verificar a redução do tamanho das partículas do suco de abacaxi integral pasteurizado após a hidrólise enzimática.

3.4. Hidrólise Enzimática para os Processos de Clarificação

Após os ensaios com a pectinase ULTRAZYM 100G e com ULTRAZYM 100G + CELUCLAST (celulase), o primeiro ensaio foi escolhido por haver reduzido melhor a viscosidade do suco.

A hidrólise enzimática do suco de abacaxi integral pasteurizado foi realizada 48 horas antes de cada processo com membranas, a fim de que fosse descongelado apenas o volume necessário a cada processo, uma vez que os tanques de alimentação dos sistemas de UF e MF, Quadro e Placas (DSS) e Tubular (KOCH) possuem capacidade máxima de 10 e 25 litros, respectivamente.

Utilizou-se um tanque homogeneizador ARMFIELD – MULTI PURPOSE PROCESSING VESSEL - MODELO FT 40, com aquecimento do suco a 40°C, sob agitação e posterior adição de 100ppm de ULTRAZYM 100G pré-dissolvida no suco aquecido por 30 minutos. A seguir o suco foi aquecido a 85°C/5-10 minutos para inativação enzimática, e posteriormente congelado e mantido a -20°C.

Os baldes de 20 litros de aço inoxidável e o tacho para hidrólise foram lavados e higienizados com detergente + Na OH a 20% e água clorada a 200 ppm por 10 minutos e enxaguados com água industrial (3ppm).

3.5. Clarificação do Suco de Abacaxi Hidrolisado

Os processos de clarificação foram realizados nos sistemas de Quadro e Placas da DSS Filtration e no Sistema Tubular da KOCH utilizando-se membranas de microfiltração de 0,1, 0,3 e 0,45µ e de ultrafiltração de 50, 100 e 30-80KDa.

3.6. Análises Físico-Químicas e Instrumentais

3.6.1. pH

Para sua determinação foi utilizado potenciômetro da marca METROHM 632, após calibração com tampão de pH 4, de acordo com a temperatura das amostras (Método A.O.A.C. 945 27).

3.6.2. Brix

A determinação dos sólidos solúveis foi realizada em refratômetro de ABBÉ, com leitura a 20°C.

3.6.3. Sólidos Totais

Realizada com 25g de amostra evaporada parcialmente, em banho-maria e seca em estufa à vácuo a 70°C por 2 horas (Método A.O.A.C. 22.018).

3.6.4. Açúcares: Glicose, Sacarose e Frutose

Foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em cromatógrafo da Marca Shimadzu acoplado a Detetor de Índice de Refração – Marca CG-410 e Integrador – Marca DATA JET TSP ; Bomba Waters M6000; Injetor da Marca Rheodyne (20µL) com loop fixo e Forno – Marca Waters a 90°C. A determinação dos açúcares foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) tendo sido implantado em método específico visando o aumento da sensibilidade e a redução do tempo de análise, a fim de minimizar a toxidez dos solventes orgânicos utilizados como fase móvel (acetonitrila), tornando-a mais econômica.

Foi utilizada coluna de troca iônica Waters Sugar Pak, na forma cálcica, água deionizada ultra pura como fase móvel na vazão de 1mL/min e detetor de índice de refração. A diluição dos açúcares é contrária àquela das colunas de fase reversa (NH₂) sendo a saída dos constituintes na seguinte ordem: sacarose, glicose e frutose. A limitação do método reside

no fato de que os oligossacarídeos não são separados com o mesmo número de unidades de açúcares, como por exemplo maltose, sacarose e lactose.

3.6.5. Acidez

A acidez foi determinada em dosador automático DOSIMAT-MODELO 655 da METROHM. A titulação foi realizada com 1 grama de amostra, utilizando-se NaOH 0,1N padronizado e solução de fenolftaleína como indicador. Os resultados foram expressos em percentagem de ácido cítrico (p/v).

3.6.6. Vitamina C - Ácido Ascórbico

O teor de ácido ascórbico foi determinado pelo Método de *TILLMANS* (1985), que se baseia na redução do corante 2,6 diclorofenol indofenol por uma solução ácida de vitamina C. O método é recomendado para sucos de frutas e para amostras que contenham baixo teor de vitamina C (p/v).

3.6.7. Pectina

O teor de pectina foi determinado pelo método de *BITTER & MUIR* (1962), que se fundamenta na formação de um produto de condensação colorido pela reação da pectina hidrolisada (ácido galacturônico) com o carbazol. A absorbância foi lida a 530nm e previamente foi preparada uma curva padrão de ácido poligalacturônico. Os resultados foram expressos em mg/100mL.

3.6.8. Taninos

Utilizou-se o método espectrofotométrico, com o reagente de *FOLIN-DENIS*, estabelecendo-se previamente uma curva padrão de ácido tânico (0 a 10mL em 100mL de solução) realizando a leitura, em espectrofotômetro MICRONAL, a 760nm (Método A.O.A.C. 952.03). A concentração de taninos foi dada em mg/100mL.

3.6.9. Determinação da Cor Instrumental e Turbidez

As amostras de suco de abacaxi hidrolisado bem como em 26 amostras de suco de abacaxi clarificado nos 2 sistemas de membranas e pressões de transmembrana citados no item 3.3.1.- Capítulo II - pg. 27, foram analisadas quanto à luminosidade e turbidez a partir de 30 mL de amostra. de amostra, em quadruplicata, sobre placa de Petri com 5cm de diâmetro e 2cm de altura. A transmitância foi lida em S&M Colour Computer modelo SM – 4 da marca SUGA, no sistema HUNTER com abertura de 30mm de diâmetro. Os parâmetros de cor medidos em relação à placa de Petri (L=100,04; a = 0,04; b = 0,01) foram: L = luminosidade (0= preto e 100=branco)

a (-80 a zero = verde; de zero a +100= vermelho)

b (-100 a zero = azul; de zero a + 70=amarelo)

ΔE (diferença total da cor = $(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2$)

turbidez

3.6.10. Densidade a 20°C

A densidade foi lida em densímetro eletrônico METLER – Modelo Da-300MC.

3.6.11. Viscosidade Aparente a 30°C

A viscosidade aparente foi determinada no suco de abacaxi integral pasteurizado e nos sucos hidrolisados, em reômetro digital RHEOMAT-30 da marca CONTRAVES, a 30°C, de 0 a 350rpm, em 4 minutos e sistemas de medição com torques (*spindles*) de DIN 45 e MSO.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Rendimento de Suco de Abacaxi

A partir de 1839,6 Kg de abacaxi “in natura”, foram obtidos 611,0 kg de suco integral sendo o rendimento de suco de 33,21% sobre o peso inicial de matéria-prima, especificado a seguir:

Peso bruto de abacaxi in natura = 1839,6 Kg

Peso líquido após descascamento = 1262,3 Kg

Peso de suco de abacaxi integral = 611,0 Kg

4.2. Composição Físico-Química do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado

A Tabela 7, mostra os parâmetros inicialmente avaliados no suco de abacaxi integral pasteurizado.

Tabela 7. Composição do Suco de Abacaxi Integral Pasteurizado

Composição	Suco de Abacaxi Pasteurizado
pH	3,72
Sólidos solúveis	13,5
Vitamina C (mg/100mL)	24,49
Sacarose (g/100ml)	11,27
Glicose (g/100mL)	3,68
Cinzas (g/100mL)	0,27
Sólidos Totais (g/100mL)	13,40
Densidade a 200C	1,0528
Viscosidade aparente a 300C (mPa.s)	9,52
Pectina (mg/100mL)	0,73
Taninos (mg/100mL)	75,88

Médias de 3 repetições

4.3. Testes Preliminares para a Hidrólise Enzimática

Os melhores resultados encontrados nos testes preliminares na hidrólise enzimática com ULTRAZYM100G a 100ppm e 300ppm, tempo de incubação de 30 minutos, do suco de abacaxi integral pasteurizado, forneceram percentuais de redução da viscosidade aparente semelhantes (28,99 e 22,16%, respectivamente), conforme Gráfico 1.

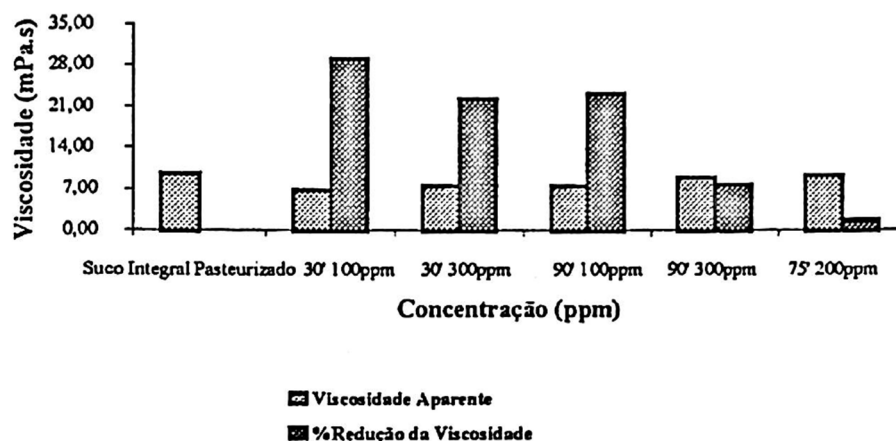


Gráfico 1. Viscosidade Aparente dos Sucos de Abacaxi Hidrolisados com ULTRAZYM 100G

4.3.1. Hidrólise Enzimática I – ULTRAZYM 100G

Na Tabela 8, podem ser observados os valores de viscosidade aparente a 30°C, do suco pasteurizado e nos sucos hidrolisados com 100, 200 e 300ppm de ULTRAZYM 100G, nos tempos de incubação de 30, 75 e 90 minutos, respectivamente, a 45°C.

Tabela 8. Viscosidade Aparente a 30°C do Suco de Abacaxi Pasteurizado e após Hidrólise Enzimática com ULTRAZYM 100G-

Amostra	Viscosidade Aparente	% de Redução da Viscosidade
Suco pasteurizado	9,52	-
30' 100ppm	6,76	27,62
30' 300ppm	7,41	22,16
90' 100ppm	7,32	23,10
90' 300ppm	8,80	7,56
75' 200ppm	9,20	1,5

4.3.2. Hidrólise Enzimática H – ULTRAZYM 100G + CELUCLAST

Na Tabela 9, podem ser observados os valores obtidos para viscosidade aparente nos sucos hidrolisados com ULTRAZYM100G + CELUCLAST, nas mesmas condições de concentração, tempo e temperatura de incubação da hidrólise I somente com ULTRAZYM 100G.

Tabela 9. Viscosidade Aparente a 30°C do Suco de Abacaxi Pasteurizado e após Hidrólise Enzimática com ULTRAZYM 100G+ CELUCLAST

Amostra	Viscosidade Aparente	% de Redução da Viscosidade
Suco pasteurizado	9,52	-
30' 100ppm	7,51	21,11
30'300ppm	8,05	15,33
90' 100ppm	7,69	19,22
90' 300ppm	8,92	6,30
75' 200ppm	9,15	3,88

Na hidrólise enzimática I, apenas com a enzima ULTRAZYM 100G, a 100ppm e tempo de incubação de 30 minutos, reduziu-se a viscosidade inicial do suco de abacaxi integral pasteurizado de 9,52 para 6,76mPas, significando uma redução percentual de 28,99% enquanto que na hidrólise enzimática II com ULTRAZYM 100G + CELUCLAST combinadas, a redução na viscosidade aparente foi de 21,11%.

A minimização da quantidade e tipo de enzima, é fator essencial na economia dos processos na indústria de alimentos, optando-se portanto, em utilizar a enzima ULTRAZYM 100G na hidrólise enzimática dos sucos a serem clarificados, não se justificando um custo adicional, desnecessário, com a combinação de ULTRAZYM 100G + CELUCLAST. Embora maiores percentuais de redução da viscosidade tenham sido observados por CHENCHIN *et al.*, (1984) que obtiveram 75% de redução aumentando as taxas de filtração em suco de abacaxi utilizando pectinase comercial.

SREENATH *et al.*, (1994) verificaram que a utilização de CELUCLAST, combinada à pectinase, não foi bem aceita em painel de provadores de suco de abacaxi. Embora sua utilização tenha sido associada a outra pectinase (PECTINEX), obtiveram aumento do rendimento de extração de polpa e resíduos da industrialização de suco de abacaxi em 81-86%.

SAKHO *et al.*, (1998) não observaram redução na viscosidade quando concentrações maiores que 0,90U/100g, foram utilizadas na liquefação de polpa de manga.

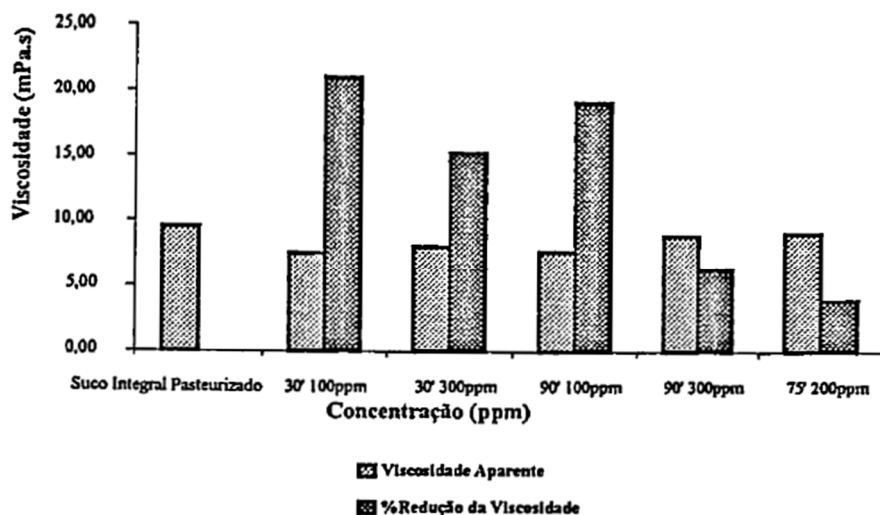


Gráfico 2. Viscosidade Aparente dos Sucos Hidrolisados com ULTRAZYM 100G + CELUCLAST

4.4. Determinação do Tamanho das Partículas dos Sucos de Abacaxi Integral Pasteurizado e do Hidrolisado

A fim de melhor observar a redução na viscosidade após a hidrólise enzimática do suco de abacaxi integral pasteurizado, foi determinado o tamanho das partículas nos sucos de abacaxi integral pasteurizado comparado àquele hidrolisado com ULTRAZYM 100G.

Observou-se uma redução do tamanho das partículas no suco hidrolisado de mais de 50%, conforme o Gráfico 3, comprovando que a mesma foi efetiva.

No suco de abacaxi integral pasteurizado, a frequência do tamanho de partículas variou em ordem crescente de 0,16 a 0,32 μ m, onde aquelas de tamanho entre 0,22 e 0,32 μ m apresentaram maior incidência de partículas de maior tamanho enquanto que, no suco de abacaxi hidrolisado a maior frequência de partículas foi observada na faixa de 0,16 a 0,22 μ m.

Os resultados estatísticos mostraram para o suco de abacaxi pasteurizado um coeficiente de variação (CV) de 6,163% e desvio padrão de 16,227, enquanto que valores de 8,25% e 12,113 foram encontrados para o mesmo produto após hidrólise.

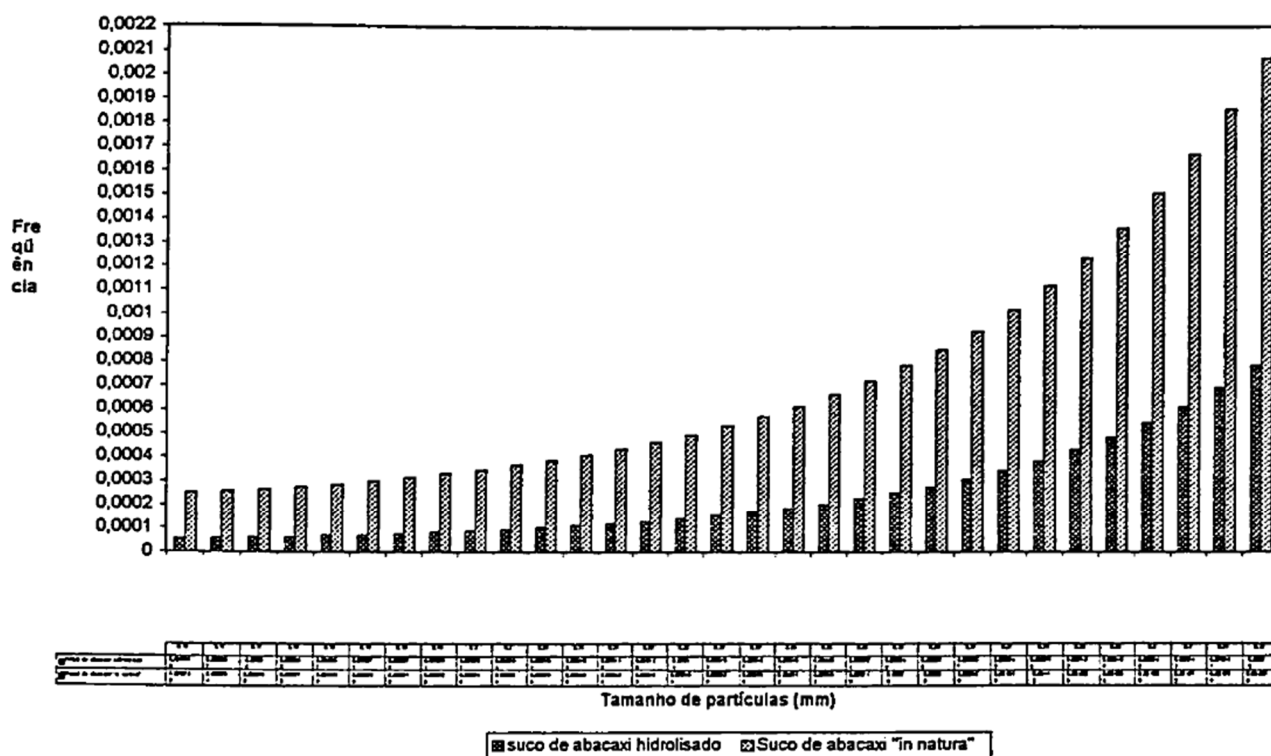


Gráfico 3. Tamanho das Partículas do Suco Hidrolisado

4.5. Composição Físico-Química dos Sucos de Abacaxi Hidrolisado e dos Permeados

A seguir são apresentados os valores obtidos, da composição físico-química, após os processos de UF e de MI com suco de abacaxi integral pasteurizado hidrolisado.

O ideal seria que os sucos permeados mantivessem todos os componentes nutricionais íntegros quando comparados ao suco pasteurizado hidrolisado.

4.6. Sistemas com Membranas de Ultrafiltração (UF)

4.6.1. Brix, pH, Acidez, Sólidos Totais e Densidade a 20°C dos Sucos Permeados em Membranas de UF

Nas Tabelas 10, 11 e 12 podem ser observados os valores obtidos para Brix, pH, acidez, em ácido cítrico, sólidos totais e densidade a 20°C dos sucos permeados no sistema Quadro e

Placas com membranas planas circulares de polissulfona (PS) de 50 e 100KDa e em membrana tubular de fluoreto de polivinilideno (PVdF) de 30-80KDa.

Nos processos com membranas de PS de 50KDa houve redução no Brix de 1,4 (6,0Bar) e 2,2(7,5Bar), não havendo alteração no pH. A acidez, em ácido cítrico%, foi reduzida tanto em relação ao suco de abacaxi hidrolisado da alimentação do sistema quanto aos permeados. Acredita-se que a perda de sólidos solúveis, acidez, sólidos totais e a diminuição da densidade, tenham sido devida a retenção destes na camada de compactação sobre as membranas ou ao *fouling*. WU *et al.* (1990) obteve 2,1% de redução do teor de sólidos solúveis em membrana espiral de PS de 50KDa na clarificação de suco de maçã despectinizado.

Tabela 10. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 50KDa

Amostra	Brix	pH	Acidez (ác. cítrico) mg/100m	Sólidos Totais g/100mL	Densidade
Alimentação	13,6 (±0,2)	3,65 (±0,026)	0,467 (±0,006)	13,961 (±0,546)	1,0594
6,0Bar	12,2 (± 0,55)	3,66 (±0,06)	0,423 (±0,008)	12,883 (±0,480)	1,0503
7.5Bar	11.4 (±0,089)	3,67 (±0,053)	0,392 (±0,003)	11,687 (±0,209)	1,0469

* médias de 3 repetições

Nos processos com membranas de PS de 100KDa, a perda de sólidos solúveis foi de 0,8(6,0Bar) e de 1,3(7,5Bar) também não havendo mudanças no pH. A maior perda, em termos de sólidos solúveis, pode também ser explicada, no processo a 7,5Bar, pela maior PTM aplicada. CHAO *et al.*, (1992) observaram redução de 1°Brix e aumento no teor de ácido cítrico, na clarificação de suco de maçã, com membrana de PS de 100KDa utilizando pressão ainda menos elevada (5,0Bar).

Tabela 11. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 100KDa

Amostra	Brix	pH	Acidez (ác. cítrico) mg/100mL	Sólidos Totais g/100mL	Densidade
Alimentação	13,2 (+0,07)	3,64 (+0,058)	0,453 (+ 0,008)	13,537 (+0,565)	1,0541
6,0Bar	12,4 (+ 0,057)	3,68 (+0,005)	0,397 (+0,002)	12,585 (+0,132)	1,0485
7,5Bar	11,9 (+0,115)	3,71 (+0,002)	0,373 (+0,001)	12,021 (+0,098)	1,0482

* médias de 3 repetições

CHAO *et al.* (1992) observaram perda de sólidos solúveis no permeado de suco de maracujá despectinizado, após a UF (100KDa) sendo reduzido de 13,4 para 12,4°Brix e, 13,5°Brix no retentado. Encontraram um pequeno aumento no teor de ácido cítrico de 1,075 para 1,238g/100g.

Tabela 12. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PVdF de 30-80KDa

Amostra	Brix	pH	Acidez (ác. cítrico) Mg/100mL	Sólidos Totais g/100mL	Densidade
Alimentação	13,4 (+0,115)	3,63 (+0,023)	0,437 (+0,001)	13,869 (+0,039)	1,0529
1,5Bar	12,4 (+0,083)	3,62 (+0,007)	0,425 (+0,001)	12,589 (+0,082)	1,0512

* médias de 3 repetições

Todos sucos de abacaxi permeados nos sistemas de UF com membranas de PS e de PVdF apresentaram redução no teor de sólidos solúveis (Brix) que variaram de 12,4 (30-80KDa) a um valor mínimo de 11,4 (50KDa); acidez em ácido cítrico com variações de 0,425(30-80KDa) a 0,373mg/100mL(100KDa); a densidade variou de 1,0512 (30-80KDa) a 1,0469mg/mL (50KDa) foram significativas ($p > 0,05$) quando comparados ao suco integral pasteurizado hidrolisado (alimentação) porém, entre eles, estas diferenças não foram significativas ao mesmo nível. Não houve alterações no pH.

No caso das membranas de UF, observa-se que o suco permeado na membrana tubular de 30-80KDa e naquela de 100KDa (6,0 Bar) foram os que menos se diferenciaram, em sólidos solúveis, dos sucos das alimentações dos sistemas.

No sistema QP com membranas de polissulfona de 50 e 100KDa pode-se observar que de acordo com o aumento da PTM de 6,0 para 7,5Bar, houve uma redução no teor de sólidos solúveis de aproximadamente 1°Brix, promovendo uma compactação mais acelerada na superfície das membranas (polarização de concentração) e, conseqüentemente maior retenção de solutos na sua superfície. Os resultados obtidos nessas membranas a PTM de 6,0 Bar foram mais efetivos na passagem dos sólidos solúveis para o suco permeado. Portanto a utilização de PTM menor possível deve ser aplicada. O suco permeado em membranas de 100KDa apresentou maior concentração de nutrientes sendo, portanto, neste caso, aquele com melhor manutenção dos constituintes originais.

4.7. Sistemas de Membranas de Microfiltração (MF)

Os sistemas de MF utilizados nos sucos, por envolverem membranas com maior tamanho de poro, normalmente, proporcionam uma maior passagem de compostos de peso molecular mais elevado no suco permeado. A principal vantagem seria a manutenção de nutrientes e sua desvantagem, a presença de pectina remanescente nos mesmos que pode afetar a limpidez, a luminosidade e a estabilidade.

