



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Clarificação de suco de maracujá por microfiltração:
Análise experimental e modelagem matemática**

Rui Carlos Castro Domingues

Uberlândia – MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Clarificação de suco de maracujá por microfiltração: Análise experimental e modelagem matemática

Rui Carlos Castro Domingues

Orientadoras: Prof^ª Dr^ª Miria Hespanhol Miranda Reis

Prof^ª Dr^ª Vicelma Luiz Cardoso

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Processos de Separação por Membranas.

Uberlândia – MG

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG – Brasil

D671c Domingues, Rui Carlos Castro, 1986-
Clarificação de suco de maracujá por microfiltração [manuscrito] : análise experimental e modelagem matemática / Rui Carlos Castro Domingues. - 2011.

116 f. : il.

Orientadoras: Miria Hespanhol Miranda Reis, Vicelma Luiz Cardoso.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

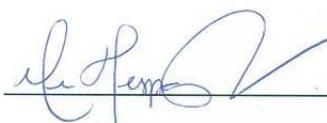
Inclui bibliografia.

I. Maracujá -- Processamento -- Teses. 2. Suco de frutas -- Indústria - Teses. 3. Suco de maracujá -- Indústria -- Teses. I. Reis, Miria Hespanhol Miranda. II. Cardoso, Vicelma Luiz. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 663.81

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 18/07/2011.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dra. Miria Hespagnol Miranda Reis

Orientadora (FEQUI/UFU)



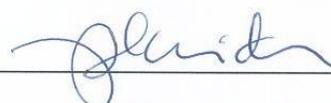
Prof. Dra. Vicelma Luiz Cardoso

Orientadora (FEQUI/UFU)



Prof. Dra. Juliana de Souza Ferreira

Professora (FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Professor (FEQUI/UFU)



Prof. Dra. Grasiela Scaramal Madrona

Professora (DEQ/UEM)

*“And in the end the love you take
is equal to the love you make”*

Lennon/McCartney

AGRADECIMENTOS

A minha mãe que sempre me deu força para a conclusão deste curso;

A meu pai, que sempre me deu suporte no início dessa carreira;

A minha namorada Juliana pela paciência e apoio;

As orientadoras Miria e Vicelma pela orientação e atenção;

Aos meus amigos que me acompanharam nesse período, Biloca,

Botu (palmeirense implacável), Carol, Gustavo Araújo (Patrola), Lucas Paiva, Marcelo Benga, Mariana e Andrin, Marselha, Pozar, Tio Kenzo e Vitão.

Aos professores Carlos Ataíde, Mirian, Marcos Barrozo, Ubirajara, e ao funcionário Edmílson pela ajuda durante o trabalho;

Aos colegas de turma e do NUCBIO, Betânia, Carla, Cida, Curt, Francielle, Gustavo, Henrique, Jana, Libia, Magno, Maurielem, Nattácia, Rafael, Wesley e Wilson;

Aos alunos Sebastião Faria, Rafael Silva, Amanda Araújo e Letícia Martini que contribuíram trabalhando arduamente nesta pesquisa;

A todos os companheiros das bandas Dissidente! e Octopus pelos momentos de felicidade e rock and roll;

Ao glorioso alviverde imponente Palmeiras, comandado por São Marcos, que só trouxeram orgulho, vitórias e alegria;

Ao Programa de Pós-Graduação FEQUI, seus docentes e funcionários;

A CAPES pelo apoio financeiro.

Sumário

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	8
1.1 INTRODUÇÃO.....	8
1.2 OBJETIVOS.....	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 PRODUÇÃO DE MARACUJÁ NO BRASIL.....	11
2.2 CARACTERÍSTICAS DO SUCO DE MARACUJÁ	12
2.3 PROCESSAMENTO DE POLPA DE MARACUJÁ.....	13
2.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	15
2.4.1 <i>Microfiltração</i>	18
2.4.2 <i>Fouling e polarização de concentração</i>	21
2.5 UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) NA INDÚSTRIA DE BEBIDAS.....	24
2.6 PRÉ-TRATAMENTOS NO SUCO DE MARACUJÁ	27
2.6.1 <i>Pré-tratamento enzimático</i>	29
2.6.2 <i>Pré-Tratamento com quitosana</i>	30
2.7 ANÁLISE REOLÓGICA DO SUCO DE MARACUJÁ.....	31
2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	32
2.9 ANÁLISE DO DECLÍNIO DE FLUXO COM O TEMPO	32
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	35
3.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	35
3.2.1 <i>Cor</i>	35
3.2.2 <i>Turbidez</i>	35
3.2.3 <i>Viscosidade</i>	36
3.2.4 <i>Sólidos Solúveis Totais (SST)</i>	36
3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	36
3.4 PRÉ-TRATAMENTOS DO SUCO DE MARACUJÁ.....	38
3.4.1 <i>Centrifugação</i>	38