A seguir, são apresentados os valores obtidos nas análises físico-químicas dos sucos de abacaxi permeados nos sistemas com membranas de polissulfona (PS) de 0,1 e 0,45 μ e de polietersulfona (PES) de configuração tubular de 0,3 μ (Tabelas 14,15 e 16).

4.7.1. Brix, pH, Acidez, Sólidos Totais e Densidade a 20°C dos Sucos da Alimentação e Permeados em Membranas de MF

Os sucos permeados nos sistemas com membranas de maior tamanho de poro e onde PTMs menos elevadas foram aplicadas, o teor de sólidos solúveis foi maior quando PTM de 3,5Bar foi aplicada, observando-se, na Tabela 13, que com o aumento da mesma para 4,5Bar (11,5) houve perda de 1,1% dos sólidos solúveis, porém à PTM de 5,5Bar(12,0) a diferença entre ela e a 4,5Bar revelou menor redução (0,5%). Concluindo-se que a utilização de PTM de 4,5 Bar foi mais efetiva. WU *et al.* (1990) clarificando suco de maçã em membrana de cerâmica de 0,1 μ obteve redução de 1% no teor de sólidos solúveis

Tabela 13. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de 0,1 μ

Amostra	Brix	pH	Acidez (ác. cítrico) mg/100mL	Sólidos Totais g/100mL	Densidade
3,5Bar	12,6 (+0,424)	3,65 (+0,009)	0,419 (+0,021)	13,135 (+ 0,110)	1,0511
4,5Bar	11,5 (+ 0,057)	3,67 (+0,003)	0,400 (+0,001)	12,016 (+ 0,265)	1,0466
5,5Bar	12,0 (+0,05)	3,67 (+0,003)	0,400 (+0,001)	12,342 (+0,036)	1,0469

* médias de 3 repetições

Na tabela 14, observa-se que o aumento na PTM de 1,5 para 3,0Bar não promoveu diferença no teor dos constituintes quando a membrana tubular de 0,3 μ foi utilizada. A redução do teor de sólidos solúveis foi menor (0,7°Brix) que nas membranas de UF. A configuração diversa da membrana promoveu menor formação da camada de compactação. Há que se considerar também que, por possuir maior tamanho de poro, a passagem de compostos para o suco permeado foi mais efetiva, considerando-se que o tamanho das partículas no suco hidrolisado variou de 0,16 a 0,21 μ .m. O tempo de processo de 3 horas,

possibilitado pelo Sistema KOCH foi outro fato que favoreceu a obtenção de melhores resultados.

Tabela 14. Composição dos Sucos Permeados em Membranas de PES de 0,3 μ

Amostra	Brix	pH	Acidez (ác. cítrico) mg/100mL	Sólidos Totais g/100mL	Densidade
Alimentação	13,3 (+0,271)	3,75 (+0,005)	0,459 (+0,01)	13,518 (+0,214)	1,0452
1,5Bar	12,6 (+0,057)	3,73 (+0,005)	0,432 (+ 0,004)	12,827 (+0,089)	1,0527
3,0Bar	12,5 (+0,057)	3,73 (+0,005)	0,422 (+0,003)	12,685 (+0,135)	1,0517

* médias de 3 repetições

Por outro lado, quando os sucos foram permeados em membranas planas de PE de 0,45 μ (Tabela 15), observa-se que o aumento da PTM de 3,0 para 4,0Bar promoveu uma redução de 2% no teor de sólidos solúveis e sólidos totais. Verificou-se que, entre os sucos permeados nos diferentes sistemas e tamanho de poro de membrana, o menor valor encontrado para estes 2 parâmetros foi quando se utilizou a membrana de 0,45 μ a 4,0Bar. A formação da camada mais aderente de compactação, possivelmente, devida à maior PTM aplicada, pode ter promovido um efeito de permeação não mais governado pelo tamanho de poro das membranas, mas sim pelos poros formados pela camada de compactação.

Tabela 15. Composição dos Sucos permeados em Membranas de PE 0,45 μ

Amostra	Brix	pH	Acidez (ác. cítrico) Mg/100mL	Sólidos Totais g/100mL	Densidade
Alimentação	13,5 (+0,565)	3,67 (+0,009)	0,451 (+0,023)	13,583 (+0,622)	1,0511
3.0Bar	12,7 (+0,057)	3,66 (+0,005)	0,372 (+0,018)	12,622 (+0,021)	1,0507
4,0Bar	10,8 (+0,230)	3,70 (+0,007)	0,387 (+0,003)	11,065 (+0,273)	1,0472

* médias de 3 repetições

4.8. Cor Instrumental dos Sucos Hidrolisados e Permeados por UF e MF

4.8.1. Cor Instrumental dos Sucos de Abacaxi Integral Pasteurizado e do Suco de Abacaxi Pasteurizado Hidrolisado

A seguir são apresentados os resultados da determinação da cor instrumental, luminosidade e turbidez dos sucos de abacaxi pasteurizado, hidrolisado e dos permeados, de acordo com os processos realizados nos Sistemas QP - DSS e Tubular – KOCH (Tabela 16).

Houve pouca variação nos valores de luminosidade entre o suco de abacaxi pasteurizado (12,98) e o suco hidrolisado (13,63), porém, houve um ligeiro aumento na turbidez do suco de abacaxi após a hidrólise enzimática, possivelmente, devido ao aumento do número de partículas em suspensão, variando este parâmetro de 97,30 no suco de abacaxi integral pasteurizado para 97,58 no suco de abacaxi hidrolisado (Gráficos 4 e 5).

Como esperado, após todos os processos de clarificação, nas diferentes membranas e sistemas, houve aumento drástico quanto a luminosidade, enquanto que a redução da turbidez inicial (suco hidrolisado) foi quase completamente eliminada nos sucos permeados.

4.8.2. Cor Instrumental dos Sucos Permeados em Membranas de UF e MF

Nos gráficos 6 e 7, são mostrados os efeitos dos processos de clarificação sobre os sucos de abacaxi permeados quanto a luminosidade e a turbidez provenientes dos processos no Sistema QP com membranas de PS, PES e PVdF. Nos processos de MF, observa-se que à PTMs mais elevadas, excetuando-se 0,1 μ (4,5Bar) e 0,45 μ (4,0Bar) a luminosidade foi mais reduzida do que à PTMs menos elevadas.

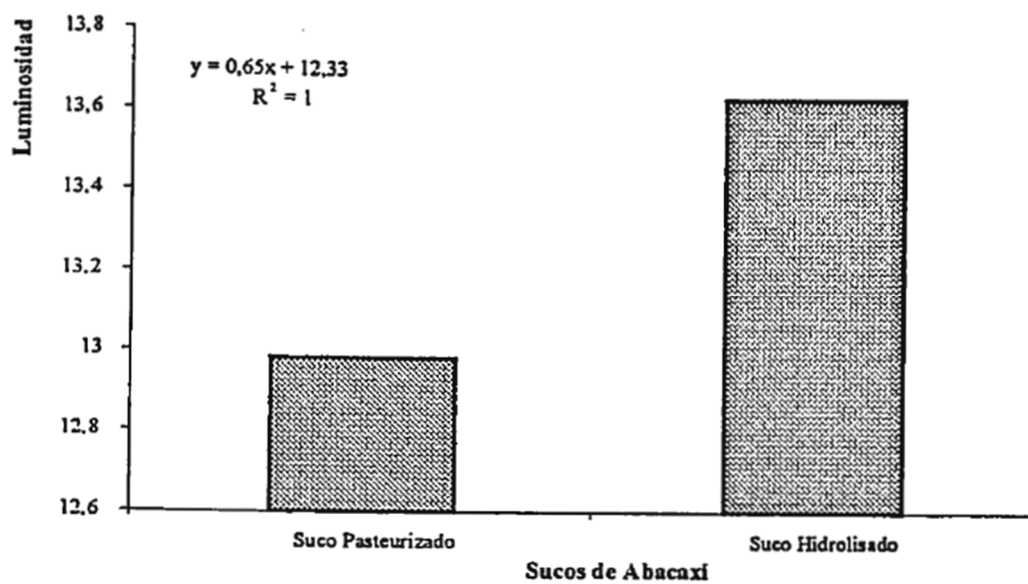


Gráfico 4. Luminosidade dos Sucos de Abacaxi Pasteurizado e Hidrolisado

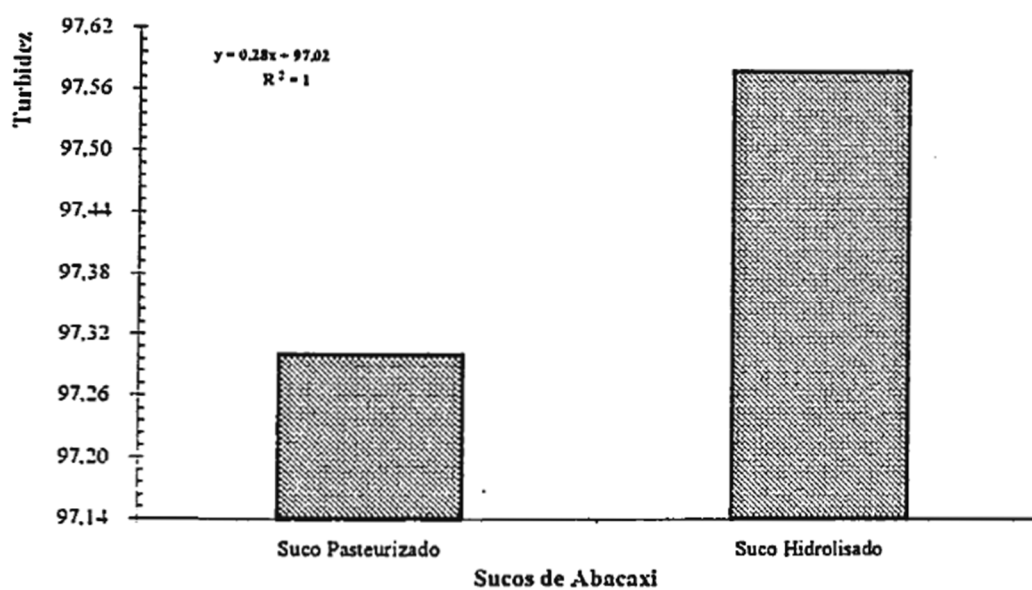


Gráfico 5. Turbidez dos Sucos Abacaxi de Pasteurizado e Hidrolisado

Os valores destes parâmetros, quando se operou o sistema QP à 4,0Bar (0,45μ), foram ligeiramente inferiores quanto à luminosidade quando comparado àqueles operados a 3,0Bar

onde possivelmente, a PTM mais elevada (4,0Bar) possa ter permitido a passagem de macromoléculas para os sucos permeados, reduzindo desta forma este valor de 98,71 para 92,75, bem como aumentando àquele para turbidez de 3,91 para 13,89.

Apesar das diferenças numéricas, não foram observadas diferenças visuais entre os sucos permeados nas PTMs 3,0 e 4,0Bar (0,45 μ), respectivamente em termos de limpidez e transparência.

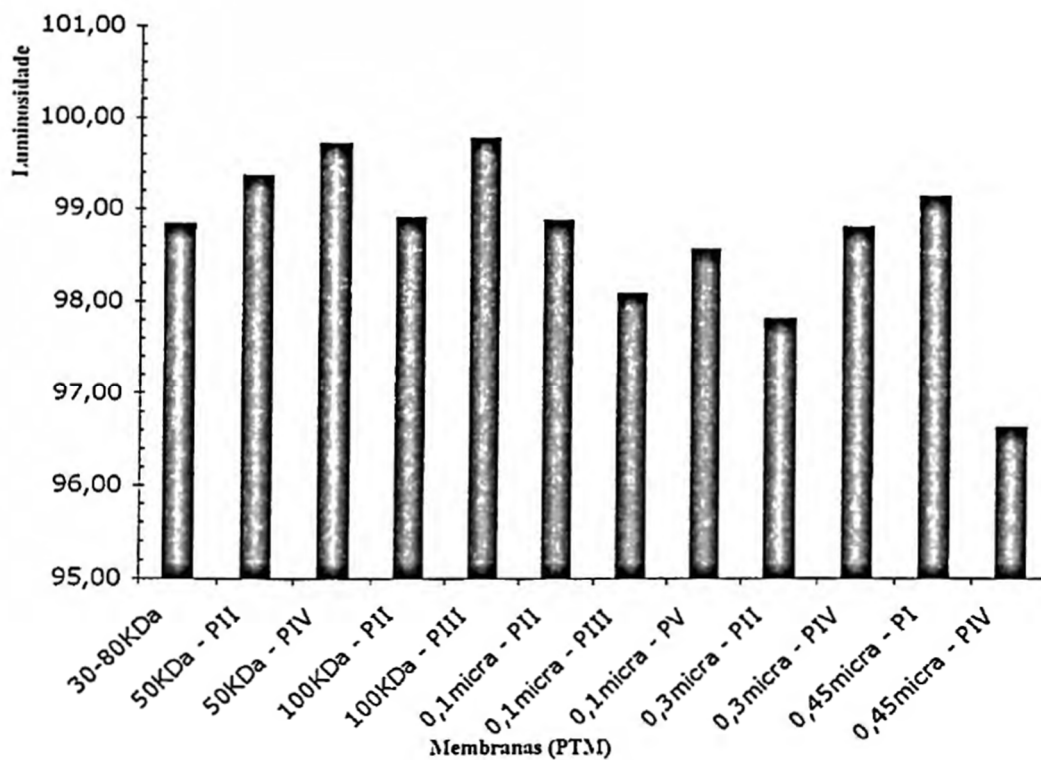


Gráfico 6. Luminosidade dos Sucos de Abacaxi Permeados

Os sucos permeados em membranas de UF de 30-80, 50 e 100KDa apresentaram os maiores valores de luminosidade e consequentemente os menores para turbidez. Valores estes esperados devido a maior retenção de macromoléculas pelas membranas utilizadas.

Nos processos realizados no sistema QP com membranas de PS de 100KDa aplicando-se PTMs de 6,0 e 7,5Bar, respectivamente, observou-se que a luminosidade aumentou de 98,96 para 99,34 à PTM mais elevada (7,5Bar) enquanto que a turbidez apresentou valores de (0,62 e 0,64, respectivamente). Sendo, portanto, a PTM de 7,5Bar mais apropriada para o aumento da luminosidade do suco permeado.

Quando se avaliou os resultados obtidos no sistema QP com membranas de PS, aplicando-se as mesmas pressões, apenas diferenciadas pelo tamanho do poro (50KDa), observou-se o mesmo comportamento onde a luminosidade obtida à PTM de 6,0Bar foi menor (99,40) e para 7,5Bar mais elevada (99,61) obtendo-se também aumento na turbidez (0,64 e 0,76) como aquele observado à mesma PTM para membrana de PS de 100KDa. O que confirma que quanto menor o teor de sólidos totais maior a luminosidade.

Tabela 16. Cor instrumental de Sucos de Abacaxi, em relação à Placa Branca, do Suco Hidrolisado e dos Permeados

Amostra (Membrana)	Pressão (Bar)	Luminosidade (L)	a	b	Turbidez
Suco Não Hidrolisado		12,98	0,25	6,73	97,30
		13,63	0,12	6,98	97,58
Suco Hidrolisado Alimentação					
100KDa	6,0	98,96	-1,78	8,47	0,62
100KDa	7,5	99,34	-1,69	7,82	0,64
50KDa	6,0	99,40	-1,90	9,04	0,64
50KDa	7,5	99,61	-1,45	6,53	0,76
0,1µ	3,5	99,08	-1,89	9,42	1,52
0,1µ	4,5	98,58	-1,97	10,57	2,67
0,1µ	5,5	98,52	-2,34	12,18	2,56
0,3µ	1,5	97,90	-2,00	11,95	3,08
0,3µ	3,0	98,71	-2,27	11,32	1,90
0,45µ	3,0	98,71	-2,13	10,76	3,91
0,45µ	4,0	92,75	-1,42	13,20	13,89
30-80KDa	1,5	98,84	-1,85	9,47	3,15

* média de 4 repetições

Embora o processo no sistema tubular da KOCH com membrana de PVdF, de valor nominal de 30-80KDa, não estivesse previsto, realizou-se teste à PTM de 1,5Bar obtendo-se valores menores para luminosidade e turbidez na PTM aplicada de 98,84 e 3,15, respectivamente. Não foram realizados outros processos com a membrana, uma vez que a permeabilidade da mesma não foi recuperada para outros processos.

Nos processos operados no sistema tubular (T) da KOCH com membrana de polietersulfona (PE) de 0,3 μ foram utilizadas pressões de transmembrana de 1,5 e 3,0Bar, na clarificação do suco de abacaxi hidrolisado.

Quando se operou à 1,5Bar, os valores obtidos para a luminosidade (97,90) e turbidez (3,08) foram mais elevados quando comparados àqueles para os mesmos parâmetros, aos sucos permeados obtidos com os processos operados à PTMs de 3,0Bar (98,71 e 1,90), respectivamente.

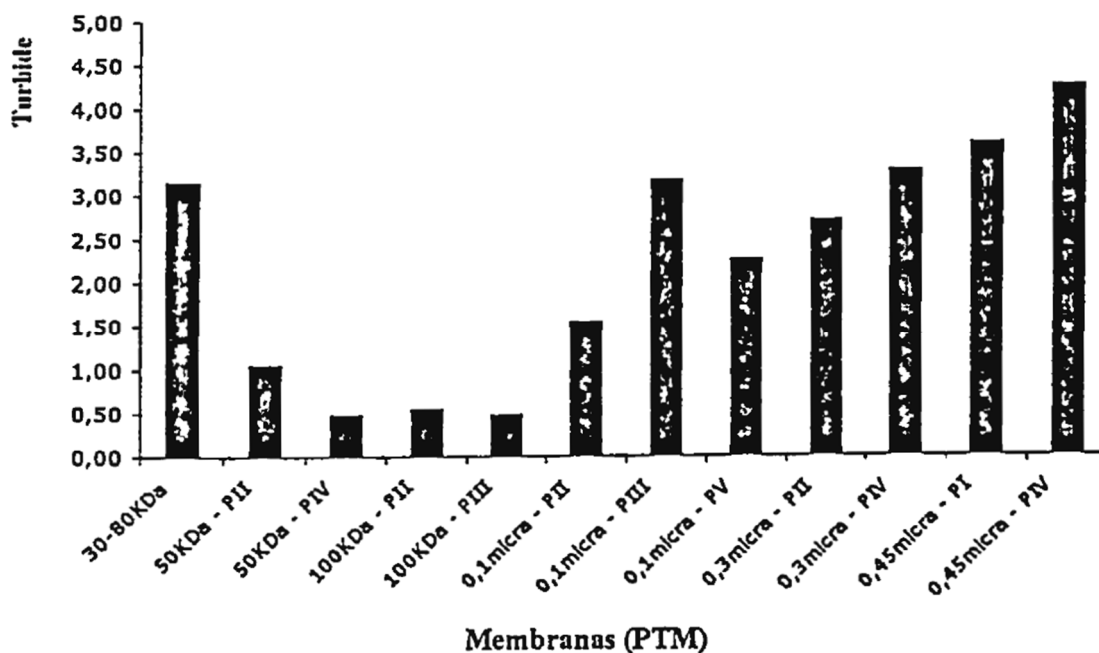


Gráfico 7. Turbidez dos Sucos de Abacaxi Permeados

Os processos realizados no sistema QP com membranas de PS de 0,1 μ , operados à PTMs de 3,5; 4,5 e 5,5Bar, apresentaram pequenas variações quanto à luminosidade obtida nos sucos permeados sendo elas de 99,08 (3,5Bar); 98,58 (4,5Bar) e 98,52 (5,5Bar). Porém, quanto maior a PTM aplicada ao processo, observou-se uma tendência para a diminuição da luminosidade. Quanto à turbidez dos sucos permeados com membranas de 0,1 μ : 1,52 (3,5Bar); 2,67 (4,5Bar) e 2,56 (5,5Bar), os valores obtidos mostram comportamento inverso, isto é, tendem a aumentar. Segundo KIM *et al.*, (1995) o processo convencional de clarificação com bentonite e gelatina, no suco de maçã, promoveu maior limpidez aos sucos do que aqueles permeados em sistemas de membranas de MF e UF.

Por outro lado, YOO *et al.*, (1995) obtiveram 90% de redução quanto a cor e a turbidez em suco de cana de açúcar clarificado por UF.

Na Tabela 17, podem ser observados os valores das médias obtidas para as diferenças de luminosidade, Da, Db e turbidez dos sucos da alimentação dos sistemas de membranas na clarificação de suco de abacaxi hidrolisado.

Analisando os resultados obtidos, e quando se o compara aos sucos de abacaxi hidrolisados utilizados na alimentação dos processos, observa-se que todos os sucos clarearam, isto é, foram mais claros que a alimentação (hidrolisado). Os sucos clarificados em membranas de 100KDa, 50KDa e 0,1 μ não diferiram entre si ($p < 0,05$) quanto à luminosidade e turbidez nas pressões aplicadas. Porém, quando se observa os resultados para os mesmos atributos nas membranas de 0,3 e 0,45 μ , de acordo com a pressão aplicada, houve diferença na luminosidade em ambas as pressões e membranas. A turbidez foi diferente nas pressões aplicadas, somente nos sucos permeados em membranas de 0,45 μ . WU *et al.* (1990) constataram que os sucos clarificados em membranas de UF (PS espiral-

50KDa) são normalmente mais claros do que aqueles permeados em membranas de MF (cerâmica tubular-0,1 μ).

Quanto à cor vermelha (+a), nas duas pressões aplicadas nos processos com membranas de 100KDa ambas perderam cor vermelha e ganharam cor verde, quando comparados ao suco da alimentação.

Os sucos permeados em membranas de 100KDa, 0,3 μ e 0,45 μ não diferiram nas duas pressões. Por outro lado, o suco de abacaxi permeado em membranas de 50KDa (6,0Bar) ganhou mais cor verde do que aquele obtido nas mesmas membranas a 7,5Bar. Os sucos permeados em membranas de 0,1 μ a pressões de 3,5 e 4,5Bar não diferiram quanto ao ganho da cor verde, porém à pressão de 5,5Bar houve ganho maior da cor verde.

Tabela 17. Valores Médios da Diferença da Cor Instrumental de Sucos de Abacaxi, em Relação à Placa Branca, entre Alimentação e Permeados

Amostra (Membrana)	Pressão (Bar)	DLuminosidade	Da	Db	DTurbidez
100KDa	6,0	84,01 ^a	1,33 ^a	1,01 ^b	89,19 ^a
100KDa	7,5	84,34 ^a	1,32 ^a	1,41 ^a	89,75 ^a
		F=1,16 _{n.s.}	F=0,01 _{n.s.}	F=18,07*	F=5,14*
50KDa	6,0	85,78 ^a	1,785 ^a	2,0612 ^a	96,94 ^a
50KDa	7,5	85,99 ^a	1,304 ^b	0,455 ^b	96,81 ^a
		F=1,21 _{n.s.}	F=50,62*	F=326,58*	F=0,11 _{n.s.}
0,1 μ	3,5	85,34 ^a	1,774 ^b	2,436 ^c	96,05 ^a
0,1 μ	4,5	84,98 ^a	1,852 ^b	3,596 ^b	94,90 ^a
0,1 μ	5,5	84,89 ^a	2,223 ^a	5,204 ^a	95,01 ^a
		F=2,54 _{n.s.}	F=98,14*	F=356,84*	F=4,95 _{n.s.}
0,3 μ	1,5	84,62 ^b	1,43 ^a	5,124 ^a	94,70 ^a
0,3 μ	3,0	85,88 ^a	1,30 ^a	4,445 ^b	95,09 ^a
		F=6,54*	F=0,49 _{n.s.}	F=33,44*	F=0,26 _{n.s.}
0,45 μ	3,0	86,50 ^a	1,43 ^a	3,596 ^b	94,51 ^a
0,45 μ	4,0	77,89 ^b	1,27 ^a	5,668 ^a	83,51 ^b
		F=422,61*	F=0,36 _{n.s.}	F=237,05*	F=589,52*

Médias 4 repetições

* significativas ao nível de 5%

Médias na vertical com letras diferentes, diferem entre si ao nível de 5%, pelo Teste de Tukey.

Quanto ao ganho da cor amarela (b), de acordo com as pressões aplicadas a cada um dos processos com membranas de ultrafiltração e microfiltração, todos diferiram ao nível de 5%. Os sucos permeados nas membranas de 100KDa(7,5Bar), 50KDa(6,0Bar), 0,1 μ (5,5Bar), 0,3 μ (1,5Bar) e 0,45 μ (3,0Bar) ganharam mais cor amarela. Nos processos com membranas de 0,1 μ , às pressões de 3,5, 4,0 e 5,5Bar, o ganho da cor amarela diferiu significativamente ($p < 5\%$) entre cada uma delas bem como aquelas de 0,3 e 0,45 μ .

4.9. Ácido Ascórbico nos Sucos de Abacaxi Integral, Pasteurizado e Hidrolisado

O abacaxi e seu suco não são considerados fontes ricas em vitamina C, embora os valores nele encontrados são aceitáveis. Processos de pasteurização, hidrólise enzimática e exposição ao oxigênio do ar promovem perdas substanciais nesses baixos teores, reduzindo-os a um valor mínimo.

4.9.1. Ácido Ascórbico nos Sucos de Abacaxi Integral, Integral Pasteurizado e Hidrolisado

Após os processos de pasteurização e hidrólise enzimática a 40°C, do suco de abacaxi, detectou-se perda apreciável de vitamina C, tendo esta sido reduzida de 29,8 para 24,49 e para 15,40mg/100mL nos sucos de abacaxi não pasteurizado, pasteurizado e hidrolisado, respectivamente, conforme demonstrado no Gráfico 8.

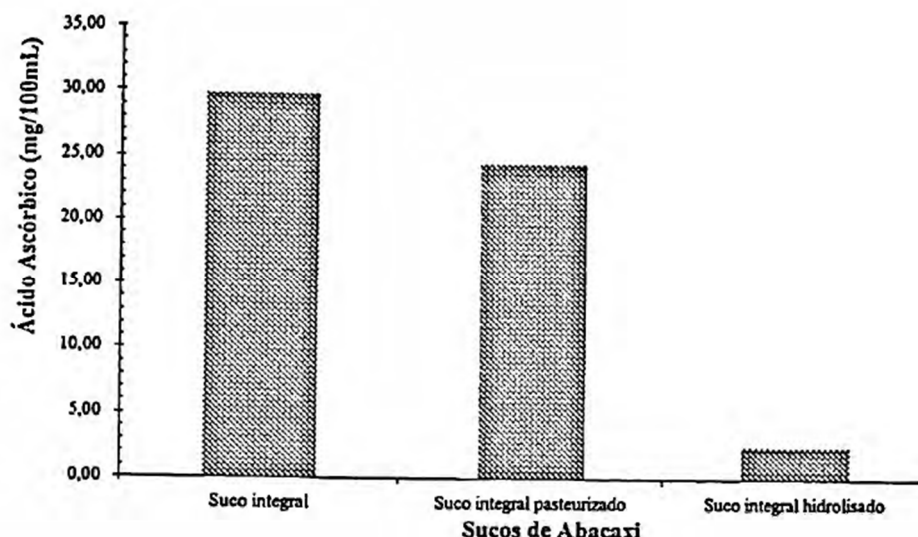


Gráfico 8. Ácido Ascórbico nos Sucos de Abacaxi Integral, Pasteurizado e Hidrolisado

4.9.2. Ácido Ascórbico nos Sucos Permeados

Nos sucos permeados esses valores variaram de 2,5 a 0,630 mg/100mL, encontrando-se 0,595mg/100mL, como valor mínimo, entre todos os sucos clarificados (gráfico 9).

A perda significativa de ácido ascórbico foi mais acentuada após a hidrólise enzimática do suco de abacaxi a 40°C/30 minutos e bem menos significativa após os processos de clarificação com membranas, à temperatura ambiente, o que poderia ser explicado pelo fato que não somente a temperatura, mas também o tempo de exposição ao calor, a uma determinada temperatura mesmo que relativamente baixa (40°C) pode vir a provocar sua oxidação.

Segundo vários autores, (OKE, 1966; ALASE, 1973; AKINYELE & KENSHIRO, 1980 e MARTÍN *et al.*, 1995) a oxidação do ácido ascórbico a dehidro-ascórbico é devida ao tempo/temperatura de exposição ao calor e ao oxigênio do ar, no caso de frutas de uma forma geral. AKINYELE *et al.* (1990), reportaram perdas de ácido ascórbico em suco de abacaxi não pasteurizado e suco enlatado pasteurizado que variaram de 16,9 a 1,0mg/100g. O binômio tempo/temperatura utilizado na pasteurização foi 98°C/17 minutos, devendo, portanto, os

valores para o tratamento térmico de frutas serem reduzidos ao máximo a fim de que o conteúdo de ácido ascórbico seja melhor preservado, uma vez que o abacaxi não possui teores elevados de vitamina C.

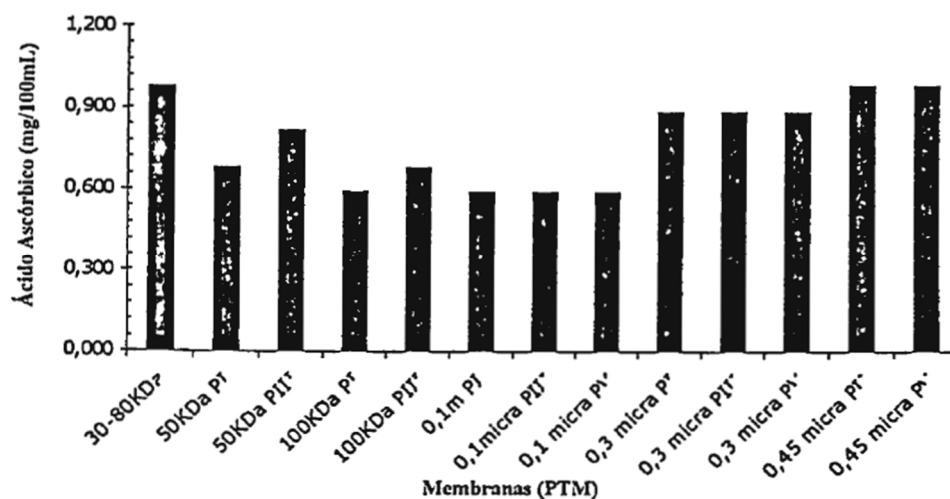


Gráfico 9. Ácido Ascórbico nos Sucos Permeados

Por outro lado, CAPANELLI *et al.*, (1992) preservaram completamente o ácido ascórbico de sucos de laranja e limão, ao utilizarem membranas de PS de 20 a 200KDa, utilizando temperaturas que variaram de 20 a 40°C, obtendo fluxos médios de suco permeado de 10 a 60L/m².h.

4.10. Taninos

Houve pequena redução nos teores de taninos entre o suco integral pasteurizado e aquele hidrolisado enquanto que, nos sucos permeados nos sistemas Quadro e Placas e Tubular de UF e MF, esta redução foi mais acentuada, porém, bastante similar entre eles, significando ter sido pouco efetiva para todos os sucos permeados.

A redução do teor de taninos (ácido tânico, mg/100mL), nos sucos de abacaxi integral pasteurizado, hidrolisado (75,88 e 64,43 mg/100mL) e nos sucos permeados (cerca de 50mg/100mL) nos processos de UF e MF pode ser observada no gráfico 10.

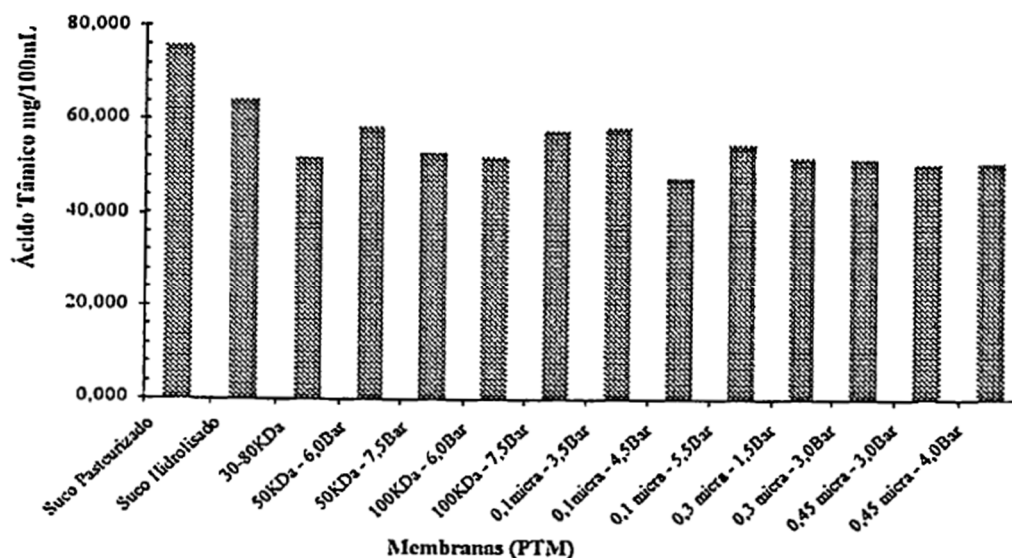


Gráfico 10. Taninos nos Sucos de Abacaxi Pasteurizado, Hidrolisado e Permeados

4.11. Glicose, Sacarose e Frutose

4.11.1. Glicose, Sacarose e Frutose no Suco de Abacaxi Hidrolisado

Os valores médios e respectivos desvios – padrão para sacarose, glicose e frutose do suco de abacaxi hidrolisado (alimentação) para os processos, nos diferentes sistemas de membranas, podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18. Glicose, Sacarose e Frutose no Suco Integral Pasteurizado Hidrolisado

Açúcar	% (g/100g)
Sacarose	10,24 (± 0,99153)
Glicose	2,26 (± 0,43229)
Frutose	2,71 (± 0,48192)

4.11.2. Glicose, Sacarose e Frutose nos Sucos Permeados

Os teores de sacarose variaram de 7,60g/100mL, no processo com membranas de PS de 100KDa, operado à 7,5 Bar a 5,24g/100mL quando em sistema com membrana tubular de PVdF de 30-80KDa, a 1,5Bar.

No gráfico 11, podem ser observadas as reduções nos açúcares dos sucos permeados em membranas de UF e de MF.

Os teores de sacarose foram mais elevados nos sucos permeados em membranas de 50KDa(6,0Bar); 100KDa(7,5Bar); 0,1 μ (3,5 e 5,5Bar) e 0,45 μ (4,0Bar) confirmando dados reportados por CHAO *et al.* (1992), na clarificação de suco de maracujá hidrolisado em membrana de 100KDa onde o teor de sacarose diminuiu de 2,2 para 1,4g/100g; glicose de 5,7 para 5,6 e de frutose de 5,4 para 5,3. A recuperação observada foi de 97%, resultados esses melhores do que aqueles obtidos na permeação do suco de abacaxi na mesma membrana (100KDa). Os teores de glicose foram mais preservados em membranas de 0,3 μ (1,5 e 3,0Bar); 50KDa(7,5Bar); 100KDa(6,0 e 7,5Bar).

Os teores de frutose por sua vez, foram melhor recuperados nos sucos permeados em membranas de 50KDa(7,5Bar); 0,3 μ (3,0 e 1,5Bar); 100KDa(6,0 e 7,5Bar) e 0,45 μ (3,0 e 4,0Bar).

Quanto aos teores de glicose, sua recuperação foi mais expressiva nos sucos permeados em membranas de 0,3 μ (1,5 e 3,0Bar) e de 50KDa (7,5Bar).

Os teores de sólidos totais podem aumentar devido à hidrólise enzimática da sacarose no suco de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill) despectinizado. Também foram observadas perdas nos teores de constituintes, principalmente aqueles de alto peso molecular como a pectina e o amido. Os mono e dissacarídeos como a glicose, frutose e a sacarose podem vir a serem reduzidos os processos de clarificação, uma vez que estes se baseiam na seletividade quanto ao tamanho de poro das membranas utilizadas.

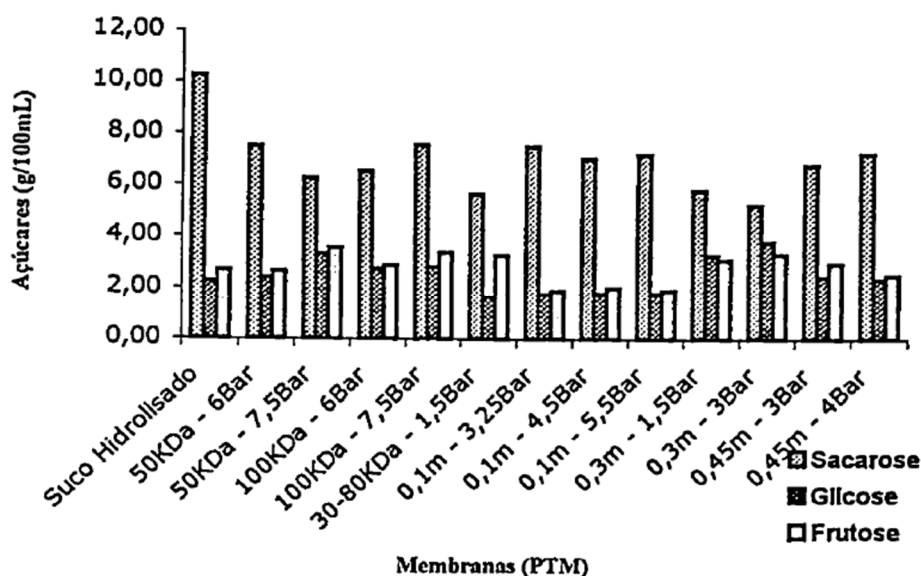


Gráfico 11. Glicose, Sacarose e Frutose nos Sucos Hidrolisado e Permeados

CHAO (1992) obteve recuperação 97% dos açúcares totais no suco clarificado em membrana de 100KDa.

A relação glicose/frutose para os sucos obtidos nos processos com membranas de 0,1 μ foi de 1, mantendo-se a mesma relação citada por WALRAUCH (1992) para o suco de abacaxi integral extraído da casca.

Os açúcares, sólidos solúveis, ácidos orgânicos e minerais, sofrem redução menos drástica que os outros constituintes, porém, de acordo com tamanho do poro das membranas, sua configuração e estrutura bem como, a ocorrência dos fenômenos de polarização de concentração e *fouling*, esses valores podem vir a ser reduzidos ou aumentados. Quando estes fenômenos se instalam, a permeabilidade passa a ser governada pela camada de solutos formada na superfície da membrana podendo reter no suco retentado, inclusive compostos de baixo peso molecular.

Por outro lado, as membranas de PS de configuração plana apresentaram valores mais elevados para sacarose enquanto que no suco permeado em membrana tubular de 0,3 μ estes valores foram maiores para glicose e frutose.

Os processos que utilizaram membranas de PS mostraram-se mais eficientes que aqueles onde foram utilizadas membranas tubulares, principalmente aquela de 30-80KDa, embora perdas de sacarose, glicose e frutose, tenham sido verificadas após todos os processos.

4.12. Viscosidade Aparente a 30°C

4.12.1. Viscosidade Aparente dos Sucos de Abacaxi Permeados em Membranas de Ultrafiltração (UF)

Nos processos com membranas de PS de 50 e 100KDa, os resultados obtidos foram bem próximos, conforme pode ser observado no gráfico 12, a seguir:

Operando-se à PTMs de 6,0 e 7,5Bar, em membranas de 50 e 100KDa, todos os valores encontrados para viscosidade dos sucos permeados foram reduzidos substancialmente quando comparados ao suco de abacaxi hidrolisado (6,76mPa.s). Houve maior redução na viscosidade aparente (maior que 90%) dos sucos permeados à PTMs de 6,0 e 7,5Bar (0,86 e 0,90), respectivamente, em membranas de 100KDa. Porém, a diferença entre os resultados da viscosidade dos sucos permeados em membranas de 50KDa (6,0 e 7,5Bar) não foi significativa ($P < 0,05$).

Quando se utilizou membrana tubular de PVdF com tamanho de poros de 30-80KDa à PTM de 1,5Bar, como teste, encontrou-se viscosidade aparente de 1,39mPa.s.

A viscosidade é definida como a fricção interna agindo sobre um fluido, isto é, a resistência ao escoamento, sendo também a medida da taxa de escoamento.

O comportamento reológico do suco de abacaxi integral pasteurizado foi pseudoplástico. Os sucos de abacaxi hidrolisado e os permeados em membranas de UF e MF foram caracterizados como fluidos de comportamento Newtoniano.

IBARZ *et al.*, (1992) quando estudaram o comportamento reológico de sucos de pêssgo clarificados e de sucos despectinizados também concluíram que ambos apresentam comportamento Newtoniano.

CHAO *et al.*, (1992) reduziram a viscosidade de 5,1 cps para 3,5cps (68%). em suco de maracujá despectinizado e permeado em membrana de 100KDa.

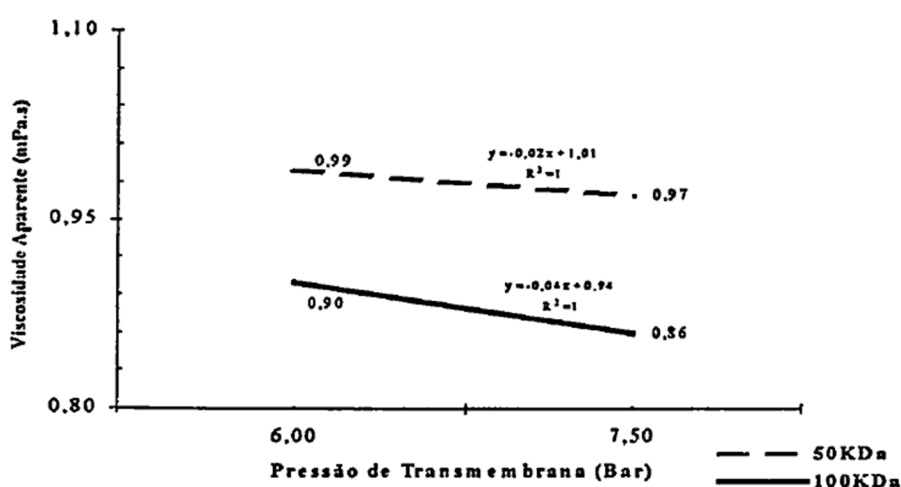


Gráfico 12. Viscosidade Aparente dos Sucos de Abacaxi Permeados em Membranas de 50 e 100KDa

PELEGRINE *et al.*, (2000) estudaram a viscosidade aparente de polpas integrais e centrifugadas de abacaxi (variedade Pérola) e de manga concluindo que àquelas centrifugada possuíam comportamento pseudoplástico porém aqueles centrifugados a pseudoplasticidade era mais reduzida.

4.12.2. Viscosidade Aparente dos Sucos Permeados em Membranas de Microfiltração (MF)

4.12.2.1. Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,1, 0,45 e Membrana Tubular de PES de 0,3 μ

Os resultados obtidos, para a viscosidade aparente dos sucos permeados nas membranas de MF, foram inferiores àqueles dos sucos permeados em membranas de UF. Embora, um menor tamanho de poro (30-80, 50 e 100KDa) devesse implicar numa redução mais acentuada da viscosidade dos sucos ultrafiltrados, acredita-se que as PTMs de 6,0 e 7,5Bar utilizadas no processo conduziram a um aumento na passagem dos sólidos em suspensão, para os sucos permeados por UF, uma vez que PTMs menos elevadas foram aplicadas nos processos de MF.

Nos gráficos 13, 14 e 15 são apresentados os valores encontrados para a viscosidade aparente dos sucos de abacaxi permeados no Sistema Quadro e Placas, operado à PTMs de 3,25, 4,50 e 5,25Bar com membranas de 0,1 μ e, a 3,0 e 4,0Bar para membranas de 0,45 μ . O Sistema Tubular membrana de 0,3 μ , operou a 1,5 e 3,0 Bar.

Nos processos de MF com membranas de 0,1 μ , os menores valores encontrados foram quando o sistema QP foi operado a 3,5 e 4,5Bar (0,76 e 0,73), respectivamente.

Geralmente, em sistemas de membranas de MF as PTMs aplicadas devem ser menos elevadas porém, devido a limitações no sistema QP, a PTM mínima conseguida foi de 3,5Bar causando provavelmente polarização de concentração (superfície) com formação de camada dinâmica de porosidade inferior àquela das membranas.

No que diz respeito a extração de suco pode-se obter maior rendimento e redução de polpa em suspensão promovendo redução na sua viscosidade.

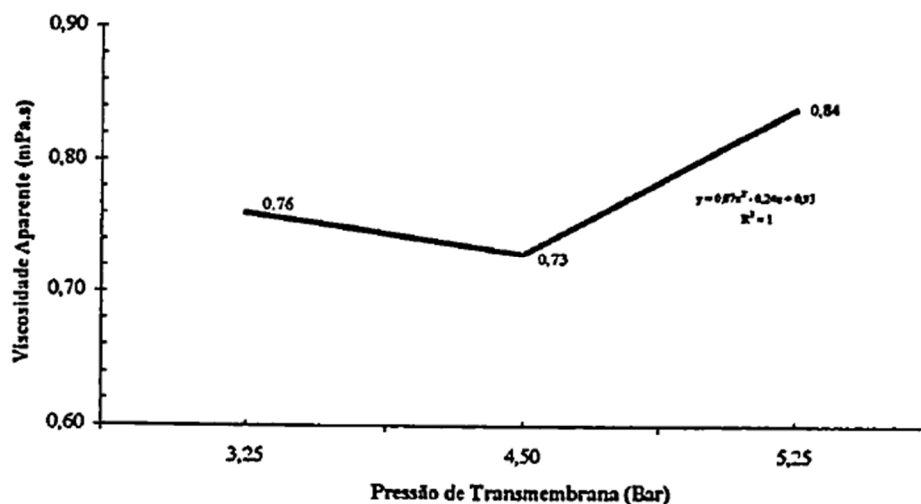


Gráfico 13. Viscosidade Aparente do Suco Permeado em Membrana de PS de 0,1μ

A diminuição das PTMs aplicadas, nos processos de MF, poderia justificar a redução dos valores obtidos na viscosidade aparente dos sucos de abacaxi nelas permeados. Uma vez que foram encontrados valores de viscosidade de 0,76; 0,73 e 0,84mPa.s quando operados a PTMs de 3,25; 4,5 e 5,25Bar, respectivamente, para membranas de 0,1μ. Quando foram utilizadas membranas de 0,3μ, à PTMs de 1,5 e 3,0Bar, o valor foi de 0,78 para ambas as PTMs aplicadas. A viabilidade de se operar o sistema tubular a PTMs menos elevadas e o maior tempo de processo, promoveram uma uniformidade na constituição dos sucos permeados. Verificando-se que não houve diferença na viscosidade aparente entre as duas PTMs aplicadas.

Porém, os resultados obtidos para viscosidade dos sucos permeados em membranas de 0,45μ, onde operou-se com PTMs de 3 e 4Bar, foram os mais elevados de todos os processos realizados, apresentando os valores de 1,44 e 1,70, respectivamente. Primeiramente, devido ao tamanho dos poros ser bem maior e segundo, pela PTM mínima conseguida para operar o equipamento de MF ter sido de 3,0Bar ser superior àquelas

recomendadas para este tamanho de poro. Consequentemente, a passagem de sólidos de maior PM foi mais elevada, promovendo aumento na viscosidade.

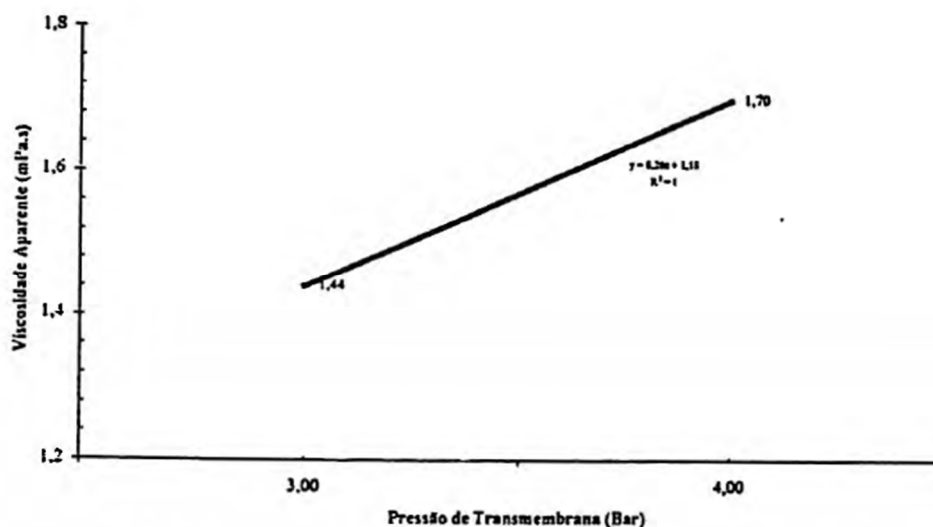


Gráfico 14. Viscosidade Aparente dos Sucos Permeados em Membranas de PS de 0,45 μ

4.13. Pectina

A pectina é um hidrocolóide composto por unidades de ácido galacturônico esterificado com grupamentos metoxila possuindo a capacidade de formar gel. Sua presença ocorre nos tecidos de vegetais sendo responsável pela sustentação dos tecidos promovendo estrutura firme.