3.4.2	<i>Tratamento enzimático</i>	38
3.4.3	<i>Pré-Clarificação com quitosana</i>	41
3.5	MÓDULO DE MICROFILTRAÇÃO.....	44
3.6	COMBINAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS EFETUADOS	47
3.7	LIMPEZA DAS MEMBRANAS	48
3.8	MODELAGEM MATEMÁTICA	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1	TRATAMENTO ENZIMÁTICO	50
4.1.1	<i>Seleção do composto enzimático</i>	50
4.1.2	<i>Planejamento fatorial 2^3 para identificação das variáveis significativas durante o processo de hidrólise enzimática</i>	51
4.1.3	<i>Planejamento composto central (PCC) e otimização do processo de hidrólise enzimática</i>	53
4.2	PRÉ-CLARIFICAÇÃO COM QUITOSANA.....	58
4.2.1	<i>Testes preliminares</i>	58
4.2.2	<i>Planejamento fatorial 2^4 para identificação das variáveis significativas durante a pré-clarificação com quitosana</i>	59
4.3	ANÁLISE REOLÓGICA DO SUCO DE MARACUJÁ.....	65
4.4	COMPARAÇÃO DOS PRÉ TRATAMENTOS NA POLPA DE MARACUJÁ <i>IN NATURA</i>	68
4.5	ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO	71
4.5.1	<i>Fluxo de água destilada na membrana</i>	71
4.5.2	<i>Influência da pressão transmembrana durante a microfiltração</i>	71
4.5.3	<i>Efeito dos pré-tratamentos sobre o fluxo de permeado durante a microfiltração</i>	74
4.6	QUALIDADE DO PRODUTO OBTIDO	81
4.7	ANÁLISE MATEMÁTICA DO <i>FOULING</i>	87
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	96
5.1	CONCLUSÕES.....	96
5.1.1	<i>Quanto aos pré-tratamentos:</i>	96
5.1.2	<i>Quanto à reologia das amostras pré-tratadas e microfiltradas:</i>	97
5.1.3	<i>Quanto ao processo de microfiltração</i>	97
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
7	ANEXOS	108

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Distribuição da produção brasileira de maracujá por região em 2009	12
Tabela 2 – Distribuição da produção brasileira de maracujá por estados em 2009.....	12
Tabela 3 - Características do suco tropical de maracujá, exigidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.....	13
Tabela 4 - Principais processos de separação por membranas, suas características e aplicações	17
Tabela 5 - Planejamento fatorial 2^3 para tratamento enzimático de suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL.	40
Tabela 6 - Planejamento composto central para hidrólise enzimática do suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL.	41
Tabela 7 - Parâmetros operacionais do <i>jar test</i>	42
Tabela 8 - Planejamento fatorial 2^4 para clarificação de suco de maracujá com quitosana.....	43
Tabela 9 - Caracterização da membrana utilizada nos ensaios de microfiltração.	44
Tabela 10 - Efeito da redução de viscosidade durante a seleção do composto enzimático	50
Tabela 11 - Resultados do planejamento fatorial 2^3 para hidrólise enzimática do suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL	51
Tabela 12 - Resultados do Planejamento Composto Central (PCC) para hidrólise enzimática de suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL.....	53
Tabela 13 - Características físico-químicas do suco de maracujá utilizado como matéria-prima para os testes de coagulação/floculação com quitosana.....	59
Tabela 14 - Planejamento fatorial 2^4 para pré-tratamento de suco de maracujá com quitosana.....	60
Tabela 15 - Parâmetros do modelo Power Law para amostras de suco pré-tratado antes e após microfiltração.....	65
Tabela 16 - Análises físico-químicas do suco de maracujá após os pré-tratamentos propostos.	68
Tabela 17 - Fluxo estabilizado de permeado de suco de maracujá centrifugado a 4000 (A6) e 12000 rpm (A4) tratado com enzima Pectinex 3XL em microfiltrações a pressões de 1, 2 e 3 bar.....	73

Tabela 18 - Comparação entre fluxos de permeado durante microfiltração de suco demaracujá pré-tratado enzimaticamente encontrados em trabalhos na literatura	79
Tabela 19 -Variação das características físico-químicas do suco de maracujá permeado durante a microfiltração da amostra A4 a 1 bar.....	82
Tabela 20 - Características físico-químicas do suco de maracujá micro-filtrado em função do tempo de filtração e pré-tratamento efetuado.....	84
Tabela 21 - Características físico-químicas do suco de maracujá micro-filtrado em função do tempo de filtração e pré-tratamento efetuado.....	85
Tabela 22 - Comparação das características físico-químicas do suco de maracujá microfiltrado obtido com dados da literatura	86
Tabela 23 - Valores dos quadrados dos desvios calculados para o ajuste dos dados experimentais com cada modelo de <i>fouling</i>	87
Tabela 24 - Principais mecanismos de formação de fouling durante as filtrações efetuadas.....	95