Apesar de promover a turbidez e de ser desejável em alguns sucos de frutas (laranja) pode em alguns casos ser inaceitável sua presença. Dependendo do tipo de processo tecnológico e de produto final a ser obtido, deve ser eliminada, uma vez que sua remoção irá promover maior estabilidade aumentando a vida de prateleira de sucos e vinhos sem a formação de depósitos ou sedimentos.

Os processos mais recentes de clarificação utilizam membranas microporosas, sendo a e a UF os mais conhecidos, bem como aqueles de concentração (membranas densas) como a

osmose reversa ou inversa, estando envolvidos na elaboração de produtos como vinhos e sucos de frutas com características de limpidez e transparência.

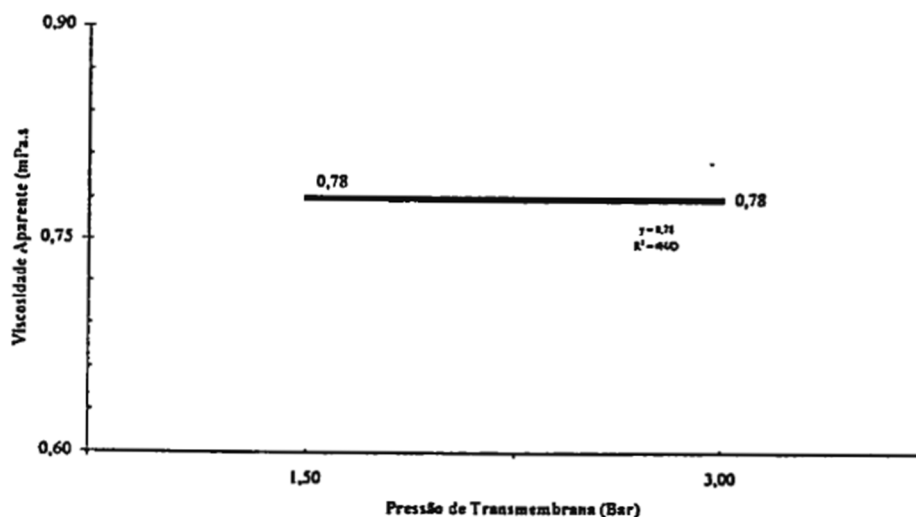


Gráfico 15. Viscosidade Aparente dos Sucos Permeados em Membrana de PES de 0,3μ

Na Tabela 19, são apresentados os teores de pectina dos sucos permeados e retentados após os processos de TIF e MF com membranas de 30-80; 50 e 100KDa e, 0,1; 0,3 e 0,45μ. A concentração inicial de pectina nos sucos da alimentação variou de 0,0137 a 0,0084mg/100mL, sendo a variação global dos teores de pectina, situou-se entre 0,0042 e 0,0072mg/100mL de suco permeado. Para os retentados obteve-se como valor máximo para pectina, o teor de 0,0076mg/100mL quando se utilizou membrana de 0,3μ e mínimo de 0,0047mg/100mL quando em membrana de 0,45μ. Observa-se que houve redução substancial nos teores de pectina, após a hidrólise parcial, em todos os sucos permeados obtendo-se valores mais reduzidos quando utilizou-se membrana de polissulfona de 100KDa a 6,0Bar (0,0042) e de polietersulfona de 0,3μ a 1,5Bar. Por outro lado, para efeito comparativo, os valores encontrados nos retentados (remanescentes no sistema) também foram reduzidos o que nos leva a acreditar que,

possivelmente, a camada de compactação formada sobre as membranas reteve a pectina dos sucos hidrolisados (alimentação).

Tabela 19. Pectina nos Sucos Permeados e Retentados em Membranas de 30-80, 50 e 100KDa 0,45μ e 0,1, 0,3 e 0,45μ

Permeado	30-80KDa	50KDa	100KDa	0,1μ	0,3μ	0,45μ
I	0,0072	0,0060	0,0042	0,0066	0,0040	0,007
II	-	0,0066	0,0077	0,0069	0,0063	0,005
III	-	-	-	0,0056	-	-
Retentado						
I	-	0,0062	0,0066	0,0058	0,0076	0,0047
II	-	0,0063	0,0056	0,0064	0,0076	0,0043
III	-	-	-	0,0060	-	-

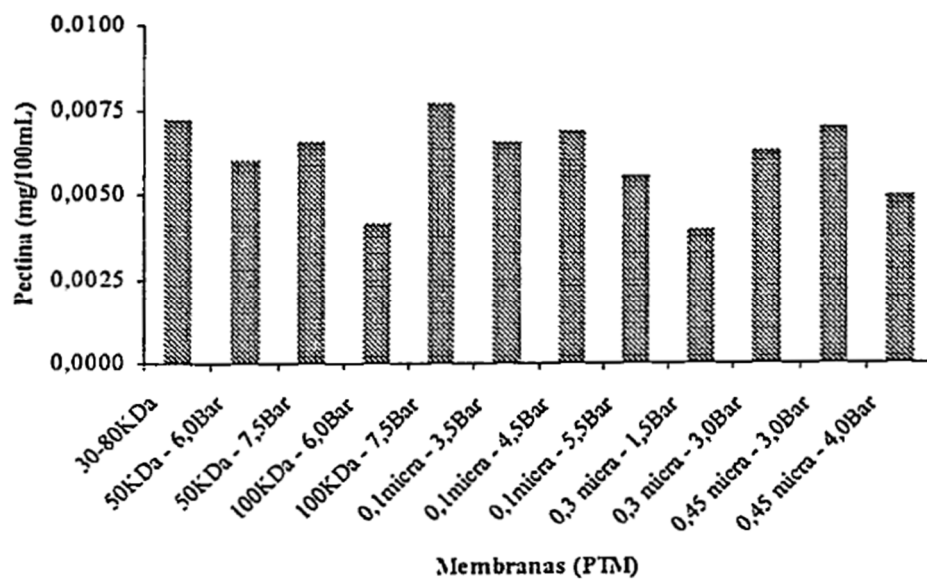


Gráfico 16 – Pectina nos Sucos de Abacaxi Permeados

HERNANDEZ *et al.* (1992) observaram que a membrana de 500KDa reteve praticamente toda a pectina do suco de laranja com redução substancial na viscosidade do suco permeado.

CARVALHO *et al.* (1998) utilizando sistema tubular com membrana de alumina de 50KDa (5,5Bar) e de polissulfona (7,5Bar) na clarificação de suco de abacaxi despulpado, obtiveram teores de 0,005 e 0,004, respectivamente, nos sucos permeados.

Todos os sucos permeados apresentaram-se límpidos em relação ao suco de abacaxi hidrolisado da alimentação dos sistemas de membranas.

Acredita-se, portanto, que na clarificação do suco de abacaxi, a hidrólise enzimática pode ser eliminada, desde que haja um despulpamento prévio do suco conforme VRIGNAUD (1983) e, uma vez que as macromoléculas presentes podem possuir efeito auto limpante sobre a superfície das membranas reduzindo os fenômenos de polarização de concentração e o *fouling* e consequentemente aumento o fluxo de suco permeado.

5. CONCLUSÕES

- Os constituintes do suco de abacaxi hidrolisado foram mais preservados nos processos que utilizaram a membrana tubular de polietersulfona de 0,3 μ .
- A remoção da pectina foi eficiente em todos os processos e membranas utilizadas embora esse teor no suco da alimentação fosse reduzido devido à hidrólise enzimática.
- O ácido ascórbico foi praticamente todo oxidado após o tratamento enzimático a 40°C.
- A cor instrumental revelou que todos os sucos se apresentaram límpidos após todos os processos, porém, de acordo com a membrana e a PTM aplicada houve variações significativas quanto a luminosidade e turbidez. Os permeados obtidos nos processos com membranas de 50KDa tanto a 6,0 e 7,5Bar foram os mais límpidos.
- A menor retenção dos constituintes do suco de abacaxi hidrolisado pelas membranas de 0,45 μ não era esperada, uma vez que o seu maior tamanho de poro deveria promover uma maior passagem desses para os sucos permeados. Porém, acredita-se que pela

dificuldade em se utilizar uma menor PTM, a compactação que se instalou no início dos processos a nível de superfície de membrana e no interior dos poros desempenhou papel importante nos resultados obtidos nas condições estudadas.

CAPÍTULO II

PROCESSOS COM MEMBRANAS NA CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE ABACAXI (*Ananas comosus* L. Merrill) var. Pérola

1. INTRODUÇÃO

Os processos convencionais de clarificação normalmente requerem uma série de etapas a fim de que seja obtido um produto límpido. Por outro lado, aqueles que utilizam membranas microporosas, onde a alimentação da solução é realizada paralelamente à superfície das membranas e, a força motriz é a pressão, são denominados filtração tangencial ou *cross-flow filtration*. São processos bastante recentes (1980) utilizados com maior frequência nos Estados Unidos, Alemanha, França, Austrália e África do Sul, possuindo como principais fatores limitantes seu custo inicial de implantação e a polarização de concentração. Porém, na obtenção de produtos límpidos, tornaram-se fundamentais, bem como pelo fato de poderem operar a baixas temperaturas, o que pode promover a esterilidade comercial a frio. São eles os sistemas de membranas para ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) tangencial.

A UF e a MF também são utilizadas na clarificação de sucos a serem posteriormente concentrados por osmose reversa, evaporação osmótica ou mesmo pela concentração convencional através do calor.

As exigências do mercado de consumo, no que diz respeito a sucos de frutas clarificados, levam à investigação das suas características nutricionais quanto à composição físico-química, qualidade sensorial e microbiológica, uma vez que nos processos de clarificação com membranas de UF e MF (MICHAELS, 1981; BRESLAU *et al.*, 1984; SHORT, 1987; PADILLA & MCLELLAN, 1989 e ITOUA-GASSAYE, 1990) com ou sem prévio tratamento enzimático (SZAJER & SZAJER, 1982 e DUXBURY, 1986), vários compostos quer sejam

voláteis, responsáveis pelo aroma e sabor, quer aqueles nutricionais como vitaminas, açúcares, sais minerais entre outros, podem não ser recuperados no suco permeado/clarificado ou ainda serem retidos na polpa concentrada ou na camada de compactação sobre a superfície das membranas (RAO *et al.*, 1987; ITOUA-GASSAYE *et al.*, 1991 e CHAO *et al.*, 1992).

A remoção de compostos responsáveis pela turvação como pectina e amido, entre outros polissacarídeos, bem como taninos responsáveis pela sua adstringência e turvação, pode propiciar também a perda de nutrientes essenciais nos sucos permeados.

Perdas de constituintes são, normalmente, verificadas de acordo com a abertura ou tamanho de poro da membrana (*MWC – molecular weight cut-off*) utilizada no processo, o tipo de material de sua composição, a temperatura do processo e as pressões utilizadas, entre outros fatores.

O presente capítulo tem como objetivo investigar os fluxos dos processos de suco de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill), variedade Pérola, hidrolisado, a diferentes pressões de transmembrana, em dois sistemas de UF e MI com membranas de polissulfona (PS) de 0,1 e 0,45 μ e de 50 e 100KDa; polietersulfona (PES) 0,3 μ e de fluoreto de polivinilideno (PVdF) 30-80KDa

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Processos com Membranas de UF e MF

A ultrafiltração (UF) e a microfiltração (MF) são mecanismos de filtração por membranas que utilizam a pressão como força motriz, sendo sua habilidade de separação baseada no tamanho das partículas, ou seja, seu peso molecular. As vantagens preconizadas de sua utilização baseiam-se no aumento da recuperação de suco, melhoria na qualidade, redução de custos operacionais, redução da viscosidade, esterilização a frio para envasamento asséptico e minimização de

tratamento enzimático. Concluíram que houve redução drástica no tempo de processo (de 28-35 horas para 1 hora e 30 minutos), suprimindo as etapas de tratamento enzimático, resfriamento, floculação, decantação e filtração, obtendo maior rendimento. As perdas do processo clássico foram drasticamente reduzidas, e a qualidade do suco quanto a limpidez, estabilidade (através da retenção pela membrana: de pectina, amido, celulose, proteínas, taninos e compostos fenólicos), características sensoriais e a inexistência de microorganismos esporulados (esterilidade a baixas temperaturas) foi constatada.

Os processos com membranas foram recentemente comentados por NGUYEN (1996), quanto ao seu relativo baixo custo operacional e em investimento e a sua ampla aplicação na indústria de alimentos, ressaltando que, após sua primeira aplicação, na Austrália, na década de 70 (membranas de polissulfona), houve um incremento na sua utilização e no desenvolvimento de novos tipos de membranas. Como avanços na tecnologia de membranas, comentou a retrolavagem dos sistemas de UF/MF por pulsos de gás na limpeza de membranas de fibra oca de 0,2 μ por FORBES (1987), sendo comprovadamente eficaz na remoção de leveduras e impurezas no processo de clarificação de vinhos.

O mais recente trabalho sobre processos com membranas foi a revisão feita por GIRAD & FUKUMOTO (2000), onde abordam as aplicações da UF, MF, considerando os efeitos dos fatores como o preparo do produto, seleção de membrana adequada e parâmetros operacionais sobre a performance da membrana são considerados. Abordam também a UF e a MF na clarificação de sucos de frutas e sua combinação a processos térmicos e troca iônica, na desacidificação de sucos de maracujá e retirada da adstringência de suco de *grapefruit*.

2.1.1. Tipos de Membranas

Membranas são estruturas essenciais aos processos de UF e MF, uma vez que, a partir do produto final desejado, um determinado tipo de membrana deve ser recomendado, podendo ser confeccionadas de acetato de celulose, polissulfona (PS), polietersulfona (PES), cerâmica, fluoreto de polivinilideno (PVDF), nylon, metais ou polímeros inorgânicos.

Classificam-se ainda em isotrópicas e anisotrópicas. São ditas isotrópicas, as membranas que possuem regularidade no diâmetro dos poros, enquanto que nas anisotrópicas existe uma assimetria entre o diâmetro dos poros entre um lado e o outro da membrana.

As membranas anisotrópicas são ainda subdivididas em assimétricas e compostas. A membrana assimétrica possui uma película extremamente fina (0,2 a 1 μ) sobre um suporte poroso, ambas do mesmo material. Nas membranas compostas, o material da película e do suporte são normalmente diferentes e o processo de produção é obtido em duas etapas.

MICHAELS (1981) explicou que os processos de UF e MF são importantes uma vez que não envolvem mudança de fase. Um breve histórico da utilização de membranas é citado como, por exemplo, o aparecimento da primeira membrana sintética de alta permeabilidade para clarificação, em 1963, surgida da evolução de uma membrana de acetato de celulose para osmose reversa desenvolvida em 1950 e também da descoberta de um hidrogel-eletrolítico complexo e de suas propriedades anômalas de transporte de água (1960).

TULEY (1988) descreveu diferentes tipos de membranas para UF, MF e osmose reversa (OR), podendo ser de 1ª, 2ª e de 3ª geração, representadas por acetato de celulose, polissulfona e poliolefinas e cerâmica, respectivamente. Ênfase foi dada às membranas de cerâmica devido à sua alta resistência térmica (importante no processo de sanitização do tipo *clean in place*), ao pH (1 a 13), a sanitizantes e detergentes.

2.1.1.1. Membranas de Acetato de Celulose (AC)

Apresentam baixo custo, porém são afetadas por temperaturas superiores a 30°C e valores de pH abaixo de 3 e superiores a 8, além de serem sensíveis à ação microbiana, principalmente bolores (BEATON, 1979 e CHERIAN, 1998) possuindo baixa tolerância ao cloro.

A limitação das membranas assimétricas de acetato de celulose na dessalinização de águas levou ao desenvolvimento de novos polímeros com capacidade maior na rejeição do sal, porém com baixa permeabilidade à água.

2.1.1.2. Membranas de Polissulfona (PS)

São membranas de 2ª geração com estrutura composta por unidades de difenileno sulfona que confere às mesmas alta estabilidade, rigidez e resistência ao calor (75°C) podendo ser utilizadas temperaturas mais elevadas (125°C) e à oxidação. Podem operar em ampla faixa de pH (1 e 13), suportando limpeza cáustica e ácida e operando sob pressões de 2 a 8 Bar (30-120 psi) (TULEY, 1988; ANDRADE & PINTO, 1994; CHERIAN, 1998).

BRESLAU *et al.*, (1984) também investigaram sucos despectinizados, dando ênfase ao aumento da qualidade do produto final, utilizando membranas de polissulfona, hoje classificadas como de 2ª geração, com alta resistência térmica (75°C) e química bem como membranas fabricadas a partir de copolímeros de vinil-acrílico. Concluíram que as primeiras tinham uso limitado a temperaturas entre 45-50 °C.

Apesar de existirem estruturas de membranas mais sofisticadas, as membranas de polissulfona ainda são as mais utilizadas na clarificação de sucos devido ao seu baixo custo. JUAREZ & PAREDES-LOPES (1994) obtiveram suco de jicama (raiz marrom clara macia, comestível, succulenta e doce introduzida como nova cultura no México) clarificado nestas membranas (PS) com abertura de poro de 101cDa ($A=0,045\text{m}^2$) em sistema Pellicon Cassete da MILLIPORE utilizando pressões de 1,8 a 2,4Bar obtendo um fluxo médio de $13\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$ com recirculação do suco no sistema até que obtivesse 2,6 de VCR (Taxa de Volume de Concentração). Os teores de sólidos solúveis, sólidos totais e açúcares não variaram após o processo. Pelo seu alto teor de fibras e sólidos totais, (16,4 e 23%, respectivamente) podem ser aproveitados como fonte de amido e fibra alimentar.

2.1.1.3. Membranas de Polietersulfona (PES)

Possuem as mesmas características das membranas de polissulfona, porém, com diferença estrutural.

2.1.1.4. Membranas de Cerâmica (CE)

Constituem a 3ª geração de membranas, sendo de custo expressivamente mais elevado, porém apresentam como vantagem sobre as demais, resistência em toda a escala de pH e a altas temperaturas (400°C), também suportando altas pressões (20Bar = 290 psi) sem perda da capacidade de permeação, fato este que não ocorre àquelas de 1ª e de 2ª geração, que não resistem ao fenômeno de compactação (ANDRADE & PINTO, 1984).

Membranas de cerâmica para MF e UF de 0,01 a $0,2\mu$ foram utilizadas na clarificação de suco de maçã, aumentando a qualidade do mesmo e em cerca de 4 vezes a permeabilidade. Os sucos obtidos eram estéreis e, o aroma e sabor (*flavor*) foram bem preservados. Quando

comparados àqueles obtidos por membranas de polissulfona, apresentaram melhores resultados em termos de teor de açúcares e fosfatos (KONDRASHOV e KONDRASHOVA, 1996).

Pode-se ainda citar outros materiais utilizados na confecção de membranas filtrantes como aquelas tubulares de polietersulfona (PES) e de fluoreto de polivinilideno (PVdF), as quais serão também utilizadas no Sistema KOCH, na presente tese.

2.1.1.5. Membranas de Fluoreto de Polivinilideno (PVdF)

São membranas poliméricas de $\text{CH}_2 - \text{CF}_2$ – hidrofóbicas, possuindo alta resistência aos compostos clorados e outros solventes podendo ser autoclavadas, sendo resistentes à ação do limoneno.

2.1.1.6. Membranas Dinâmicas Auto-Formadas – *Self-forming Dynamic Membranes*

São membranas formadas pela própria solução a ser clarificada/permeada. MARCINKOWSKY *et al.*, (1966) foram os primeiros a descrever ou definir este tipo de membrana. No processo de filtração da solução contendo compostos orgânicos e inorgânicos esta se deposita sobre um suporte poroso, formando-a, sob determinadas condições de pressão. Isto é, a própria solução da alimentação do sistema de UF/MF forma a membrana dinâmica.

THOMAS *et al.*, (1986) clarificaram por UF, suco de maçã previamente despectinizado, com enzimas celulase e pectinase a 0,002% por 2 horas à 50°C, sob agitação constante. O sistema era composto de um tubo de aço inoxidável onde uma membrana de óxido metálico era formada na superfície interior do tubo poroso, à alta velocidade e pressões de 33 a 80Bar. O fluxo médio obtido foi de 1698L/m².h, a pressões de transmembrana (PTM)

que variaram de 26,6 a 35 Bar, porém, não especificavam o tamanho dos poros da membrana formada.

As membranas dinâmicas podem minimizar problemas de compactação e obstrução interna de poro (*fouling*) bem como da camada gel que se formam na superfície do suporte, tendo como principal vantagem promover uma alta permeabilidade, uma fácil regeneração e remoção de resíduos podendo ser formada por diferentes materiais ou substâncias.

Em 1991, SPENCER & THOMAS propuseram o termo *formed in place* para este tipo de membrana.

JIRARATANANON *et al.*, (1997), estudaram a eficiência de uma membrana dinâmica auto - formada sobre suporte poroso de cerâmica, na clarificação por UF/MF de suco de abacaxi concentrado a 60°Brix reconstituído a 12°Brix, quanto aos efeitos das condições experimentais sobre a formação da mesma e de seu desempenho e estabilidade, avaliando-a em termos de fluxo e rejeição de partículas e comparando-a a membranas de cerâmica. Os resultados revelaram que as melhores condições para sua formação foram quando operaram a 4,35Bar e velocidade tangencial de 2m/seg.

2.2. Tipos de Módulos

As membranas disponíveis são encontradas em módulos de quatro configurações: Quadro e Placas, Espiral, Tubular e Fibra Oca.

2.2.1. Módulo Quadro e Placas

O módulo Quadro e Placas é composto de duas placas delgadas de membrana separadas por um suporte plano, geralmente plástico, que funciona como canal para o fluxo de permeado ligados tipo “sanduíche”. Esses sanduíches são separados por espaçadores

planos, geralmente plásticos, que servem como canal de escoamento para a alimentação, sendo alternadamente rearranjados e mantidos unidos por um tubo central. A presença de canais finos que constituem o módulo, é suscetível ao entupimento. Uma desvantagem do sistema é a necessidade de ser realizada a desmontagem do equipamento para a limpeza (MERLO *et al.*, 1993).

2.2.2. Módulo Espiral

O módulo em espiral é uma extensão do quadro e placas onde duas camadas de membranas envolvem um espaçador, que também possui a função de ser o canal do permeado formando um “sanduíche”. Três lados do sanduíche são selados; o quarto lado é aberto e fixo a um tubo perfurado. O espaçador, com função complementar de canal de alimentação, é disposto sobre o “sanduíche” de membrana e o conjunto é enrolado na forma de espiral ao redor do tubo central perfurado. A alimentação escoar axialmente dentro dos canais formados pelo envoltório do espaçador do canal de alimentação. O permeado atravessa a membrana e faz o percurso espiral no espaçador de permeado até o tubo central perfurado que é o tubo coletor de permeado. Este tipo de configuração não trabalha bem com alimentação de fluidos com elevada concentração de sólidos em suspensão, podendo apresentar dificuldades na limpeza. É o sistema de custo menos elevado (MERLO *et al.*, 1993).

2.2.3. Módulo Tubular

O módulo tubular consiste em um conjunto de feixes paralelos de tubos revestidos internamente pela membrana. A alimentação pressurizada escoar no interior dos tubos, enquanto o permeado atravessa a membrana. O permeado é coletado na saída da carcaça que envolve os tubos enquanto o concentrado sai pelo outro lado do tubo (MALDONADO, 1991).

Tem como vantagem sua fácil limpeza (clean in place), podendo trabalhar com fluidos com maior viscosidade e quantidade de sólidos em suspensão, entretanto é a configuração que possui menor densidade de empacotamento (MERLO *et al.*, 1993).

2.2.4. Módulo para Membranas de Fibra Oca

O módulo de fibras ocas é uma variação do sistema tubular consistindo em um sistema de fibras individuais (3.000) com diâmetros externos de 0,2 a 1,2 mm e espessura de parede de aproximadamente 200 μ , seladas dentro de um compartimento tubular. A alimentação é bombeada pela extremidade do módulo e escoam dentro das fibras ocas. O permeado atravessa as paredes da membrana sendo recolhido em uma carcaça de aço inoxidável, enquanto que o concentrado deixa a unidade no lado oposto (CHERYAN, 1986 e MANS, 1988). Sua vantagem é que possui maior área de membrana por unidade de volume com melhor produtividade. Pode ser operado com baixas PTMs e taxas de escoamento, promovendo minimização dos gastos com energia (MERLO *et al.*, 1993).

2.2.5. Módulo Tubular com Membrana de Cerâmica

O sistema com membrana de cerâmica se situa entre as unidades tubular e fibras ocas em termos de diâmetro de tubo. Sua principal diferença em relação aos outros sistemas é o material com o qual é construído. Consiste de um bloco circular ou hexagonal de alfa-alumina podendo conter de 7 a 19 canais de 2 a 6 mm de diâmetro. A superfície interna dos canais é revestida com uma ou mais camadas de cerâmica microporosa que possui a menor porosidade formando a superfície da membrana sendo responsável pela permeação. O sistema de membrana de cerâmica pode ser formado por um ou vários desses elementos que ficam situados dentro de carcaça de aço inoxidável (MANS, 1988; MILLIPORE, 1992/1993).

Os módulos tubulares e de fibras ocas são os mais utilizados na UF/MF porém, a escolha do mesmo para uma determinada aplicação dependerá de vários aspectos como custo, características da alimentação, tipo de separação, capacidade de processamento, suscetibilidade à incrustação, facilidade de manutenção e operação da membrana e área disponível para a instalação.

2.3. Processos com Membranas Associados à Aplicação Prévia de Enzimas

Os fatores que afetam o fluxo do permeado durante o processamento de suco são devidos ao entupimento das membranas (*fouling*), podendo ser provocados por materiais orgânicos dissolvidos como proteínas, carboidratos, óleos, microorganismos, compostos inorgânicos de baixa solubilidade (carbonatos e sulfatos), colóides (pectina, amido) e matéria particulada (MERLO, 1994).

A fim de minimizar a polarização de concentração e o *fouling* nos sistemas de UF, MF, OR, bem como para facilitar a clarificação convencional de sucos de frutas, enzimas com diferentes especificidades são amplamente utilizadas nas indústrias quer seja com a finalidade de aumentar o rendimento de extração ou para aumentar o fluxo de suco permeado. As vantagens, no caso dos processos de clarificação por membranas, podem ser obtidas a partir de pequenas concentrações de enzimas porém, podem ocorrer limitações quanto à sua aplicação. Por exemplo, a fragmentação demasiada da pectina e/ou do amido podem causar obstrução interna nos poros das membranas reduzindo o fluxo de suco permeado.

2.3.1. Polarização de Concentração e *Fouling* x Hidrólise Enzimática

A polarização de concentração é caracterizada pelo aumento de solutos na superfície da membrana ocorrendo da seguinte forma: o soluto é carregado, por convecção do solvente, até a superfície da membrana; na superfície da mesma, o solvente permeia a membrana deixando o soluto para trás. Como a taxa de permeação do solvente é mais elevada do que a difusão do soluto para o seio da alimentação, o mesmo vai sendo acumulado na superfície da membrana. Muitas vezes, ocorre a formação de uma camada gel (*cake*) na superfície da membrana, a qual confere uma permeabilidade diferente daquela da membrana porém, quando esta camada é mais aderente recebe o nome de *fouling*. O fluxo de permeado pode passar a ser controlado pela permeabilidade do gel formado (MERLO, 1993). A diferença entre *fouling* e a polarização de concentração é que o primeiro, não é reversível apenas com mudanças realizadas nas condições do processo, como por exemplo a retrolavagem.

MICHAELS (1981) foi um dos primeiros a descrever a polarização de concentração como mais sério problema no entupimento de membranas. O fenômeno se manifesta pela redução contínua do fluxo de permeação independentemente da concentração de solutos da alimentação e das condições hidrodinâmicas. Quando ocorre a obstrução dos poros, o módulo deve ser desmontado porém, de acordo com o tipo de material da membrana os procedimentos normais de clean in place podem se tornar ineficientes ou até mesmo comprometerem a integridade e a vida útil da mesma, consequentemente onerando o processo (detergentes, reagentes, etc.).

DOKO *et al.*, 1991 comprovaram a perda da integridade das membranas e a redução de sua vida útil, pesquisando as consequências do *fouling* e de macromoléculas em membrana de polissulfona de 10KDa na clarificação de suco de abacaxi. Os resultados obtidos comprovaram que a filtração por membranas em suco de abacaxi é bastante complexa, uma vez que as

macromoléculas promovem obstrução dos poros e pela formação de sub-camada sobre a superfície da membrana, onde sua eficiência é governada pelos agentes causadores do *fouling*.

HENK *et al.* (1991) analisaram amostras de suco de maçã quanto à açúcares, ácidos, cor, polifenóis, fluxos de permeado e, o teor e composição dos polissacarídeos, obtidas por processos de prensagem, polpa tratada enzimaticamente ou totalmente liquefeita e subsequentes clarificação com bentonite, gelatina e sílica-sol ou por UF com membrana não celulósica de 60 KDa. Os resultados obtidos revelaram que somente 40-70% da fração neutra de arabinanas pode ser removida pela UF. O material ácido de alto peso molecular e rico em arabinose presente, particularmente, no suco liquefeito deve ser considerado como um precursor para a formação de turbidez (*haze*), podendo também ser removido pela UF porém, observaram rápido declínio no fluxo devido ao *fouling* das membranas.

A utilização de enzimas no processamento de sucos de frutas é amplamente aplicada na indústria de alimentos, em geral, visando maior rendimento de extração, redução da viscosidade e consequente aumento nas taxas de filtração. Na indústria de sucos de frutas as mais utilizadas são as amilases, pectinases, celulasas, hemicelulasas, entre outras.

CRUESS & CELMER (1938) clarificaram suco de maçã utilizando pectinase e observaram que não houve alteração em suas características sensoriais assim como FOGARTY e WARD (1974).

Com a disponibilidade de enzimas comerciais, vários experimentos foram realizados, a fim de se observar vantagens e desvantagens de sua aplicação.

HASHIZUME e LATTIMER (1974) utilizaram ULTRAZYM 100 na clarificação de suco de uva observando aumento no rendimento de extração e, quando foi clarificado em sistema de membranas, puderam observar que o pré-tratamento enzimático possibilitava a

utilização de membranas com menor abertura de poro. Posteriormente, GRAMPP (1981) obteve os mesmos resultados.

Quanto à redução da viscosidade, ROMBOUTS e PELNIK (1978) comprovaram que o tratamento enzimático foi efetivo para vários tipos de suco de frutas.

Em 1981, VÍQUEZ *et al.*, utilizaram 6 enzimas comerciais na clarificação de suco de banana obtendo melhores resultados, em termos de redução de viscosidade, com ULTRAZYIV1 100.

PADLLLA & MCLELLAN (1989) despectinizaram suco de maçã com 0,012% de pectinase e posterior clarificação por UF em membranas de fibra oca de polissulfona de 10, 50, 100 e 500KDa operando a 1,2Bar e temperaturas de 25-35°C, a fim de minimizar perdas de compostos voláteis.

Enzimas obtidas de microrganismos também têm sido produzidas e, GOMEZ-RUIZ *et al.*, (1988) obtiveram uma endo-poligalacturonase a partir de *Kluyveromices fragili* e compararam seu desempenho com enzimas comerciais. Concluíram que a enzima obtida poderia substituir as enzimas comerciais nos processos de clarificação de suco de maçã.

WOSIACKI *et al.*, (1992) determinaram que a concentração ótima de ULTRAZYM 100, é de 2.Q/111_, na clarificação de suco de maçã pelo processo convencional, o qual utiliza bentonite e gelatina.

SREENATH *et al.*, (1994) utilizaram pectinase e celulase comerciais para obter melhor rendimento de extração de polpa e de resíduos da industrialização de suco de abacaxi. Os resultados obtidos revelaram que houve um aumento no rendimento de suco de 81-86% quando comparado ao rendimento do suco não tratado (72%). Porém os sucos obtidos com a mistura de PECTINEX + CELUCLAST não foram considerados aceitáveis quando comparados ao suco controle obtendo baixo escore no teste sensorial.

HERNANDEZ *et al.*, (1995), utilizaram membranas de polissulfona de 500 KDa (fibra oca) com área total de permeação de 4,68m², PTM de 1,52Bar à 25°C, com a finalidade de reduzir a viscosidade de suco de laranja a ser posteriormente concentrado a 45 e 66°Brix, em evaporador TASTE. Os resultados obtidos demonstraram que após a UF houve uma redução na viscosidade do suco de 164 para 15,55 mPas (90,8%) bem como nos teores de sólidos solúveis de 10,8 para 9,8 e de pectina de 3,21mg/g para 0,0057mg/g. O comportamento dos sucos permeados tendeu a Newtoniano até uma concentração de 41,2°Brix e os valores dos coeficientes de correlação foram superiores a 0,994 porém, a concentrações maiores que 51,4°Brix, houve mudanças no comportamento reológico na faixa de temperatura estudada.

BRASIL *et al.*, (1996) empregaram CLAREX-L, enzima pectinolítica a fim de aumentar o rendimento de extração e diminuir a viscosidade de suco de goiaba (*Psidium guajava* L.). Os resultados comprovaram que houve um aumento na extração de suco para 84,70% quando se realizava o processo de extração conjugado, sendo a concentração ideal de enzima de 600ppm, em um tempo de incubação de 120 minutos a 45°C.

CARDOSO *et al.*, (1998) utilizaram as enzimas comerciais pectinase, invertase e glicose-isomerase em purê de banana (*Musa cavendishii*) para a obtenção de suco, sob condições amenas de hidrólise (45°C/15minutos), comparando os resultados obtidos com outros tratamentos. A adição de invertase provocou aumento na doçura, pela hidrólise da sacarose, e diminuiu a viscosidade. A adição de glicose-isomerase não alterou significativamente o teor de frutose (aumento na doçura).

A utilização de certo tipo de enzima como a lacase (polifenoloxidase) utilizada por GOKMEN *et al.*, (1998) para clarificar sucos de maçã comerciais em membranas comerciais de celulose regenerada de 10 e 100KDa e em membranas compostas de 22,5%(a e b) e 17,5% (c) de polietersulfona (40KDa) contendo 7,5 (a); 5,0 (b) e 5,0 (c) de polivinilpirrolidona (PVP) para retirar polifenóis e pigmentos pode promover turbidez pós-clarificação. Comprovaram que o pré-tratamento com esta enzima, diminuiu a concentração de polifenóis porém não minimizou reações de escurecimento (aumento da cor) e turvação após a UF, promovendo efeito inverso. A permeabilidade hidráulica das membranas variou de 18, 104 e 140L/m².h nas membranas a, b e c e de 60 (10KDa) e 725L/m².h. para as membranas comerciais. A utilização das membranas com PVP reduziu os polifenóis dos sucos sem tratamento com lacase.

STUTZ, (1993) confirmou o aumento de polifenóis em sucos tratados com lacase podendo-se obter sucos estáveis utilizando processos de clarificação por UF porém, a utilização de lacase promoveu aumento na coloração e turbidez durante a estocagem.

CILLIERS & SINGLETON (1989) anteriormente haviam confirmado que a coloração desenvolvida após a estocagem do suco de maçã tratado com lacase é devida às quinonas formadas e à passagem desses compostos através da membrana e que, uma vez formadas, sua natureza altamente eletrolítica, as faz suscetíveis a um ataque nucleofílico e pode facilmente condensar pigmentos de coloração escura. Por outro lado, OZNLANSIG & LEE (1990) reportaram que orto-quinonas de ácidos fenólicos enzimaticamente oxidados podem também oxidar outros polifenóis, por uma reação conjugada, reagindo com a hidroquinona formando produtos escuros de condensação.

Como já mencionado, os sólidos em suspensão e macromoléculas são conduzidos por convecção pela superfície das membranas de UF e MIE, onde são separados da solução da

alimentação. O material que não atravessa a membrana gera perfis de concentração (polarização de concentração) e o aumento dessa concentração pode gerar uma mudança de fase conduzindo à formação de uma camada gel interfacial, que fornece resistência hidráulica, ao fluxo de suco permeado, adicional àquela da membrana. Em condições estáveis, a camada gel adicional alcança uma espessura constante mediada pelo equilíbrio dinâmico entre a taxa de convecção e a difusão. Se o material acumulado na superfície da membrana interagir fisico-quimicamente com a membrana ou consigo mesmo, um mecanismo de *fouling*, por bloqueio dos poros, através da penetração de solutos em seu interior ocorre mais prontamente que a formação da camada gel na interface. Como consequência, o fluxo de suco permeado decresce rapidamente nos primeiros 1030 minutos seguido de um declínio gradual a valores constantes.

O efeito do *fouling* sobre o desempenho do fluxo de suco de laranja integral foi avaliado experimentalmente e teoricamente por TODISCO *et al.*, (1996) utilizando sistema tubular com 3 membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) de tamanho de poro de $0,3\mu$; área total de permeação de $0,05\text{m}^2$; pressões de 0,3 a 1Bar e velocidade tangencial de 0,8 a 1m/seg., à 19°C . Os resultados demonstraram que o fluxo de suco permeado pode aumentar com o aumento da PTM e da velocidade de alimentação aplicadas. Quando a alimentação do suco possuía número de Reynolds entre 5000 e 10000, a pressão devia ser mantida a 0,3Bar (valor mínimo) a fim de que se reduzisse a formação da camada gel. Entretanto, a números de Reynolds superiores a 15000 (maior concentração de solutos), o *fouling* era principalmente governado por um mecanismo de bloqueio completo dos poros das membranas, o que significa que a formação da camada é minimizada, embora a área de filtração se torne menor. O fluxo pode ser aumentado através do aumento da pressão como foi obtido quando utilizaram alimentação a 5000 Re e pressão de 0,5-0,7 Bar. O suco de laranja integral possuía 10° Brix;

0,034g/litro de pectina e turbidez de 20,6 NTU enquanto que o permeado apresentou valores de 8,0°Brix; ausência de pectina e 75,6 NTU para turbidez.

LOZANO *et al.*, (1996) utilizaram membranas de fibra oca de 50KDa na clarificação de suco de maçã pasteurizado com a finalidade de melhor conhecer o fenômeno que governa a formação da camada gel durante a UF. Ao final do processo, as fibras foram cortadas em pedaços e analisadas por microscopia eletrônica. O efeito do VCR (volume inicial de alimentação/volume final de retentado) nas fibras foi determinado numa faixa de 0 a 1,56 Bar. Concluíram que a concentração de solutos na camada gel variou de 300 a 700nm aumentando de acordo com o aumento do VCR e, que a retroalimentação limpou efetivamente a fibra removendo a camada sem compactar a superfície da membrana. O tratamento enzimático com pectinase, para limpeza, não promoveu a recuperação da permeabilidade original das membranas.

Os problemas de *fouling* podem vir a ser minimizados com a diminuição da polarização de concentração, através do pré-tratamento enzimático dos sucos, bem como com a diminuição da pressão da alimentação, aumento da turbulência através de fluxos mais elevados, utilização de canais de alimentação mais estreitos ou utilizando técnicas de retrolavagem (inversão do fluxo), alimentação por pulsos ou operação intermitente liga-desliga (BRESLAU *et al.*, 1984 e FANE, 1994).

A retrolavagem com gases como o ar ou nitrogênio (N₂) pode ser uma alternativa para tentar minimizar a polarização de concentração. Estes gases foram utilizados por SU *et al.*, (1993) no estudo dos efeitos dos teores de pectina, sobre o fluxo de permeado e a turbidez, em uma suspensão de sucos de maçã, contendo pectina comercial (1%) e em sucos comerciais despectinizados, sob condições de baixas pressões de alimentação (35-209 KPa) em sistema de com membranas tipo fibra oca de polipropileno de 0,2μ. A retrolavagem periódica com ar

ou nitrogênio removeu os sólidos do exterior das membranas. Os sucos comerciais após filtração vácuo e MF proporcionaram um fluxo de 100-110L/m².h., em 2 horas de processo, enquanto que naqueles com pectina comercial (1%), o fluxo foi de 70L/m².h. em 1,5 horas. A turbidez de ambos os sucos permeados foi de 0,69 NTU (unidades nefelométricas de turbidez), apresentando-se os mesmos comercialmente estéreis após o processo.

PADILLA-ZACOUR & McLELLAN (1993), utilizando membranas de cerâmica de 0,2μ. (A = 0,2m²) na clarificação de suco de maçã despectinizado com 0,012% de pectinase e controle através do teste do álcool, verificaram que o fluxo era mais elevado quando altas velocidades de alimentação eram aplicadas (14,6L/segundo), bem como altas temperaturas (50°C), e que o aumento da PTM foi um fator positivo somente quando à altas temperaturas. O fluxo de suco, em condições ótimas, situou-se entre 400 e 500L/m².h. Observaram diminuição no fluxo, de 40-50%, quando suco não despectinizado foi utilizado. A retrolavagem periódica durante o processo em condições ótimas de alta temperatura, alta velocidade de alimentação e baixa pressão, não aumentaram o fluxo significativamente.

Os resultados mostraram que o maior componente à resistência total da membrana é o *fouling*. Concluíram que o aumento da temperatura e da velocidade aumentam o fluxo a qualquer PTM. O aumento da PTM diminui o fluxo a baixas velocidades de alimentação e temperaturas. Por outro lado, o aumento da PTM aumenta o fluxo a altas temperaturas e velocidades.

WU *et al.*, (1990) compararam sistemas de UF e de MF em suco de maçã despectinizado com KLERZYME 200, utilizando membranas de 5 e 50KDa (polissulfona espiral) e de 0,14 (cerâmica). Os sucos foram filtrados antes dos processos de UF e MF. Os resultados obtidos evidenciaram nítidas diferenças na turbidez e cor dos sucos clarificados. Os permeados da UF eram mais luminosos (brilhantes e claros) enquanto que aqueles da MF eram mais escuros. O teor de sólidos totais variou 13,54 (0,1μ); 12,92 e 13,01 (5 e 50KDa) e

o teor de sólidos solúveis 12,4; 12 e 11,9, respectivamente. Não houve diferenças sensoriais significativas entre os 3 sucos porém, os sucos obtidos por MF foram preferidos em termos de sabor. Apesar de não terem sido citadas as condições de operação, os fluxos médios foram de 111,9 (MF) e de 28,5L/m².h.(50KDa). O consumo energético foi similar em ambas (UF e MT).

CHAO *et al.*, (1992) clarificaram suco de maracujá (13,4°Brix) previamente despectinizado com ROHAPEC D5L (20ppm/1hora) a 45°C, para posterior concentração por osmose reversa. As membranas de UF eram de polissulfona de 100KDa (A= 0,144m²) e as de osmose de poliamida (HR95). O processo foi operado a 5,0Bar/20,8°C e o fluxo médio obtido de 24L/m².h. enquanto que na concentração por OR a PTM foi de 46,5Bar e temperatura de 25°C, com fluxo médio de 24,8L/m².h. Observaram perdas em sólidos solúveis, açúcares e substâncias voláteis e redução na viscosidade. A utilização de tratamento enzimático prévio, a fim de que se obtivesse maiores taxas de fluxo, melhor retenção de compostos orgânicos tais como açúcares, ácidos e compostos aromáticos entre outros, no suco clarificado, foi testada por vários autores. Dentre eles, THOMAS *et al.*, (1986) utilizaram enzima pectinolítica comercial ROHAPECT 706 e PECTINEX ULTRA-SP-L em concentrações que variaram de 0 a 0,066%, a 50°C, por 2 horas, em purê de maçã, com posterior UF utilizando membranas de óxido metálico, com uma única passagem pelo sistema. Obtiveram alta recuperação de suco (85%) e altos fluxos, sendo que a pressão de operação mínima conseguida, foi com o suco despectinizado com 0,044% de pectinase.

Outros experimentos foram realizados utilizando-se a técnica de pré-tratamento enzimático de sucos, polpas e néctares, como por exemplo SHEU *et al.*,(1987); THOMAS *et al.*, (1986); PEPPER, (1987); LOZANO *et al.*, e RAO *et al.*, (1987) comprovando que a despectinização prévia dos sucos promovia maior recuperação de suco (95-97%), bem como

de ácidos tituláveis, sólidos solúveis, maior retenção de sabor e aroma e taxas de fluxo mais elevadas.

Em trabalhos mais recentes, ITOUA-GASSAYE *et al.*, (1990) utilizaram sistema tubular e quadro e placas com membranas de cerâmica e polissulfona de MWC de 0,22 μ , na clarificação de suco de maçã despectinizado com RAPIDASE C50P e C20 e hemicelulase, concluindo que o tratamento enzimático prévio melhorava a taxa de filtração. Por outro lado, observaram que as membranas minerais são menos sensíveis à retenção de aromas no suco que as membranas orgânicas devido às interações físico-químicas entre as substâncias pécicas e a membrana de polissulfona.

BEN AMAR *et al.*, (1990) utilizaram membranas de cerâmica e de carbono de 0,2 μ na NIF de sucos de maçã integral e despectinizados com preparado enzimático comercial 3XL, da NOVONORDISK, na concentração de 0,04% por 2 horas a 50°C.

Em 1991, ITOUA-GASSAYE *et al.* publicaram dois trabalhos sobre a MF de suco de abacaxi previamente despectinizado, em sistema com membranas tubulares de alumina e óxido de zircônio sobre suporte de carbono e membrana plana de acrílico copolimérico sobre suporte de nylon. Concluíram que a limitação do fluxo de filtrado é devida à retenção de substâncias pécicas a nível de membrana, sendo o tratamento enzimático prévio favorável ao fracionamento da pectina porém, ao liberar também partículas muito pequenas, o tratamento enzimático pode tornar-se um fator favorável à obstrução interna das membranas, fazendo com que a operação de retrolavagem (retroalimentação) se torne pouco eficaz.

SAURA *et al.* (1991) utilizaram ULTRAZYM 100G e ROHAPECT C na despectinização de suco de limão em sistema de UF e NEF com membranas tubulares e de fibra oca. O sistema de MF mostrou-se mais eficiente em termos de volume de permeado por unidade de tempo quando comparado a UF e, a adição de ULTRAZYM

100G (200ppm) aumentou o fluxo de 20 para 40L/m².h. na UF e de 50 para 80L/m².h. na MF, enquanto que a adição de ROHAPECT C (600ppm) manteve o mesmo aumento quanto à UF porém, no sistema de MF este aumento foi de 50 para 90L/m².h.

O desempenho de membranas quanto ao volume de fluxo e limpidez (% transmitância) do permeado, foi avaliada por CHAMCHONG & NOOMHORM (1991) na clarificação de suco de tangerina em sistema de membranas de polissulfona de 25; 50; 100KDa e, 0,1 e 0,2μ, em escala de laboratório, com área total de 0,14m². Foram utilizadas enzimas pécticas (poligalacturonase), ajuste do pH com posterior clarificação por UF/MF, operando a PTMs de 1 a 2,0Bar; 0,96-3,5 m/s (velocidade de filtração) e temperatura de 25°C. Os sucos tratados com a enzima e pH ajustado em 2, resultaram em um sobrenadante mais límpido em relação àqueles tratados somente com a enzima. O fluxo mais elevado foi obtido utilizando-se membrana de 0,1μ. O fluxo aumentou de acordo com o aumento da PTM (2,0Bar) e a velocidade de filtração (3,5m/s) sendo o mesmo, nestas condições, de 69L/m².h (0,1μ). Porém, a melhor limpidez em termos de permeado, foi obtida à altas PTMs e baixas velocidades de filtração, devido ao efeito da camada de soluto (*fouling*) na superfície da membrana, que atuou como um filtro secundário com menor tamanho de poro.