Lista de figuras

Figura 1 - Esquema básico de separação por membranas	15
Figura 2 - Morfologia da secção transversal dos diferentes tipos de membrana.....	16
Figura 3 - Faixas das dimensões separadas por processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.....	19
Figura 4 – Modos de operação dos sistemas de microfiltração: (a) filtração perpendicular (“ <i>dead end filtration</i> ”) (b) filtração tangencial (“ <i>crossflow filtration</i> ”).	20
Figura 5 - Módulos de microfiltração	21
Figura 6 - Concentração de polarização durante um processo de microfiltração tangencial.....	22
Figura 7- Resistências ocorridas em uma membrana devido aos diferentes tipos de <i>fouling</i> :	24
Figura 8 - Corte longitudinal do maracujá, arilo e semente.	28
Figura 9 - Mecanismos de <i>fouling</i> para membrana: (a) bloqueio completo de poro; (b) bloqueio parcial de poro; (c) formação de torta; (d) bloqueio interno de poro.	33
Figura 10 – Mesa agitadora com controle de temperatura utilizado durante o período de incubação enzimática	39
Figura 11 - Aparato de <i>jar test</i> utilizado nos testes de coagulação-floculação com quitosana.....	42
Figura 12 - Fluxograma simplificado do equipamento de microfiltração.....	45
Figura 13 - Módulo de microfiltração.....	46
Figura 14 - Combinação de pré-tratamentos na polpa integral de maracujá.....	47
Figura 15 - Diagrama de Pareto com variáveis estudadas e suas interações para resposta redução de viscosidade durante o planejamento fatorial 2^3	52
Figura 16 - Diagrama de Pareto com variáveis estudadas e suas interações para resposta redução de viscosidade durante o planejamento composto central .. Erro! Indicador não definido.	
Figura 17 - Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos durante Planejamento Composto Central	55
Figura 18 - Valores Preditos em função dos valores observados durante Planejamento Composto Central	55

Figura 19 - Superfície de resposta para redução de viscosidade de suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL	56
Figura 20 - Curvas de contorno para redução de viscosidade de suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL	57
Figura 21 - Amostras de suco de maracujá durante os testes preliminares com quitosana. (1) – Suco centrifugado a 4000 rpm; (2) – Suco in natura.....	59
Figura 22 - Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para Turbidez(a), SST (b), Cor (c) e Viscosidade (d)	62
Figura 23 - Valores preditos em função dos valores observados para Turbidez(a), SST(b), Cor(c) e Viscosidade(d).	63
Figura 24 - Curva de viscosidade em função taxa de deformação para amostras de suco de maracujá com comportamento pseudoplástico (A1 e A2).....	66
Figura 25 - Curva de viscosidade em função taxa de deformação para amostras de suco de maracujá com comportamento newtoniano (A3, A4, A5, A6 e A7).....	66
Figura 26 - Curva de viscosidade em função taxa de deformação para as amostras de suco de maracujá microfiltradas.	67
Figura 27 - Amostras de suco de maracujá pré-tratadas. Da esquerda para a direita: A1, A2, A3, A4, A5, A6, e A7	69
Figura 28 - Porcentagem de redução dos parâmetros físico-químicos do suco de maracujá in natura após cada pré-tratamento.	70
Figura 29 - Variação do fluxo de permeado de suco de maracujá centrifugado a 4000 rpm e tratado com a enzima Pectinex 3XL em microfiltrações a pressões de 1, 2 e 3 bar.	72
Figura 30 - Variação do fluxo de permeado de suco de maracujá centrifugado a 12000 rpm e tratado com a enzima Pectinex 3XL em microfiltrações a pressões de 1, 2 e 3 bar.	72
Figura 31 - Variação do fluxo de suco de maracujá durante a microfiltração a pressão de 1 bar. A1 – Suco <i>in natura</i> ; A2 – Suco <i>in natura</i> + Tratamento enzimático	74
Figura 32 - Variação do fluxo de suco de maracujá durante a microfiltração a pressão de 1 bar. A5 – Centrigação a 4000 rpm; A6 – Centrifugação a 4000 rpm + Tratamento enzimático	75
Figura 33 - Variação do fluxo de suco de maracujá durante a microfiltração a pressão de 1 bar. A3 – Centrigação a 12000 rpm; A4 – Centrifugação a 12000 rpm + Tratamento enzimático	76

Figura 34 - Variação do fluxo de suco de maracujá durante a microfiltração a pressão de 1 bar. A7 – Centrifugação a 4000 rpm + Quitosana	77
Figura 35 - Fluxos estabilizados nas microfiltrações das amostras de suco de maracujá pré-tratadas.	78
Figura 36 - Variação do fluxo de suco de maracujá após diversos pré-tratamentos durante a microfiltração a pressões de 1 bar.	80
Figura 37 - Amostra de suco de maracujá microfiltrado.....	81
Figura 38 - Variação das características físico-químicas do suco de maracujá permeado com o tempo de filtração. (a) turbidez; (b) SST; (c) cor e (d) viscosidade.	83
Figura 39 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco puro (A1) ao modelo de FIELD et al. (1995).....	88
Figura 40 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco centrifugado a 4000 rpm (A5) ao modelo de FIELD et al. (1995).	89
Figura 41 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco centrifugado a 4000 rpm e tratado enzimaticamente a (A6) o modelo de FIELD et al. (1995).....	90
Figura 42 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 2 bar de suco centrifugado a 4000 rpm e tratado enzimaticamente (A6) ao modelo de FIELD et al. (1995).....	90
Figura 43 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 3 bar de suco centrifugado a 4000 rpm e tratado enzimaticamente (A6) ao modelo de FIELD et al. (1995).....	91
Figura 44 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco centrifugado a 12000 rpm (A3) ao modelo de FIELD et al. (1995).	91
Figura 45 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco centrifugado a 12000 rpm e tratado enzimaticamente (A4) ao modelo de FIELD et al. (1995).....	92
Figura 46 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 2 bar de suco centrifugado a 12000 rpm e tratado enzimaticamente (A4) ao modelo de FIELD et al. (1995).....	92
Figura 47 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 3 bar de suco centrifugado a 12000 rpm e tratado enzimaticamente (A4) ao modelo de FIELD et al. (1995).....	93
Figura 48 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco tratado enzimaticamente (A2) ao modelo de FIELD et al. (1995).....	93
Figura 49 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco tratado centrifugado a 4000 rpm e tratado com quitosana (A7) ao modelo de FIELD et al. (1995).....	94