CAPANNELLI *et al.*, (1992) utilizaram diferentes sistemas de membranas de UF e MF na clarificação e posterior osmose reversa em sucos de laranja e de limão. Os polímeros das membranas foram polissulfona (20 a 200KDa), fluoreto de polivinilideno (15 a 200KDa) e α-alumina (> 2.000KDa), em sistemas piloto e semi-industrial de membranas com configuração tubular, fibra oca e quadro e placas (*plate and frame*). As condições de operação variaram, em PTM, na faixa de 0,5 – 4,0Bar e as temperaturas de 20 a 40°C, com velocidades na superfície das membranas de 0,5 - 12 m/s. Os fluxos de

permeado, de uma forma geral, foram de 10 a 60L/m².h., independentemente do tipo de membrana, MWC e do suco (laranja ou limão). Pectina e óleos essenciais foram quase todos retidos pelas membranas, o que melhorou o sabor dos sucos clarificados em relação àqueles íntegros. Vitamina C (ácido ascórbico) foi preservada ((670 para 620 no suco de laranja e 330 para 290mg/L, no suco de limão). Foi também observada a presença de depósito fibroso nas superfícies das membranas, sendo os mesmos independentes do tipo de membrana ou tamanho de poro utilizados. A formação dos depósitos parece ser um fenômeno dinâmico, não parecendo envolver qualquer interação específica com a membrana e não pode ser considerado um *fouling*, uma vez que com a limpeza do sistema o fluxo é restabelecido.

CONSTENLA & LOZANO (1995) comparam os efeitos da clarificação por UF com aqueles da clarificação convencional, com bentonite e gelatina, em sucos de maçã pasteurizado. Na UF, foram utilizadas membranas de fibra oca de 30, 50 e 100KDa com e sem tratamento enzimático prévio. Os resultados mostraram que, após 30 dias, a 37,5°C, a qualidade e a estabilidade dos sucos clarificados por UF era melhor que àquela dos sucos obtidos pelo processo convencional. Entretanto, o tratamento com enzima pectinolítica, antes da UF, aumentou a coloração e a taxa de *browning* dos sucos. Em termos de turbidez (*haze*), não houve diferenças significativas entre os tratamentos, após a estocagem.

KIRK *et al.*, (1983); YILDIZ & WILEY (1993); TZENG e ZALL (1990) e BELLEVILLE *et al.*, (1990) verificaram que a pectina tem influência relevante no *fouling* de membranas e filtros sendo que, quanto maior a sua concentração menor será o fluxo de suco permeado. No suco de maçã previamente filtrado à vácuo, realizando-se a retro - lavagem com gás a cada 15 minutos, obtiveram aumento no fluxo de 100 para 150L/m².h. em 2 horas

de processo, a uma velocidade de alimentação constante de 0,45m/segundo. O fluxo foi estabilizado entre 70-80L/m².h em 2 horas de processo.

Os efeitos da concentração de pectina e da velocidade da filtração tangencial na MF de soluções diluídas de pectina através da passagem por membrana macroporosa de titânio contendo enzima imobilizada (pectinase), foram estudados por SZANIAWSKI (1996). A permeabilidade da membrana de titânio com, aproximadamente, 5g/m² de pectinase imobilizada, mostrou-se bem mais elevada quando comparada à membrana controle, sem pectinase imobilizada, nos experimentos onde as concentrações de pectina variaram de 0,4 a 2,6% à velocidades de filtração de 0,8 a 2,6m/s. Concluíram que a permeabilidade aumentou com o aumento da velocidade de filtração e com a diminuição da concentração de pectina das soluções.

YOO *et al.* (1995) analisaram o efeito da purificação e da clarificação de suco de cana de açúcar por UF, utilizando membranas de 200-300; 70; 30 e 10 KDa, concluindo que o fluxo aumenta linearmente ao *MWC* da membrana. Ocorreram pequenas variações no pH, glicose e Brix. As invertases e polifenoloxidasas não foram detectadas quando utilizaram membranas de baixo *MWC*. Proteínas foram rejeitadas em menos de 10% e a cor (absorbância) e a turbidez foram reduzidas em 90% em todos os processos.

KIM *et al.*, (1995) clarificaram suco de maçã por UF e, em particular, examinaram as propriedades do fluido e os efeitos das variáveis do processo tais como: PTMs (0,5 - 2,0 Bar), temperaturas (20-50°C) e taxas de fluxo (0,8-1,0L/min.), utilizando membranas de polissulfona de 30KDa, em escala experimental. Concluíram que os fluxos de permeado aumentam com o aumento da PTM e com o aumento da temperatura. Mudanças no fluxo de permeado são menos dependentes da taxa de fluxo. O fluxo de permeado diminui e o *fouling*

aumenta com o tempo de processo, decrescendo este fluxo em 60%, após 180 minutos. A limpidez dos sucos obtidos é superior àquela dos sucos clarificados com pectinases.

RIEDL *et al.*, (1996) estudaram as formas pelas quais, o pré-tratamento enzimático do suco de maçã e a superfície da estrutura da membrana de MF influenciam na morfologia da camada de *fouling* e no comportamento de resistência ao fluxo de permeado, utilizando membranas de PVdF, PS, PES e nylon. O efeito da pectina, taninos condensados, gelatina e do tratamento enzimático com pectinase e tirosinase sobre a distribuição do tamanho de partículas no suco de maçã foi monitorado a laser. Uma quantidade de suco de maçã, filtrada convencionalmente (*dead-end*), foi utilizada para determinar a resistência da camada de *fouling* sobre as membranas de PVdF, PS, PES e de nylon. A seguir foram submetidas à microscopia, para caracterizar a estrutura superficial das membranas limpas e com *fouling*. Concluíram que o tamanho das partículas e a força das interações partícula-partícula, afetam extremamente o comportamento do *fouling*. As camadas de *fouling* de alta resistência apresentaram estrutura mais densa (PS e nylon), enquanto que aquelas com *fouling* de baixa resistência eram mais porosas (PVdF e PES).

O fluxo de permeado estacionário no suco de maçã foi estudado por CONSTENLA e LOZANO (1996) quando utilizaram sistema de UF com membranas de fibra oca (polissulfona) de 50KDa, a 50°C (temperatura alternativa ao tratamento enzimático) reduzindo riscos de contaminação, ao mesmo tempo reduzindo a viscosidade. As taxas de fluxo foram 10; 12,5 e 15 L/min. e a razão dos volumes de concentração (VCR) foram de 1; 1,5 e 2,0 determinadas a PTMs entre 0 - 1,5Bar. O fluxo mostrou comportamento assintótico e provou ser independente da PTM a um valor que aumentou com a taxa de fluxo e o VCR.

MILNES *et al.* (1996) comentou que, devido aos processos empregados na extração de sucos cítricos, cerca de 40-50% dos sólidos solúveis são perdidos e que somente as células da polpa são recuperadas. Utilizando-se a tecnologia combinada de UF e adsorventes pode-se aumentar o rendimento de extração de suco de 50-60% para 80-85%. A recuperação desses sólidos solúveis pode ser utilizada para suplementar o rendimento de suco original, produzindo bases com alto teor de polpas e desenvolver substitutos para o xarope de milho.

LENGGENHAGER & LYNDON (1998) publicaram trabalho sobre a utilização de adsorventes considerando a UF associada ao uso de adsorventes para a estabilização do haze em sucos de maçã e de pera, onde o amido residual pode afetar a UF reduzindo em 40% o desempenho do equipamento. Concluíram que o pré-tratamento enzimático, quando produz liquefação total, acarretou um aumento de 50% no fluxo porém, sucos reconstituídos ou sucos integrais que foram decantados são mais difíceis de serem filtrados do que aqueles que foram prensados. Constataram também que a elevada quantidade de partículas extremamente reduzidas conduziu à formação de *fouling*, produzindo efeito negativo no fluxo de suco permeado, reduzindo 70% de sua capacidade enquanto que, esse efeito foi menor nos sucos decantados. Foram observadas reduções na cor, ácidos, hidroximetilfurfural (HMF) e diminuição das ligações tanino-Fe.

JIRARATANANON *et al.* (1997), estudaram a auto-formação de membrana dinâmica em suporte poroso de cerâmica, onde foi utilizado suco de abacaxi não despectinizado, a 12°Brix, em experimentos realizados a 25°C, através da circulação do mesmo a PTMs de 1,0; 2,0 e 3,0Bar e velocidades de filtração tangencial de 1,30-3,95m/s, em módulo com membrana de cerâmica, por 1 hora de processo. Os dados experimentais, em termos de fluxo e rejeição, mostraram que após 30 minutos de circulação do suco, existia uma membrana dinâmica bem formada quando o mesmo era circulado sob uma pressão de 3Bar e velocidade de filtração de

2m/s, na qual valores constantes de fluxo (60L/m².h.) e rejeição de macromoléculas (84-87%) e açúcares (8%) obtidos da filtração, enquanto que os valores correspondentes para UF em membrana de alumina de 50KDa em condições equivalentes, foram de 158L/m².h., 91% e 10,5%, respectivamente, mostrando-se desta forma, a UF mais promissora.

GEHLERT *et al.*, (1998) testaram membranas de configuração helicoidal e linear de polietersulfona (PES) com tamanhos de poro de 0,1µ e de 100KDa, em módulos de MF e UF, utilizando soluções de dextrana (menor *fouling*) e soro de albumina bovina-SAB (maior *fouling*) para a UF. Ao mesmo tempo, compararam o desempenho das membranas de configuração linear e helicoidal (membranas de fibra oca espiral) com aquelas MF utilizando soluções de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*). As mesmas condições de PTM e fluxo foram mantidas nos experimentos. Quando utilizaram módulos de configuração helicoidal aumentou de 20 a 200% para soluções de dextrana enquanto que para o SAB foi maior que 85, quando comparadas a módulos de configuração linear. O mesmo resultado foi obtido quando se testou a suspensão de leveduras (entre 0,5 e 1%, em peso seco) por UF e MF. A PTM constante, o aumento no fluxo para a UF foi a 30 a 120%, enquanto que a fluxo constante a capacidade foi 4,5 vezes maior para a UF quando comparada a MI. A altas concentrações de levedura (5,1 –6,8%), embora não tenha sido observado aumento ou melhora no fluxo entre os módulos linear e helicoidal de UF, na UF os fluxos foram 72% maiores que aqueles em MF, com a mesma concentração de leveduras. O módulo helicoidal exibiu fluxos maiores entre 30 – 90% do que aqueles obtidos no módulo linear. A um fluxo constante (117 - 137L/m².h) e concentrações de leveduras de 0,65 a 2,7%, a capacidade foi aumentada de 10 a 20 vezes no módulo helicoidal em relação ao módulo linear. Os resultados obtidos comprovaram que as suspensões de leveduras são agentes promotores de *fouling*. Para fluxo na UF (70L/m².h) à altas concentrações de leveduras (4,3 a 7,7%) x 10⁷ células/mL ou 5,1-

6,8%, a capacidade (carga) do módulo helicoidal também foi 10 vezes superior que o linear. As leveduras também foram dominantes na promoção do “*fouling*”. Uma nova correlação de transferência de massa para UF de soluções de dextrana para fluxo laminar em módulos helicoidais de fibra oca foi obtida, $Sh=0,173Re^{0,55} Sc^{0,33} (a/R_c)^{0,07}$.

SAKHO *et al.*, (1998) testaram diferentes concentrações (0,30 a 1,54U/100g) de enzimas pectinolíticas comerciais, na maceração de polpa de manga a fim de observar redução na viscosidade e seu efeito sobre compostos voláteis. A concentração ideal de enzima (0,90U/100g) promoveu maior redução na viscosidade, não havendo alterações a concentrações acima deste valor. As alterações em termos de compostos voláteis responsáveis pelo *flavour* foram consideradas insignificantes.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foi utilizado suco de abacaxi integral pasteurizado hidrolisado com enzima pectinolítica ULTRA= 100G (100ppm por 30 minutos) na clarificação nos 2 sistemas de membranas de UF/MF: Quadro e Placas e Tubular, descrito no Capítulo I.

3.2. Equipamentos

Para os processos de clarificação do suco de abacaxi hidrolisado foram utilizados os sistemas Quadro e Placas (QP) – DSS Filtration Systems, Dinamarca, para membranas planas circulares de polissulfona e Tubular (T) – KOCH, Estados Unidos, com membranas tubulares de polietersulfona e fluoreto de polinilideno, descritos a seguir.

3.2.1. Sistema Quadro e Placas (QP) – DSS

O Sistema Quadro e Placas M20-DSS foi operado com 40 membranas planas-circulares de PS (capacidade máxima) possuindo uma área total de permeação de 0,72m². As membranas utilizadas neste sistema foram doadas pela DSS - Filtration possuindo aberturas de poro de 50 e 100KDa e de 0,1 e 0,45μ, respectivamente.

3.2.1.1. Higienização do Sistema e das Membranas

Realizou-se a higienização do sistema após cada processo, segundo recomendações do fabricante, fazendo-se recircular 10 litros de solução de NaOH a 1% por 20 minutos seguida de recirculação com água por mais 20 minutos, até que o NaOH fosse eliminado. O controle foi realizado adicionando-se fenolftaleína à água. A seguir, a permeabilidade hidráulica das membranas era determinada.

3.2.1.2. Permeabilidade Hidráulica

A determinação da permeabilidade hidráulica das membranas e do fluxo de suco permeado foi realizada operando-se os sistemas nas PTMs de cada processo, a uma temperatura de operação de 22-24°C, onde o tempo, em segundos, era cronometrado manualmente, para um determinado volume (mL) medido em proveta, antes e após a clarificação do suco de abacaxi hidrolisado. A finalidade do teste foi verificar se, após o processo com a membrana em questão, sua permeabilidade hidráulica inicial seria recuperada.

O fluxo hidráulico foi calculado pela fórmula:

$J = L/m^2.h.$, onde:

J = fluxo

L = volume de permeado, em litros

m² = área de membrana

h = tempo, em horas

3.2.2. Sistema Protosep–IV - KOCH

O Sistema Tubular da Koch era composto por uma membrana tubular de polietersulfona (PES) e a outra utilizada de fluoreto de polivinilideno (PVdF), com tamanhos de poro de 0,3 μ e 30-80KDa, respectivamente.

3.2.2.1. Higienização do Sistema e das Membranas

A limpeza e higienização das membranas foi realizada após cada processo, também seguindo-se recomendação do fabricante. Inicialmente fazia-se circular água pelo sistema a fim de remover suco e polpa das linhas de permeado e do retentado; a seguir recirculava-se solução cloro - alcalina com 1% de NaOH (pH = 11) aquecida a 45°C por 30 minutos; água aquecida era recirculada à pressão de 1,5Bar a fim de que a permeabilidade hidráulica fosse recuperada.

Para a desinfecção do sistema e membranas, utilizou-se solução de peróxido de hidrogênio a 1% seguida de lavagem com água destilada + solução de formaldeído a 1% e ao final recirculação de água destilada.

3.2.2.2. Permeabilidade Hidráulica

O teste de permeabilidade foi conduzido no Sistema Koch, nas mesmas condições descritas em 3.3.1.2.

3.3. Processos de Clarificação nos Sistemas DDS e KOCH

Após a determinação da permeabilidade hidráulica das membranas, descrito anteriormente, procedeu-se à clarificação do suco de abacaxi hidrolisado, onde um determinado volume (máximo 10 litros) foi adicionado ao tanque de alimentação do sistema Quadro e Placas, composto de 40 membranas de polissulfona e no sistema KOCH com

membranas tubulares, à temperatura de 22°C (± 2). Os processos foram realizados em duplicata.

3.3.1. Parâmetros Operacionais dos Processos nos Sistemas DSS e KOCH

O sistema QP foi desmontado ao final de cada processo a fim de proceder à limpeza e higienização das 40 membranas de polissulfona.

Na Tabela 20 podem ser observados os parâmetros operacionais utilizados nos processos no Sistema Quadro e Placas com membranas de polissulfona e da KOCH com membranas de 30-80KDa e 0,3 u.

Após cada um dos processos, os sucos permeados obtidos foram homogeneizados com bastão de vidro, a fim de se minimizar possíveis diferenças nos teores dos seus constituintes e, a seguir colocados sob congelamento a -20°C para análises físicas, químicas e instrumentais, posteriores.

Tabela 20. Parâmetros dos Processos com Membranas de Ultrafiltração e Microfiltração

Processos	I	II	III
0,1 μ			
PTM (Bar)	3,5	4,5	5,5
Alimentação (litros)	8,0	7,76	7,30
0,3 μ			
PTM (Bar)	1,5	3,0	-
Alimentação (litros)	18,0	15,0	-
0,45 μ			
PTM (Bar)	3,0	4,0	-
Alimentação (litros)	8,0	7,8	-
100KDa			
PTM (Bar)	6,0	7,5	-
Alimentação (litros)	10,0	10,0	-
50KDa			
PTM (Bar)	6,0	7,5	-
Alimentação (litros)	9,8	9,75	-
30-80KDa			
PTM (Bar)	1,5	-	-
Alimentação (litros)	15,0	-	-

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Permeabilidade Hidráulica das Membranas

4.1.1. Permeabilidade Hidráulica - Membranas de 50 e de 100KDa (PS)

Os resultados obtidos da permeabilidade hidráulica das membranas de PES de 50 e 100KDa, podem ser observados no Gráfico 17.

No teste para determinar a permeabilidade hidráulica das membranas (novas) de 50KDa, a PTM mínima conseguida no equipamento, a fim de que se pudesse operar o sistema com água, foi de 3,0Bar obtendo-se um fluxo médio de 89,98 L/m².h. enquanto que a 6,0 e 7,5Bar obteve-se fluxos médios de 168,89 e 223,83 L/m².h., respectivamente.

Após o processo II (7,5Bar), a redução na permeabilidade hidráulica das membranas foi menos acentuada, podendo ser devida ao aumento da PTM aplicada, promovendo uma menor compactação de solutos sobre sua superfície ou menor *fouling*.

Observou-se o mesmo comportamento quanto à queda de fluxo na permeabilidade hidráulica das membranas de 50KDa, tendo-se obtido valores de 135,87 (6,0Bar) e 158,68 (7,5Bar) após o processo convencional de limpeza da repetição do processo II. Acredita-se que após a passagem do suco de abacaxi possa ter ocorrido um efeito de limpeza nos poros entre o processo I (6,0 Bar) e sua repetição.

Os fluxos médios de água obtidos no sistema QP com membranas novas de PS de 100KDa foram, como era esperado, mais elevados, devido a maior tamanho de poro das membranas. O valor máximo para o fluxo a 6,0Bar foi de 580,32 L/m². H. e, 671,81L/m².h. a 7,5Bar. Após a limpeza e higienização para o processo II a 7,5Bar, foi observado um aumento de 6,0Bar aplicada. Acredita-se também que com a circulação do suco de abacaxi através das membranas possa ter ocorrido o mesmo fenômeno citado para a repetição do processo I a

6,0Bar com a desobstrução interna dos poros. Houve, porém, ligeira redução da permeabilidade hidráulica após a repetição do processo II (877,19 L/m².h.).

Essa desobstrução nos poros das membranas de 50 e 100KDa podem ser devidos ao efeito auto limpante do suco de abacaxi no interior dos poros das membranas e pelo fato de não terem sido utilizadas anteriormente.

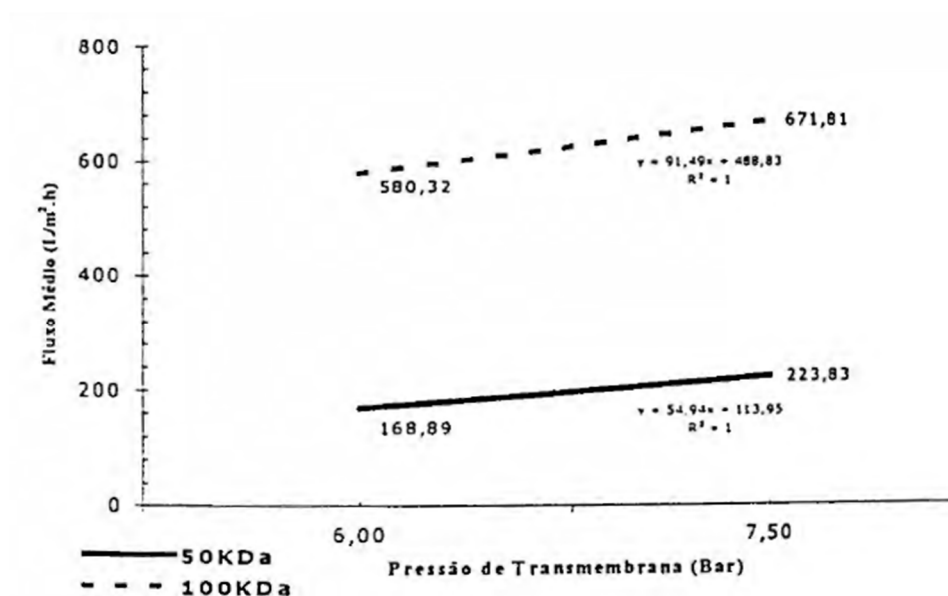


Gráfico 17. Permeabilidade Hidráulica das Membranas de PS de 50 e 100KDa

4.1.2. Permeabilidade Hidráulica - Membranas de 0,1μ (PS)

A permeabilidade hidráulica das membranas de PS de 0,1μ, expressa em L/m².h., à PTMs de 2,5; 3,5; 4,5 e 5,5Bar, podem ser observadas no gráfico 18.

Após cada processo, observou-se que a permeabilidade hidráulica das membranas de polissulfona de 0,41 foi reduzida, atingindo valores que variaram de 220,61 a 69,51 L/m².h. a 3,5Bar e 283,03 a 80,92 L/m².h. a 4,0Bar, o que acarretou a necessidade de tempo extremamente longo, para desmontagem do sistema e limpeza individual de cada uma das 40 membranas na permeabilidade hidráulica das membranas de PS de 100KDa para

877,19L/m².h., quando a PTM utilizadas, a fim de que fosse restaurada sua capacidade de permeação, isto é, retorno ao fluxo hidráulico original.

Acredita-se que o *fouling* tenha sido o fator limitante quanto à queda do fluxo de permeado. Na hidrólise enzimática mais energética (liquefação), também ocorre uma redução substancial do tamanho das partículas em suspensão do suco, deixando de promover efeito auto-limpante sobre a superfície da membrana com a circulação do permeado, o pode causar a obstrução interna dos poros, conforme ITOUA-GASSAYE *et al.* (1991) e LENGGENHAGER & LYNDON, (1997).

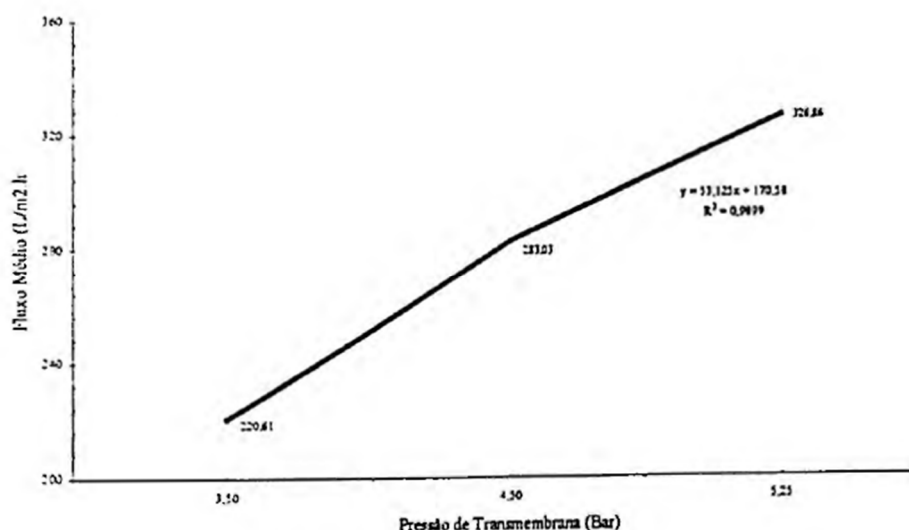


Gráfico 18. Permeabilidade Hidráulica das Membranas de PS de 0,1μ

4.1.3. Permeabilidade Hidráulica – Membranas de 0,45μ (PS)

Na utilização das membranas de polissulfona de 0,45μ, de acordo com a literatura, PTMs menos elevadas foram utilizadas. Os fluxos hidráulicos máximos obtidos à PTMs de 3,0 e 4,0Bar foram de 379,17 e 491,80L/m².h., respectivamente (gráfico 19).

Os fluxos hidráulicos médios obtidos para o processo I variaram de 259,34 a 1,0Bar até 541,91 L/m².h a 2,5Bar. Houve também, após limpeza e higienização das membranas,

redução de sua permeabilidade hidráulica e consequente declínio do fluxo na repetição deste que variou de 177,05 (1,0Bar) a 346,10 L/m².h (2,5Bar). A permeabilidade hidráulica das membranas de 0,45μ apresentou redução gradativa após cada processo e sua repetição. Declínio substancial no fluxo hidráulico médio a cada PTM aplicada foi observado, tendo sido reduzidos à PTM de 1,0Bar de 259,34 para 171,76 L/m².h.; à 1,5Bar de 357,48 para 217,45 L/m².h. e à 2,5Bar de 541,91 para 295,64 L/m².h.

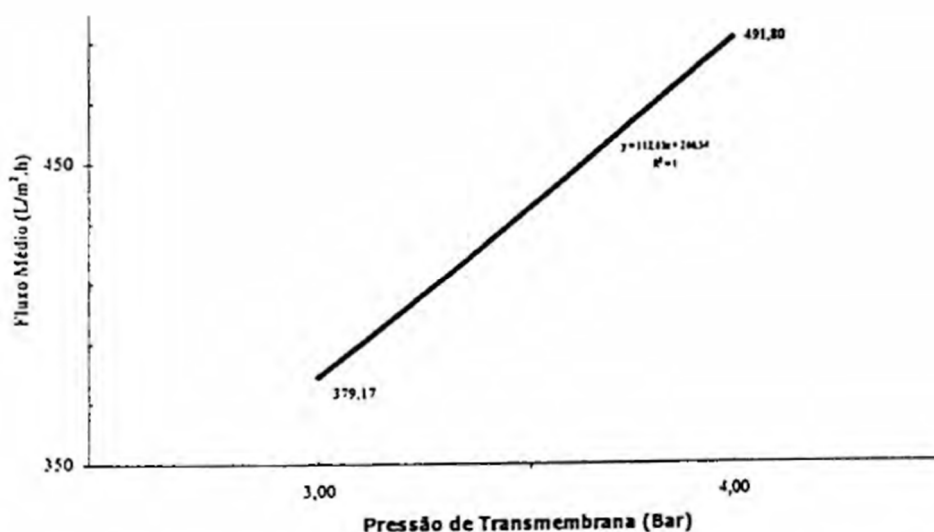


Gráfico 19. Permeabilidade Hidráulica das Membranas de PS de 0,45μ

4.1.4. Permeabilidade Hidráulica - Membrana de 0,3μ (PES)

Os fluxos médios máximos para permeabilidade hidráulica obtidos com as membranas de 0,3μ à PTMs de 1,5; 2,0 e 2,5Bar foram de 3109,70; 4255,32 e 5341,25 L/m².h, respectivamente, conforme gráfico 4.

Houve, como em todos os processos em diferentes membranas e tamanhos de poro, redução da capacidade de recuperação da permeabilidade hidráulica. Os valores mínimos obtidos para permeabilidade hidráulica foram de 1788,08; 2452,32 e 2971,11L/m².h. nas PTM aplicadas, anteriormente.

A permeabilidade hidráulica da membrana tubular de PES de $0,3\mu$ foi mais facilmente restabelecida após o processo de limpeza, devido ser desnecessária a desmontagem do equipamento. A redução variou de 3190,70 para 1788,08 L/m².h. (1,5Bar) e de 5341,25 para 3439,40L/m².h. (2,5Bar) após a limpeza e higienização (Gráfico 20).

Acredita-se que a configuração mais porosa da membrana tubular de polietersulfona tenha promovido uma melhor recuperação de sua permeabilidade inicial.

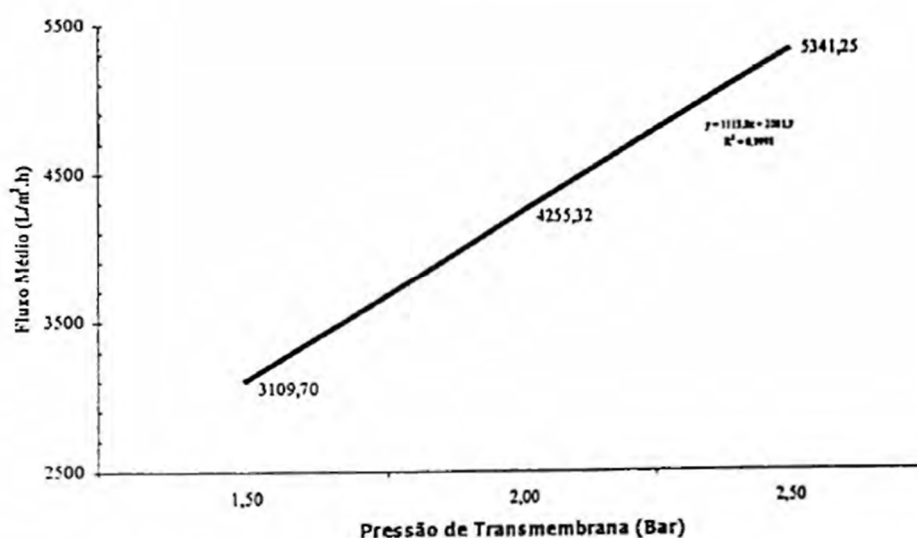


Gráfico 20. Permeabilidade Hidráulica das Membranas de PES de $0,3\mu$

4.1.5. Permeabilidade Hidráulica da Membrana de 30-80KDa (PVdF)

Na membrana tubular de 30-80KDa (PVdF), a permeabilidade hidráulica da membrana foi superior a todas aquelas das membranas de PS utilizadas, exceto quando comparada à membrana tubular de $0,3\mu$. A principal limitação observada, embora altos fluxos tivessem sido obtidos no teste, foi difícil recuperação de sua permeabilidade, tendo sido realizado apenas um processo com esta membrana (Gráfico 5). A 1,5 e a 2,0 Bar as permeabilidades hidráulicas foram de 2427 e 3289L/m².h (Gráfico 21).

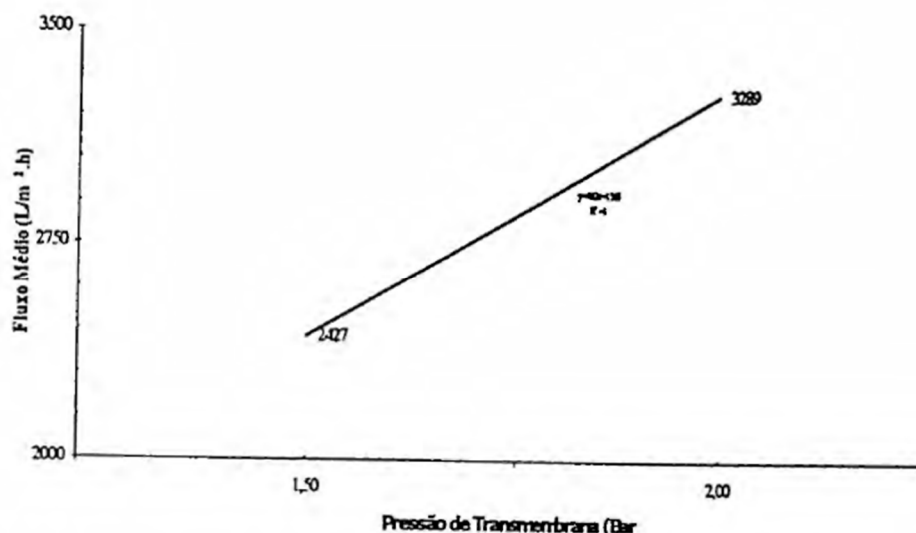


Gráfico 21. Permeabilidade Hidráulica da Membrana de PVdF de 30-80KDa

4.2. Fluxos de Suco Permeado nos Processos com Membranas

4.2.1. Membranas de 50 KDa (PS)

4.2.1.1. Processo I a 6,0 Bar

No processo a 6,0Bar, com membranas de PS de 50KDa e área total de permeação de 0,72 m², partiu-se de um volume inicial de alimentação de 9,8L com tempo total de processo de 30 minutos.

Após o processo, o volume final de suco de abacaxi permeado foi de 5,88L e de 3,93L de suco retentado, havendo recuperação de 70,22% de suco permeado.

O fluxo médio máximo foi de 17,39L/m²/h, em 15 minutos de processo. Logo após este tempo houve redução drástica no fluxo de suco permeado obtendo-se um valor final de 5,05L/m².h., aos 25 minutos (gráfico 22). Essa redução de fluxo médio foi observada em todos os processos devido a polarização de concentração que normalmente ocorre nesse tipo de sistema de filtração e à concentração de solutos no suco da alimentação, apesar da limpeza exaustiva das membranas e do sistema após cada processo (gráfico 6).

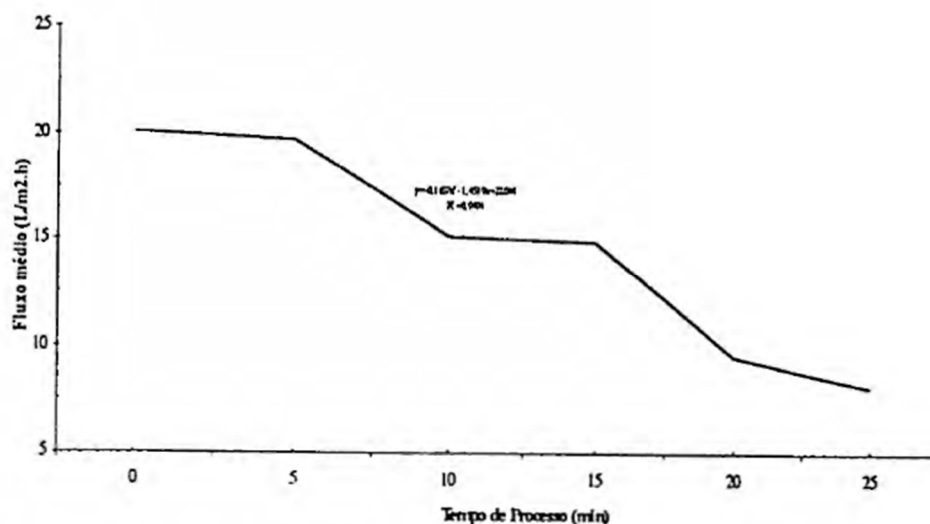


Gráfico 22. Fluxo do Processo em Membranas de 50KDa a 6,0Bar

4.2.1.2. Processo II a 7,5Bar

Para o processo a 7,5Bar, operou-se a PTM mais elevada (gráfico 7), o que, conseqüentemente, forneceu fluxos médios pouco melhores até os primeiros 15 minutos de processo (16,03L/m².h.). O volume inicial de suco de abacaxi hidrolisado foi de 9,75 litros (Gráfico 23).

O volume de suco retentado remanescente foi de 2,55L. A recuperação de suco permeado (73,84 %) poderia ser melhor, porém, a necessidade de se interromper o processo se torna visível quando o volume de suco no tanque de alimentação é pequeno provocando queda no fluxo.

Suco de abacaxi não hidrolisado, despulpado em tamises de aço inoxidável com malhas de 28,20mm, 0,149mm e 0,059mm, foi clarificado no mesmo sistema de filtração (CARVALHO, 1994) e mesmas condições operacionais. Os fluxos médios obtidos nos dois processos, sem limpeza prévia das membranas entre eles, foram de 26 e 25,3L/m².h. e, em sistema tubular com membranas de cerâmica de 50KDa, obteve-se fluxo médio de

53,99L/m².h. sendo a área de permeação desta última de 0,14m². Portanto, observando-se o processo a 7,5Bar, nas mesmas condições, verifica-se que os fluxos médios obtidos foram bem inferiores com o suco de abacaxi hidrolisado e, o aumento da PTM (6,0 para 7,5Bar) não elevou os fluxos médios de suco permeado (gráfico 23).

O suco de abacaxi não hidrolisado parece promover um efeito auto limpante sobre a superfície das membranas devido ao maior tamanho e quantidade de partículas em suspensão, evitando os fenômenos de compactação que comprometem o fluxo médio de suco permeado.

Por outro lado, membranas espirais de polissulfona de 50KDa forneceram fluxo melhores de suco de maçã despectinizado (28,5L/m².h.). Apesar de as membranas serem do mesmo material (PS), a configuração influenciou no fluxo de suco permeado (WU *et al.*, 1990).

Membranas de configuração (tubulares) e estrutura (cerâmica) diversas podem promover melhores fluxos podendo-se citar o trabalho de JIRARATANANON *et al.* (1997) que obtiveram valores de fluxo de suco permeado de 158L/m².h. na clarificação de suco de abacaxi não despectinizado, operando sistema tubular com membrana de 50KDa.

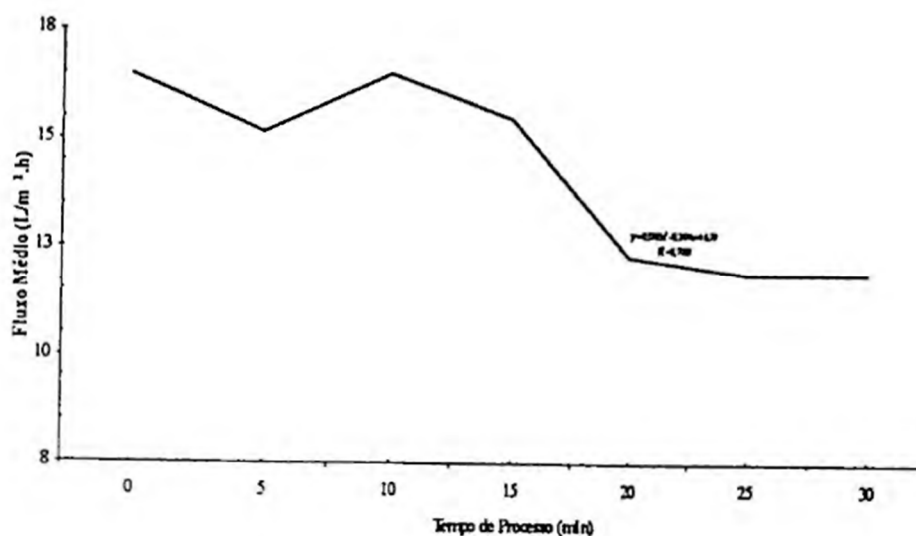


Gráfico 23. Fluxo do Processo em Membranas de 50KDa a 7,5Bar

4.2.2. Membranas de 100KDa (PS)

4.2.2.1. Processo a 6,0Bar

O processo com membranas de PS de 100KDa foi operado nas mesmas PTM daqueles de 50KDa com a mesma área de permeação ($0,72\text{m}^2$).

O sistema foi alimentado com 10 litros de suco de abacaxi hidrolisado obtendo-se 7,83L de suco permeado (78,3%) e 2,17L de retentado. Após 15 minutos de processo, o fluxo médio foi de $13,43\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ mantendo-se constante até os 25 minutos quando se observou queda no fluxo médio para $10,77\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ e nos 5 minutos seguintes para $7,77\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ (gráfico 24).

O fluxo médio de suco permeado após 30 minutos foi de $13,31\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. porém observou-se que, apesar de a permeabilidade hidráulica das membranas ter sido aumentada de 543,59 para $580,32\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$., após a limpeza do sistema, não houve aumento no fluxo médio.

4.2.2.2. Processo a 7,5Bar

No processo a 7,5Bar, o volume inicial de suco de abacaxi hidrolisado foi de 10L tendo-se 6,8L de permeado (68%) e 3,2L de retentado.

Nos primeiros 15 minutos de processo, o fluxo médio de suco permeado foi de 27,6L/m².h apresentando declínio abrupto para 19,77L/m².h diminuindo até o final do mesmo (gráfico 25).

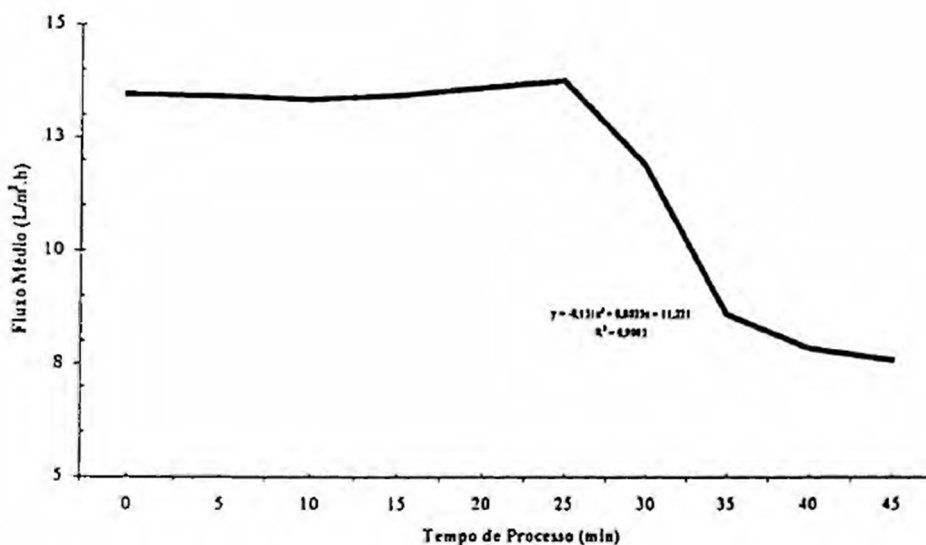


Gráfico 24. Fluxo do Processo em Membranas de 100KDa a 6,0Bar

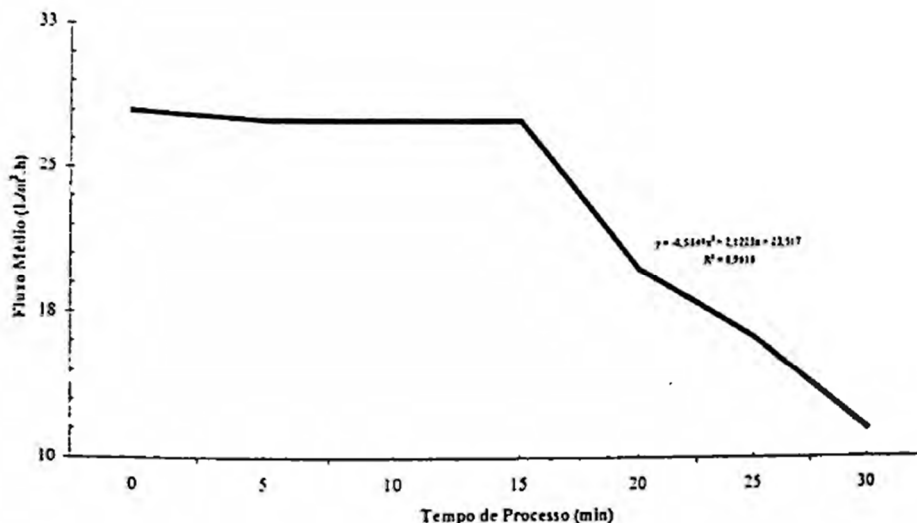


Gráfico 25. Fluxo do Processo em Membranas de 100KDa a 7,5Bar

Após a limpeza e higienização para o processo à 7,5Bar, foi observado um aumento na permeabilidade hidráulica das membranas de PS de 100KDa. Acredita-se que com a circulação do suco de abacaxi através das membranas possa ter ocorrido uma desobstrução

dos poros. Houve, porém, ligeira redução do fluxo, embora uma maior PTM também tenha contribuído para o aumento do fluxo de suco permeado.

Embora as PTM utilizadas para os processos com membranas de 100KDa(PS) no suco de abacaxi hidrolisado tenham sido superiores (6,0 e 7,5Bar e $A=0,72\text{m}^2$) e o suco de maracujá possua constituição diversa, esperava-se fluxos bem próximos àqueles encontrados por CHAO *et al.*, (1992) que operou a PTM de 5,0Bar a $20,8^\circ\text{C}$ obtendo fluxo médio de $24,8\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$ ($a=0,144\text{m}^2$), na clarificação de suco de maracujá despectinizado nas mesmas membranas.

Como anteriormente, houve queda no fluxo de suco permeado possivelmente provocada pela compactação sobre a superfície das membranas.

DOKO *et al.*, 1991 comprovaram a perda da integridade das membranas e a redução de sua vida útil, pesquisando as consequências do *fouling* e de macromoléculas em membrana de polissulfona de 10KDa na clarificação de suco de abacaxi. Para facilitar os testes de UF, utilizaram como operação prévia, membranas de cerâmica de microfiltração com maior abertura de poro (0,8, 0,4, 0,2 e $0,1\mu$) para melhor fracionamento do suco. Os resultados obtidos comprovaram que a filtração por membranas em suco de abacaxi é bastante complexa, uma vez que as macromoléculas promovem obstrução dos poros e pela formação de sub camada sobre a superfície da membrana, onde sua eficiência é governada pelos agentes causadores do *fouling*. Os melhores fluxos obtidos por eles, na UF quando foi realizado pré-tratamento enzimático com hemicelulase ($17\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$.) e quando foi adicionado anti-espumante ($25\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$.). O fluxo máximo foi alcançado quando utilizaram os pré – tratamentos combinados (anti-espumante + hemicelulase). A camada gel formada atuou como uma membrana secundária que reduziu o tamanho dos poros causando declínio no fluxo de suco permeado. De acordo com a utilização, essa camada gel compactou-se e aderiu-se à

membrana, apesar das condições ótimas de limpeza, tornando-a ineficiente com o tempo. Apesar de não citarem o tratamento ideal para a obtenção de melhores fluxos e prolongamento da vida das membranas recomendaram que estes parâmetros devem ser estudados e avaliados.

A literatura reporta que a recuperação da permeabilidade é fundamental para a obtenção de melhores fluxos porém, este fato não foi observado neste experimento.

4.2.3. Membranas de 0,1 μ

4.2.3.1. Processo a 3,5Bar (PS)

No gráfico 10, pode ser observado o processo I com membranas de polissulfona de 0,1 μ operando-se a PTM mínima de 3,5Bar. No primeiro processo, houve falha no sistema e a recirculação do suco de abacaxi não foi realizada. Consequentemente, pelo tempo excessivamente reduzido (10 minutos), os fluxos médios obtidos foram elevados: 47,61; 52,30 e 44,82L/m².h., respectivamente (GRÁFICO 26).

No processo I, partiu-se de um volume inicial de alimentação de 8,0L obtendo-se 6,2L de suco permeado (77%) e 1,75 litros de retentado. Foram mantidas as mesmas condições porém, houve recirculação do suco, obtendo-se fluxos médios de suco permeado mais estáveis até 12 minutos de processo (30,58L/m².h.), havendo redução abrupta para 10,74L/m².h.(polarização de concentração).

Foram obtidos 6,2L de suco permeado (77%) e 1,85L de retentado na repetição do processo I, partindo-se de 8,0L de suco hidrolisado.

A fim de que o volume de retentado fosse menor, o sistema deveria continuar em operação. O gasto energético adicional e a queda provocados pela compactação sobre as membranas de PS não justificariam tal procedimento neste tipo de sistema.

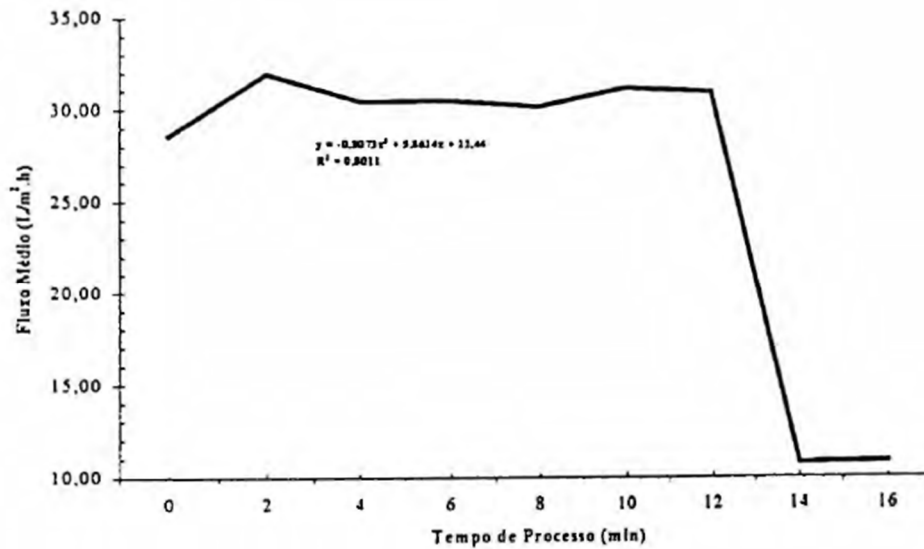


Gráfico 26. Fluxo do Processo em Membranas de 0,1μ a 3,5Bar

4.3.3.2. Processo a 4,5Bar (PS)

A partir de um volume inicial de suco de abacaxi hidrolisado de 7,76L foram obtidos após o processo II, 6,0 litros de suco permeado (77,37%) e 1,76L de retentado.