Resumo

O maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) é comercializado mundialmente e o Brasil é o maior produtor mundial, sendo que cerca de 95% de sua produção voltada para o mercado de bebidas. O processamento convencional de sucos de frutas envolve diversas etapas em batelada, envolvendo uma grande demanda de tempo e recursos energéticos. Processos de separação com membranas podem ser utilizados para a remoção de microorganismos, sem que o suco seja submetido a tratamentos térmicos indesejados, possibilitando a obtenção de uma polpa concentrada e fibrosa e uma fração clarificada e esterilizada, conservando suas propriedades sensoriais. Neste trabalho foram estudados procedimentos de pré-tratamento da polpa de maracujá antes da microfiltração, como a centrifugação, tratamento enzimático e de pré-clarificação com quitosana. Foi avaliado o efeito da combinação destes pré-tratamentos nas características físico-químicas da polpa de maracujá, bem como o seu efeito no fluxo de permeado durante a microfiltração. Foi estudado o efeito da pressão transmembrana (PTM) no fluxo de permeado e as características físico-químicas do mesmo. Depois de levantados os dados experimentais de fluxo de permeado, foi aplicado o modelo matemático proposto por FIELD et al. (1995) para se efetuar a descrição dos mecanismos de *fouling* ocorridos. Foi utilizado um módulo de microfiltração, utilizando o princípio de filtração tangencial com membranas porosas de polieterimida (PEI) do tipo fibra-oca, com área de filtração de 0,056 m² e diâmetro médio dos poros de 0,4 µm. Verificou-se que para o tratamento enzimático, a melhor condição para redução de viscosidade do suco de maracujá foi a combinação entre 1 mL/L de enzima Pectinex 3XL e temperatura de 44°C, sendo assim capaz de se reduzir mais de 50% da viscosidade do suco de maracujá. Para o tratamento com quitosana, valores de pH próximos à neutralidade, concentração de quitosana de 300 ppm e tempo de rotação lenta (TRL) de 3 minutos foi o conjunto de condições que possibilitou a melhor clarificação. O tratamento enzimático foi eficiente na redução de viscosidade do suco de maracujá, a centrifugação foi efetiva na redução de cor, viscosidade e turbidez, e o tratamento com quitosana se mostrou como uma alternativa promissora para pré-tratamento, uma vez que apresentou os maiores valores de redução de cor e turbidez dentre todos os pré-tratamentos efetuados. Para os ensaios de microfiltração, verificou-se que o aumento da pressão não tem influência significativa sobre o fluxo de permeado obtido. Dentre os pré-tratamentos analisados, a combinação de centrifugação a 4000 rpm e tratamento com quitosana foi o que apresentou o maior fluxo estabilizado de permeado durante as filtrações, seguido da centrifugação a 12000 rpm e tratamento enzimático. Com relação aos parâmetros físico-químicos do suco permeado, não foi observada diferença entre as características físico-químicas dos sucos clarificados após os tratamentos efetuados, exceto pelo teor de sólidos solúveis totais (TSS). Através do modelo matemático utilizado concluiu-se que durante as filtrações do suco *in natura*, todos os mecanismos de *fouling* puderam ser satisfatoriamente ajustados aos dados experimentais, com ligeira predominância do mecanismo de bloqueio total dos poros. Nas demais amostras, o mecanismo predominante observado foi a formação de camada de gel, exceto na filtração da amostra pré-clarificado com quitosana, onde o mecanismo predominante foi o bloqueio interno dos poros. O processo de microfiltração de suco de maracujá se mostrou efetivo, sendo capaz de produzir um suco límpido e isento de polpa.

Palavras-chave: Maracujá, microfiltração, processo de separação por membranas, enzimas pectinolíticas, quitosana, clarificação.