O fluxo médio de suco permeado até 12 minutos de processo (31,37L/m².h.), apresentou-se constante porém, um pouco superior àqueles obtidos nos processos a 3,5Bar (30,58L/m².h), aumentando em cerca de 1L/m².h. (gráfico 27).

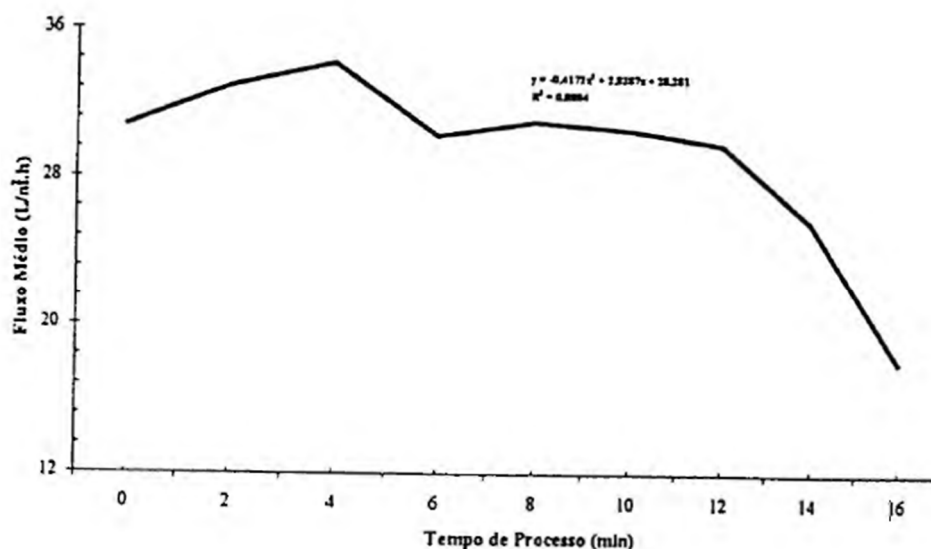


Gráfico 27. Fluxo do Processo em membrana de 0,1μ a 4,5Bar

4.2.3.3. Processo a 5,5Bar (PS)

O volume de alimentação no processo III foi de 7,3L obtendo-se 5,60L de permeado (76,77%); 1,17L de retentado e 0,53L descartados do sistema.

No gráfico 28, observa-se que até os 12 minutos de processo, o fluxo médio foi de 20,65L/m².h. decrescendo lentamente até os 24 minutos de processo, para um valor final de 16,65L/m².h. enquanto que na repetição, no mesmo tempo, o valor foi menor (17,78L/m².h).

O fluxo médio de suco permeado do processo III foi pouco inferior àquele obtido no processo II à PTM de 4,5Bar. Após 20 minutos de processo obteve-se fluxo de 18,70L/m².h (gráfico 12).

Na repetição do processo III, o fluxo médio de suco permeado (17,76L/m².h.) foi inferior àquele obtido para o processo III, embora a permeabilidade hidráulica das membranas para o mesmo tenha sido superior antes do processo (de 80,92 para 116,86L/m².h.).

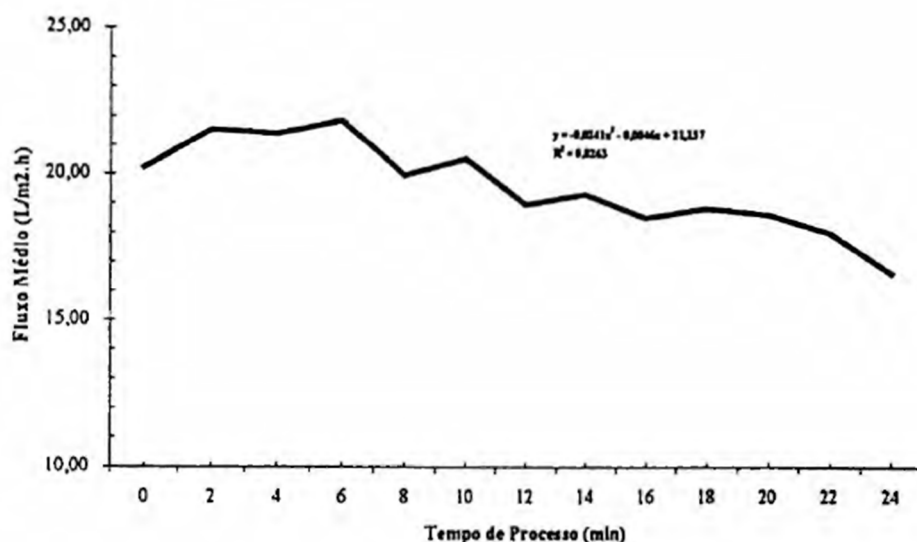


Gráfico 28. Fluxo do Processo em Membranas de 0,1μ a 5,5Bar

O aumento da permeabilidade hidráulica das membranas não aumentou o fluxo de suco permeado durante todos os processos, bem como o aumento da PTM não promoveu aumento nos fluxos de suco permeado levando-nos a acreditar que este promove uma maior compactação a nível de superfície de membrana.

Por outro lado, a PTM de 4,5Bar promoveu maior fluxo (31,37L/m².h.) porém, quando WU *et al.* (1990) clarificaram suco de maçã em membrana de configuração tubular de cerâmica com mesmo tamanho de poro obtiveram fluxo de 111,9L/m².h.

4.2.4. Membranas de 0,45μ - (PS)

4.2.4.1. Processo a 3,0Bar

A PTM mínima a ser aplicada foi obtida, em todos os processos, após a alimentação do suco de abacaxi hidrolisado, não havendo condições operacionais do sistema Quadro e Placas para que se operasse a PTM pré-estabelecidas. Assim sendo, a PTM mínima conseguida foi de 3,0Bar para o processo I (gráfico 29).

O volume de suco de abacaxi utilizado foi de 7,8L obtendo-se 5,72L (73,33%) de permeado e 2,08L de retentado.

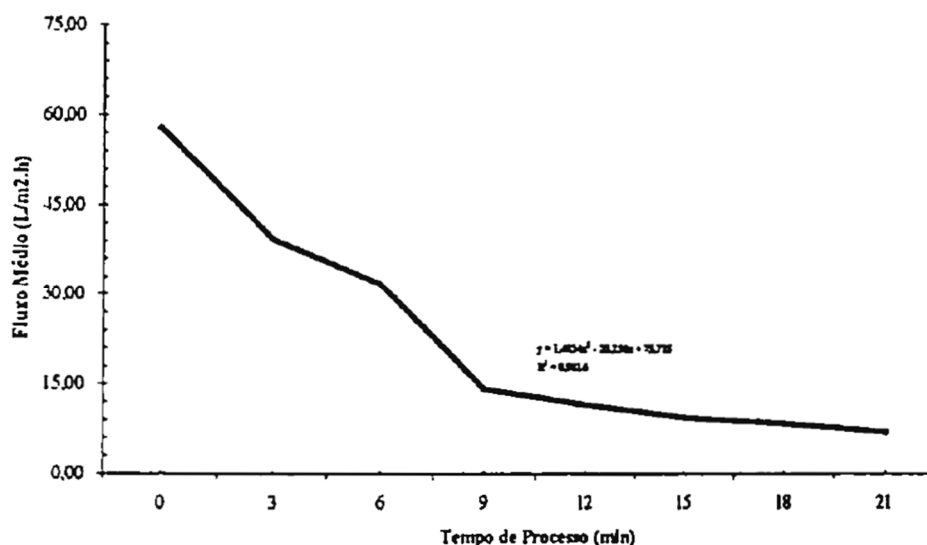


Gráfico 29. Fluxo do Processo I em Membranas de 0,45µ a 3,0Bar

4.2.4.2. Processo a 4,0Bar

A partir de 7,5L suco de abacaxi hidrolisado obteve-se 6,1L (81,33%) de permeado e 1,40L de retentado.

Comportamento similar de fluxo médio foi observado no processo à PTM de 4,0Bar, com queda nos primeiros 3 - 6 minutos e declínio gradual após este tempo. Os valores dos fluxos foram reduzidos em ambos os processos, onde PTMs mais elevadas tendem a formar camada de compactação sobre a membrana e obstrução dos poros mais rapidamente.

Observa-se que tanto na PTM de 3,0 quanto na de 4,0Bar, houve redução drástica no fluxo de suco permeado nos processos realizados com membranas de 0,45µ apresentando fluxos iniciais elevados (60L/m².h.) nos primeiros 2-3 minutos com queda substancial após este tempo, de acordo com o aumento da PTM aplicada (GRÁFICO 30). Após 6 - 9 minutos, em ambas as pressões utilizadas, o fluxo foi decrescente porém mais estável, o que nos leva

a acreditar que após este tempo e, com a possível formação da camada de compactação com poro diverso daquele das membranas de PS, o fluxo passou a ser por ela governado porém bem menos elevado (gráfico 14), confirmando resultados obtidos por DOKO *et al.* (1991) onde a compactação formou membrana secundária que reduziu o tamanho dos poros da membrana original.

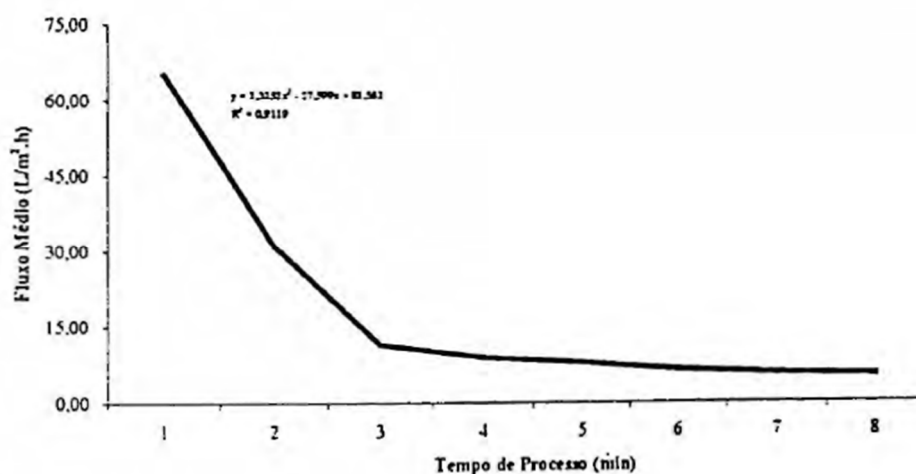


Gráfico 30. Fluxo do Processo em Membranas de 0,45μ a 4,0Bar

4.2.5. Membrana Tubular de 0,3 μ - (PES) - KOCH

4.2.5.1. Processo a 1,5Bar

A partir de 18L de suco de abacaxi hidrolisado obteve-se 11,25 L de suco permeado e 6,75 L de retentado após 3 horas de processo e recuperação de 62,50%.

A média de fluxo para o processo após 3 horas foi de 57,55L/m².h. Observou-se que apesar de ter sido executada a limpeza prévia no sistema após cada processo, um declínio no fluxo foi também verificado (gráfico 31).

O fluxo médio obtido no processo com membrana tubular de $0,3\mu$ e área total de permeação de $0,05m^2$, operando-se o sistema tubular a 1,5Bar, foi bem mais elevado, uma vez que o mesmo permite a alimentação de maior quantidade de suco, maior tempo de processo bem como apresenta características bem diversas daquelas do sistema Quadro e Placas.

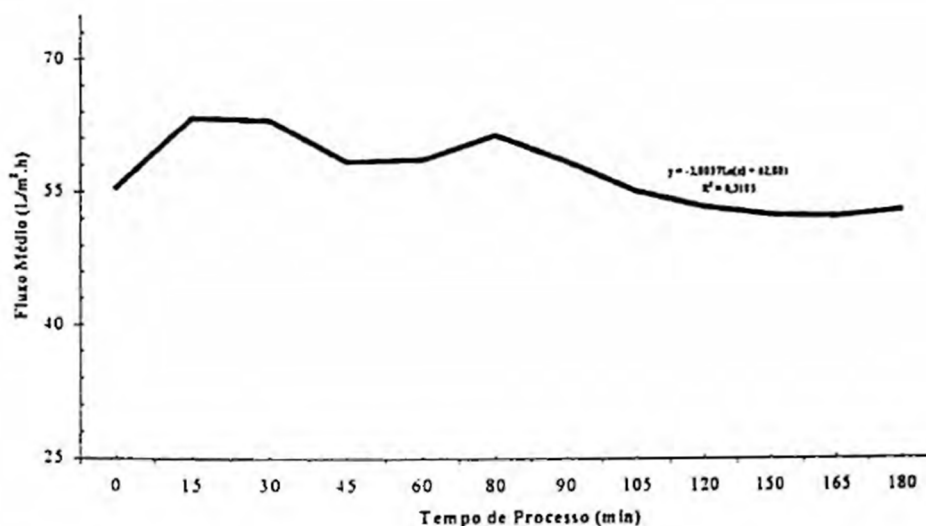


Gráfico 31. Fluxo do Processo em Membrana de $0,3\mu$ a 1,5Bar

4.2.5.2. Processo a 3,0Bar

Partindo-se de 14,5 litros de suco de abacaxi hidrolisado, obteve-se 9,35L de suco permeado e 5,15L de suco retentado (64,48%).

A média de fluxo obtida para o processo, operando-se à PTM de 3,0Bar foi de $46,55L/m^2.h$ (4 horas), valor este menor do que quando se operou a 1,5Bar, porém observando-se tendência a um aumento do fluxo após 2,5 horas de processo (gráfico 32). Uma vez que a literatura não cita trabalhos realizados com suco de abacaxi neste tipo de sistema de membrana, pode-se sugerir que a recirculação do suco através da membrana de polietersulfona promoveu um efeito auto limpante de seus poros, com o tempo de processo, aumentando consequentemente sua permeabilidade e o fluxo (gráfico 16). Neste caso (membrana de PES), os fluxos aumentaram

devido ao tamanho do poro, confirmando dados de YOO *et al.*, (1995) que verificaram aumento no fluxo com o aumento do tamanho do poro da membrana.

Por outro lado, TALERTON & WAKERMAN (1993) concluíram que existe pouca influência do tamanho do poro sobre o fluxo e na rejeição de macromoléculas, quando a maioria das partículas da alimentação é maior que os poros da membrana sendo que a qualidade do permeado e nível de fluxo são frequentemente piores quando a maioria das partículas da alimentação é próxima ou menor que os poros da membrana utilizada.

RIEDL *et al.*, (1996) comprovaram que as membranas de polissulfona e de nylon promovem camadas de compactação mais resistentes do que aquelas formadas por membranas de polietersulfona e de fluoreto de polivinilideno.

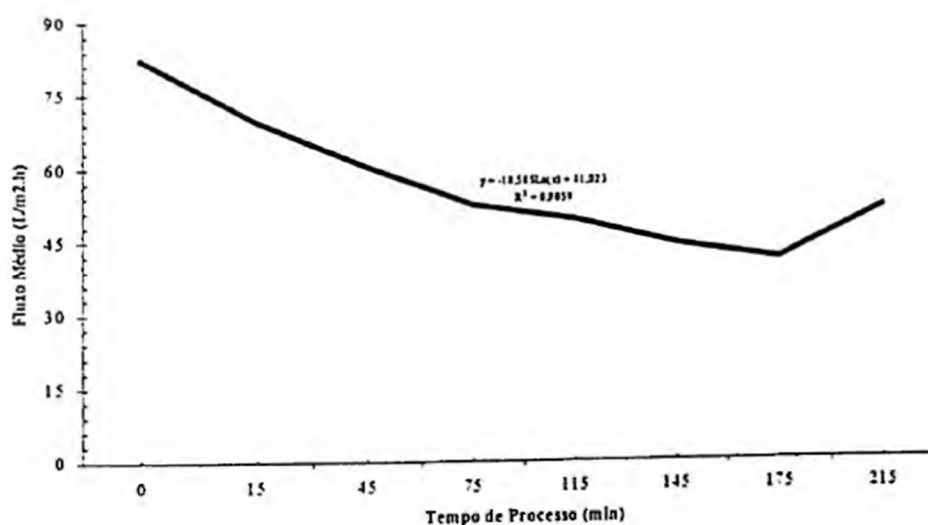


Gráfico 32. Fluxo do Processo em Membrana de 0,3μ a 4,0Bar

4.2.6. Membrana de 30-80KDa – (PVdF)

4.2.6.1. Processo a 1,5Bar

Os resultados obtidos com a membrana tubular de fluoreto de polivinilideno com abertura de poro de 30-80KDa operando-se a 1,5Bar podem ser considerados satisfatórios, uma vez que a área de permeação era de $0,05\text{m}^2$ idêntica àquela da membrana de polietersulfona de $0,3\mu$.

O fluxo médio obtido após 3 horas de processo foi de $35,68\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$. valor este inferior àqueles obtidos no mesmo sistema com membrana de $0,3\mu$., conforme esperado (gráfico 33).

A limitação do processo reside na perda de sólidos solúveis no suco permeado devido ao reduzido tamanho dos poros, o que além de afetar sua qualidade sensorial em termos de cor do produto final (suco permeado), provocaria redução na sua qualidade nutricional.

Houve queda expressiva, no fluxo de suco permeado, após 45 minutos de processo com a membrana de 30-80KDa porém, após 75 minutos, tendeu a estabilizar. Acredita-se que, se a configuração da membrana bem como o material de sua estrutura, forem diferentes, os comportamentos do fluxo de suco permeado também deverão sê-lo.

KIM *et al.*, (1995) observaram queda de 60% no fluxo de permeado de suco de maçã despectinizado após 180 minutos de processo, com membrana de PS de 30KDa.

Segundo RIEDL *et al.*, (1996) as membranas de PS tendem a formar camadas de compactação mais densas do que aquelas de PVdF e PES explicando-se um maior declínio do mesmo nas primeiras.

Outro fator seria que partículas extremamente reduzidas (sucos liquefeitos ou parcialmente hidrolisados) conduzem à queda do fluxo de permeado sendo observado nos processos realizados em membranas de PS, PES e PVdF. Esse comportamento (*fouling*)

também foi observado por LEGENHAGER & LYNDON (1997/98) quando clarificaram sucos de pera e de maçã.

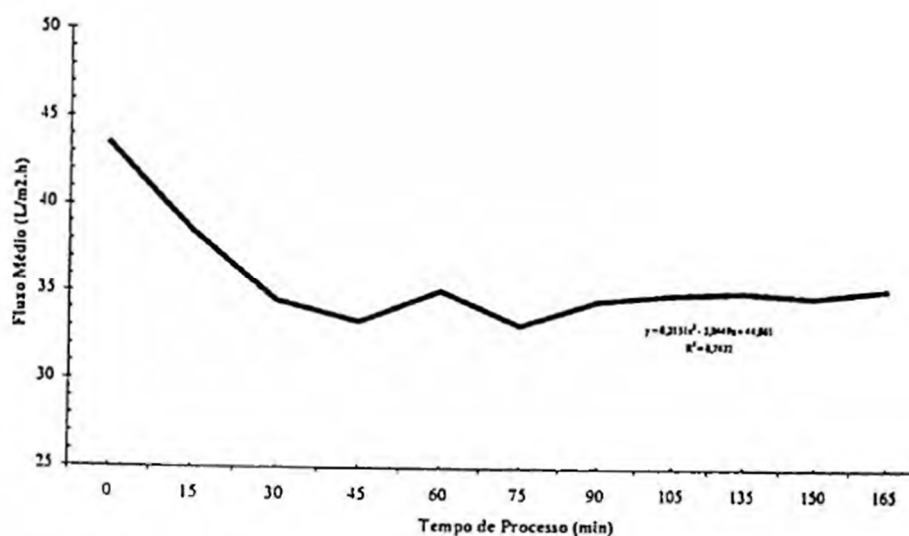


Gráfico 33. Fluxo do Processo em Membrana de 30-80KDa a 1,5Bar

JIRARATANANON et al., (1997), estudaram a eficiência de uma membrana dinâmica auto - formada sobre suporte poroso de cerâmica, na clarificação por UF/MF de suco de abacaxi concentrado a 60°Brix reconstituído a 12°Brix, quanto aos efeitos das condições experimentais sobre a formação da mesma e de seu desempenho e estabilidade, avaliando-a em termos de fluxo e rejeição de partículas e comparando-a a membranas de cerâmica. Ao final, compararam os resultados obtidos com o mesmo suco em sistema de UF com membranas de alumina de 50KDa, 0,01 e 0,1 μ e uma área total de permeação de 0,12m². As melhores condições para sua formação, bem como desempenho e estabilidade foram quando operaram a 4,35Bar e velocidade tangencial de 2m/seg. Foram obtidos fluxos de permeação de $6,37 \times 10^{-3}$ L/m².h e houve rejeição de 84 a 87% de macromoléculas num tempo de processo de 30 minutos, para a formação da membrana. Após a formação da membrana, o aumento da velocidade tangencial de 2 para 4m/seg., reduziu a concentração de polarização

e a camada dinâmica, aumentando o fluxo convectivo e removendo maior número de moléculas próximas à superfície da mesma, o que promoveu redução da rejeição de macromoléculas. A diminuição do fluxo deveria ser explicada pela redução da força motriz (pressão) devido ao fato de que algumas moléculas foram liberadas da camada dinâmica ou a existência de uma menor compactação. Por outro lado, a clarificação de suco de abacaxi em membrana de 0,01 μ foi mais promissora, obtendo-se um fluxo médio de suco permeado de 15,8L/m².h e 91% de rejeição de macromoléculas e 10% dos açúcares enquanto que os poros da membrana dinâmica eram maiores promovendo *fouling*.

BOWEN & HALL (1995) comprovaram que na MF de soluções onde o tamanho do poro é maior do que as moléculas, a diminuição do fluxo de suco permeado não é devida nem à polarização de concentração nem a mecanismos de adsorção isolados existindo também diminuição do volume do poro. Por outro lado, TALERTON & WAKERMAN (1993) concluíram que existe pouca influência do tamanho do poro sobre o fluxo e na rejeição de macromoléculas, quando a maioria das partículas da alimentação é de tamanho maior que os poros da membrana. A qualidade do permeado e nível de fluxo são frequentemente piores quando a maioria das partículas da alimentação é de tamanho próximo ou menor que os poros da membrana utilizada.

GEHLERT *et al* (1998) confirmaram que a utilização de sistema com membranas helicoidais (fibra oca) e tubulares de PES de 0,1 μ e 100KDa promovem fluxos mais elevados.

5. CONCLUSÕES

- A hidrólise enzimática do suco de abacaxi, utilizado no presente trabalho, promoveu uma redução drástica no tamanho das partículas em suspensão (principalmente da pectina), proporcionando não somente a polarização de concentração como também o *fouling* nas membranas de PS utilizadas.
- No sistema Quadro e Placas, os fenômenos de compactação se instalaram mais rapidamente nos processos com membranas de polissulfona de 0,45 μ , porém promovendo fluxos mais estáveis e inferiores quando comparados às outras membranas.
- O aumento da pressão de transmembrana de 6,0 para 7,5Bar não aumentou o fluxo quando membranas de 50KDa foram utilizadas.
- O aumento da pressão de transmembrana em membranas de 100KDa promoveu aumento no fluxo de suco de abacaxi permeado.
- O fluxo mais elevado no sistema de Quadro e Placas foi obtido com as membranas de PS de 0,1 μ a PTM de 4,5Bar.
- O sistema Tubular operado com membranas de 0,3 μ (polietersulfona) e de 30-80KDa (fluoreto de polivinilideno) promoveu fluxos mais elevados e estáveis. Acreditando-se serem os mesmos mais apropriados para a clarificação de suco de abacaxi.
- Experimentos com suco de abacaxi não hidrolisado, operando-se nas mesmas condições e sistemas de membranas devem ser conduzidos a fim de que se possa observar se melhores fluxos serão obtidos, embora a literatura consultada recomende a hidrólise enzimática prévia aos processos de UF e MF.