Abstract

The yellow passion fruit (*Passiflora edulis*) is worldwide commercialized and Brazil is the world greatest producer, and approximately 95% of its production is focused in the beverage market. Conventional fruit juice clarification methods usually involve many batch processes, involving a high demand of time and energy. Membrane processes as microfiltration can be applied for microorganisms' removal, providing a concentrated pulp and a clarified and sterilized fraction with higher sensorial properties. In this work, some pre-treatment procedures in the passion fruit pulp were studied before microfiltration, as centrifugation, enzymatic and chitosan treatments. The influence of the combination of these treatments in the physical-chemical characteristics of the passion fruit juice was evaluated, and also the effect of these treatments in the permeate flux during microfiltration. The effect of transmembrane pressure in the permeate flux was also evaluated, and so the physical-chemical characteristics of permeate after clarification. After obtaining the experimental data of permeate flux, the mathematical model proposed by FIELD et al. (1995) was applied in order to describe the mechanisms of fouling formation. A microfiltration module was used, based on the crossflow filtration method, with polyetherimide hollow-fiber membranes with 0,056 m² of filtration area and 0,4µm average pore diameter. For the enzymatic treatment, the best condition for viscosity reduction was the combination of 1 mL/L of enzyme concentration and 44°C for temperature. For chitosan treatment, pH values close to neutrality, chitosan concentration of 300 ppm and slow stirring time of 3 minutes were the conditions which induced the best pre-clarification. The enzymatic treatment was efficient in viscosity reduction, being able to reduce over 50% of the viscosity of passion fruit juice; centrifugation was effective in color, turbidity and viscosity reduction and chitosan treatment has shown to be an interest alternative for pretreatment, as presented the highest values of color and turbidity reductions among the observed pre-treatments. The combination of centrifugation at 4000 rpm and chitosan treatment presented the higher stabilized permeate flux during the filtrations, followed by centrifugation at 12000 rpm with enzymatic treatment. The increase of transmembrane pressure did not influence the permeate flux. The microfiltration process was able to produce a clarified juice with no significant difference in the physical chemical characteristics in the permeate after each of the carried out pretreatments, except for the total soluble solids content, which presented a slight reduction in the clarified samples of juice without any pretreatment. The mathematic model used was able to explain the main mechanisms of fouling formation. It was concluded that in the filtrations with the raw juice, all fouling mechanisms could be satisfactorily fitted to the experimental data, with a slight predominance of the total pore blocking mechanism. In the other samples, the predominant mechanism observed was the formation of a gel layer, except for the chitosan pretreated sample, where the predominant mechanism was found to be the internal pore blocking. The microfiltration process was found to be effective, being capable of producing a clear juice without any pulp.

Keywords: Passion fruit, microfiltration, membrane processes, pectolic enzyme, chitosan, clarification.

Capítulo 1

1 Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Devido ao aumento no interesse pelo consumo de sucos de frutas tropicais os consumidores de alimentos industrializados têm se preocupado cada vez mais com a sua qualidade nutricional e sensorial, aumentando assim a demanda por produtos sem conservantes químicos. Diante disso, os fabricantes de bebidas têm buscado a inovação, visando obter produtos à base de sucos de frutas naturais, que são ricos em vitaminas, sais minerais, açúcares e substâncias antioxidantes, além de proporcionarem aroma e sabores agradáveis. Para tanto, o desenvolvimento de novas tecnologias deve ser explorado, visando o desenvolvimento de produtos que atendam a essa demanda, além da obtenção de produtos com maior valor agregado.

O Brasil é o maior produtor e também o maior consumidor de maracujá no mundo, com uma produção de cerca de 720.000 toneladas em 2009 (IBGE, 2009). Praticamente toda a produção nacional está baseada em uma única espécie cultivada, *Passiflora edulis* f. *flavicarpa*, conhecida como maracujá-amarelo ou maracujá-azedo. O maracujá é utilizado como produto *in natura*, e como produto industrializado. Neste caso, o maracujá processado é comercializado na forma de suco natural a 14 °Brix ou concentrado a 50 °Brix, representando cerca de 95% da produção industrializada (CEPLAC, 2007). Pode ser ainda processado como polpa, geléia e néctar, porém sendo um mercado pouco significativo se comparado ao de suco (EMBRAPA, 2006).

Os sucos de frutas processados industrialmente apresentam graus naturais de turvação devido à presença de materiais insolúveis como pectinas, amidos, células provenientes do tecido polposo, dentre outros (SANTIN, 2004). Dependendo da aplicação do suco de fruta e da exigência do mercado, a obtenção de sucos de frutas clarificados é uma exigência.

Processos convencionais de clarificação de sucos de frutas geralmente envolvem as várias etapas sequenciais em batelada como pré-tratamento enzimático, pré-clarificação com bentonita, terra diatomácea ou gelatina, e finalmente pasteurização (CHERYAN, 1998), envolvendo uma grande demanda de tempo e consumo energético. Processos de separação por membranas, como microfiltração e ultrafiltração, vêm sendo

estudados como alternativas para processo de clarificação de sucos de frutas, tornando possível substituir todas as etapas descritas anteriormente por apenas uma com menor tempo de processamento (CHERYAN, 1998).

Além disso, vale a pena ressaltar que a etapa de pasteurização é utilizada como um método de estabilização, visando destruir quaisquer tipos de agentes biológicos e micro-organismos presentes no suco, com o objetivo principal de aumentar o seu tempo de prateleira. Entretanto, a pasteurização é um procedimento prejudicial às propriedades sensoriais do suco de maracujá, uma vez que diversos compostos aromáticos em sua composição são extremamente sensíveis a altas temperaturas, mesmo em processos muito rápidos (VAILLANT et al., 1999). A microfiltração vem sendo aplicada para clarificação e redução da carga microbiana de sucos de frutas e bebidas (CHERYAN, 1998; CARNEIRO et al., 2002; MATTA et al., 2004). O suco integral é separado em duas frações: uma polpa fibrosa concentrada e uma fração clarificada isenta de polpa e de micro-organismos. O suco clarificado pode ser utilizado em formulação de refrescos e bebidas prontas para consumo, repositores eletrolíticos, bebidas carbonatadas ou como insumo nas indústrias de sorvetes, geléias etc. Por outro lado, a fração retida pela membrana apresenta características físico-químicas muito similares às do suco integral, podendo ser utilizada como insumo nas indústrias processadoras de suco (PAULA et al., 2004). Por se tratarem de processos onde a força motriz para separação é o gradiente de pressão, o processo de microfiltração permite a obtenção de um produto estéril e com alta qualidade sensorial, uma vez que é capaz de remover micro-organismos presentes no suco, sem a necessidade de adição de calor.

Durante o processo de microfiltração ocorre o acúmulo de material sobre a superfície das membranas, diminuindo seu desempenho e o fluxo de permeado. O conjunto de fatores que ocasionam essa queda de rendimento é chamado de *fouling*. O entendimento e o controle dos mecanismos de formação de *fouling* são extremamente importantes durante as etapas de projeto e operação de um sistema de microfiltração. Um ajuste matemático dos dados obtidos durante a filtração por membranas pode ser realizado com o objetivo de entender os mecanismos de *fouling* predominantes no processo (FIELD et al., 1995).

No caso de sucos de frutas, os principais componentes responsáveis pela formação de *fouling* são a pectina, amido, celulose, lignina e hemicelulose (VAILLANT et al., 1999). Para controle e diminuição da formação de *fouling* nas membranas, pré-tratamentos são geralmente efetuados anteriormente à microfiltração, visando diminuir

o teor de macromoléculas capazes de se acumularem na superfície da membrana, aumentando assim o fluxo de permeado. Processos de pré-tratamentos para microfiltração de sucos de frutas vêm sendo amplamente estudados, sendo a utilização de enzimas pectinolíticas um processo recorrente (BARROS, 2002). As enzimas pectinolíticas têm a capacidade de degradar a pectina e paredes celulares presentes no suco, diminuindo assim sua viscosidade e aumentando o fluxo de permeado por consequência.

Outros processos como pré-tratamento para a separação por membrana podem ser realizados como a centrifugação, que é capaz de diminuir o teor de polpa do produto a ser clarificado resultando num aumento ainda mais expressivo do rendimento da filtração por membrana (DOCÊ, 2008). A pré-clarificação através do processo de coagulação com quitosana também vem sendo estudada por diversos autores (CHATEJEE et al., 2004, OZMIANSKI e WOJDYLO, 2007). Por ser um polímero policatiônico, a quitosana tem propriedades coagulantes, sendo aplicada como um agente removedor de polpa e sólidos suspensos em diversas aplicações na indústria de sucos de frutas.

1.2 Objetivos

Neste sentido, os objetivos deste trabalho foram:

- Avaliar as condições para a execução dos pré-tratamentos do suco de maracujá aplicando enzima, centrifugação e quitosana e verificar sua influência nas características físico-químicas após os mesmos;
- Verificar a influência da combinação dos pré-tratamentos e pressão transmembrana sobre o fluxo e a qualidade do permeado após a microfiltração;
- Aplicar o modelo de FIELD et al. (1995), como ferramenta para análise da ocorrência dos mecanismos de *fouling* na membrana.

Capítulo 2

2 Revisão bibliográfica

2.1 Produção de maracujá no Brasil

Segundo o campo da sistemática botânica, a família *Passifloraceae* está dividida em duas tribos, *Paropsieae* e *Passiflorieae*. Essa última está representada no continente americano por quatro gêneros, entre os quais se destaca o gênero *Passiflora* (CERVI, 2006).

A espécie de maracujá mais cultivada no Brasil é o maracujazeiro-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*), por ser mais vigorosa, adaptável aos dias quentes, dando frutos com peso entre 43 e 250g em média, maior produção por hectare, maior acidez total e maior rendimento em suco (SEBRAE, 2011). Cerca de 150 espécies de *Passiflora* são nativas do Brasil, das quais 60 produzem frutos que podem ser aproveitados direta ou indiretamente como alimento (SEBRAE, 2011).

O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá. A produção de maracujá no país em 2009 foi de 720 mil toneladas ao ano, com uma área total plantada de mais de 50 mil hectares (IBGE, 2009). No Brasil, o mercado para produtos orgânicos cresce a uma taxa acelerada, da ordem de 20% ao ano, sendo o valor da produção calculado em US\$ 150 milhões anuais. Para os exportadores brasileiros, o principal mercado ainda é o europeu, que adquire mais de 90% do suco exportado pelo Brasil (EMBRAPA, 2004).

As regiões Norte e Nordeste respondem por mais de 70% da produção nacional. No Brasil, a produção está concentrada nos estados da Bahia, Ceará, Pará, Minas Gerais e São Paulo, além de Santa Catarina e Paraná. As Tabelas 1 e 2 apresentam a distribuição da produção brasileira de maracujá em 2009.

Tabela 1 – Distribuição da produção brasileira de maracujá por região em 2009

<i>Região</i>	<i>Área colhida (ha)</i>	<i>Produção (ton)</i>	<i>Rendimento medio (ton/ha)</i>	<i>Participação na produção total (%)</i>
Norte	4,59	37,99	8,06	5,15
Nordeste	37,04	529,10	14,29	73,61
Sudeste	6,15	110,45	17,97	15,37
Sul	1,21	16,63	13,75	2,31
Centro- Oeste	1,80	25,63	14,14	3,57
TOTAL	50,79	718,80	14,15	100,00

Fonte: IBGE (2009)

Tabela 2 – Distribuição da produção brasileira de maracujá por estados em 2009

<i>Estado</i>	<i>Área Colhida (ha)</i>	<i>Produção (ton)</i>	<i>Rendimento (ton/ha)</i>	<i>Participação na produção total (%)</i>
BA	22,23	322,75	13,90	44,90
CE	5,58	129,00	23,12	17,95
SE	4,71	44,48	9,45	6,19
ES	1,55	42,32	27,22	5,89
MG	2,42	35,11	14,48	4,88
Outros	13,30	145,13	10,91	20,19
Brasil	50,79	718,08	14,15	100,00

Fonte: IBGE (2009)

2.2 Características do suco de maracujá

No Brasil, o fruto do maracujá é utilizado para o consumo *in natura*, mas cerca de 95% da produção é industrializada para a fabricação de sucos. A fruta é processada para fabricação de suco integral a 14 °Brix, néctar e suco concentrado a 50 °Brix (CEPLAC, 2007).

O suco de maracujá possui alto valor nutritivo e excelentes características sensoriais. A polpa pode ser ainda, utilizada na preparação de sorvetes, vinhos, licores ou doces. Os princípios ativos Maracujina, Passiflorine e Calmofilase são encontrados

em toda a planta, conferindo ao maracujá propriedades calmantes, hipnóticas, analgésicas e anti-inflamatórias. A farinha da casca do maracujá auxilia no tratamento da diabetes. Sua casca é rica em pectina, substância que dificulta a absorção de carboidratos no sangue (TODA FRUTA, 2009).

De acordo com a instrução normativa nº 12 de 4 de setembro de 2003 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), suco tropical de maracujá é a bebida não fermentada, obtida pela dissolução, em água potável, da polpa do maracujá (*Passiflora*, ssp), por meio de processo tecnológico adequado. A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas exigidas pelo MAPA:

Tabela 3 - Características do suco tropical de maracujá, exigidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

<i>Características</i>	<i>Não adoçado mínimo</i>	<i>Adoçado mínimo</i>
Polpa de maracujá (g/100g)	50,00	12,00
Sólidos Solúveis em °Brix a 20°C	6,00	11,00
Acidez total expressa em ácido cítrico (g/100g)	1,25	0,27
Açúcares totais (g/100g)	--	8,00

Fonte: MAPA (2003)

2.3 Processamento de polpa de maracujá

O processamento de frutas, na forma de polpas, sucos, doces, geléias, frutas desidratadas ou secas, é uma atividade agroindustrial importante na medida em que se agrega valor econômico à fruta, evitando desperdícios e minimizando perdas que podem ocorrer durante a comercialização do produto *in natura*. A ampliação do mercado consumidor de qualquer produto, atualmente, passa pela qualidade e competitividade do mesmo. Quando se trata de um produto alimentício, a qualidade engloba os aspectos microbiológicos, nutricionais e sensoriais. Paralelamente, cresce a demanda por produtos transformados, de fácil consumo, porém que mantenham ao máximo as características do produto *in natura* (DOCÊ, 2008).

Os sucos de frutas podem ser comercializados na forma de sucos integrais, clarificados, néctares, *blends* e concentrados. Obter um produto de maior qualidade é o objetivo das indústrias de bebidas e alimentos, visando atender à demanda de mercado e à maior exigência do consumidor. A sua preservação, visando manter a qualidade

microbiológica exigida pela legislação vigente, é usualmente realizada através de pasteurização associada à adição de acidulantes e conservantes químicos. Entretanto, o uso de processos que envolvem a adição de calor, como a pasteurização, interfere diretamente na qualidade sensorial do suco, uma vez que os constituintes responsáveis pelo seu aroma e sabor são termosensíveis (VAILLANT et al. 1999, JIRARATANANON e CHANACHAI, 1996).

Sucos de frutas concentrados são normalmente utilizados como insumo na indústria de alimentos ou comercializados para o mercado externo. A concentração do suco de fruta resulta em facilidades na operacionalização/manuseio do produto e na armazenagem, devido à redução do seu volume, representando uma economia nos custos de produção (DOCÊ, 2008). O processo clássico de concentração, a evaporação, também pode acarretar em mudanças nas características sensoriais do suco. O processo de evaporação apresenta ainda como desvantagens a necessidade da aplicação de calor, resultando em altos custos energéticos.

Os sucos clarificados têm uma grande aplicação nas indústrias de bebidas carbonatadas, balas e doces, geléias e gelatinas. A etapa do processo de clarificação é muito importante, pois produtos turvos ou com resquícios de polpa em seu conteúdo tendem a apresentar depósitos de sólidos no fundo das embalagens, apresentam um aspecto visual desagradável ao consumidor. A clarificação de sucos de frutas pode ser efetivada a partir da adição de enzimas específicas, que diminuem a turbidez e a viscosidade do mesmo. Processos de clarificação podem ser efetuados através de centrifugação, aplicação de auxiliares de clarificação como bentonita, polivinilpirrolidona, quitosana ou uma combinação entre estes compostos (CHATTERJEE et al., 2004). Segundo BARROS (2002) a clarificação de sucos de fruta acontece através da combinação de processos físicos (decantação, centrifugação e filtração), bioquímicos (utilização de enzimas como pectinases, amilases, celulases e arabinases) e químicos (agentes de refinamento como polivinilpolipirrolidona, terra diatomácea e gelatina). Recentemente, muitos processos de separação por membranas se apresentam com uma vasta aplicação para clarificação de sucos de frutas por eliminar diversas etapas empregadas nos processos convencionais.

2.4 Processos de Separação por Membranas

O processo de separação por membranas consiste na separação de um ou mais componentes através de uma barreira semi-permeável (membrana), mediante à aplicação de uma força motriz. A fração que passa pela membrana é chamada de *permeado* e a fração retida é chamada de *retentado*. A membrana seletiva deve ter alta permeabilidade para o permeado e baixa permeabilidade para o retido (WANKAT, 2006).

A Figura 1 apresenta um esquema básico de separação por membranas, onde duas frações são separadas de uma corrente.

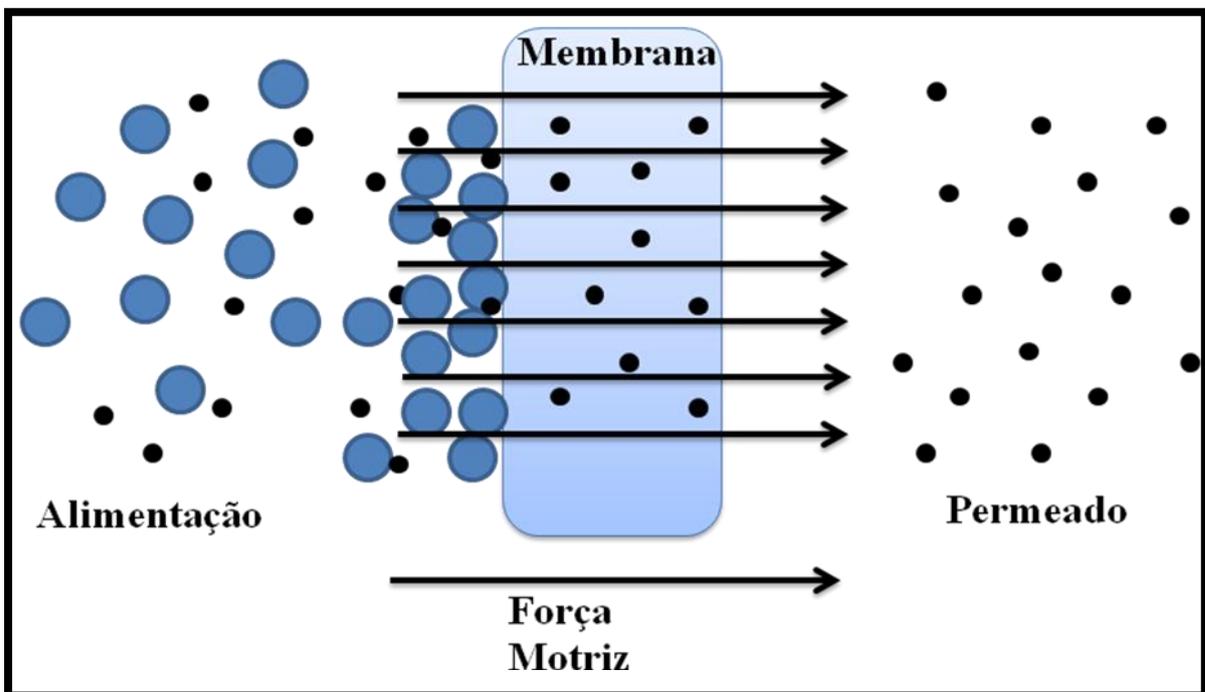


Figura 1 - Esquema básico de separação por membranas

Dentre as vantagens apresentadas pelos processos de separação por membranas pode-se destacar a economia de energia, a alta seletividade e a facilidade de *scale-up* destes sistemas. Os processos de separação por membranas são realizados à temperatura ambiente, resultando em um menor gasto energético comparado a processos convencionais de separação, e permitindo assim que soluções sensíveis à temperatura sejam tratadas sem danificar os seus constituintes, parâmetro importante na indústria de alimentos.

Para ocorrer o transporte das fases através da membrana é necessária a aplicação de uma força motriz, que pode ser gradientes de potencial químico (diferença de pressão hidráulica ou parcial, diferença de concentração e temperatura) ou gradiente de potencial elétrico. Como a maioria dos processos de separação com membranas ocorre em condições isotérmicas, o gradiente de potencial químico é usualmente expresso apenas como diferença de pressão hidráulica, concentração e pressão parcial (HABERT et al., 2006).

As membranas podem se classificar basicamente quanto a sua natureza e morfologia. Quanto à natureza, podem ser classificadas como biológicas ou sintéticas (poliméricas, cerâmicas ou metálicas). Quanto a sua morfologia, podem ser isotrópicas (porosas ou densas) ou anisotrópicas. As membranas anisotrópicas apresentam uma camada superior mais fechada e fina denominada de “pele”, com presença ou não de poros em sua estrutura. Elas podem ser ainda classificadas como integrais e compostas, de acordo com o material com a qual são constituídas as suas duas regiões (Figura 2).

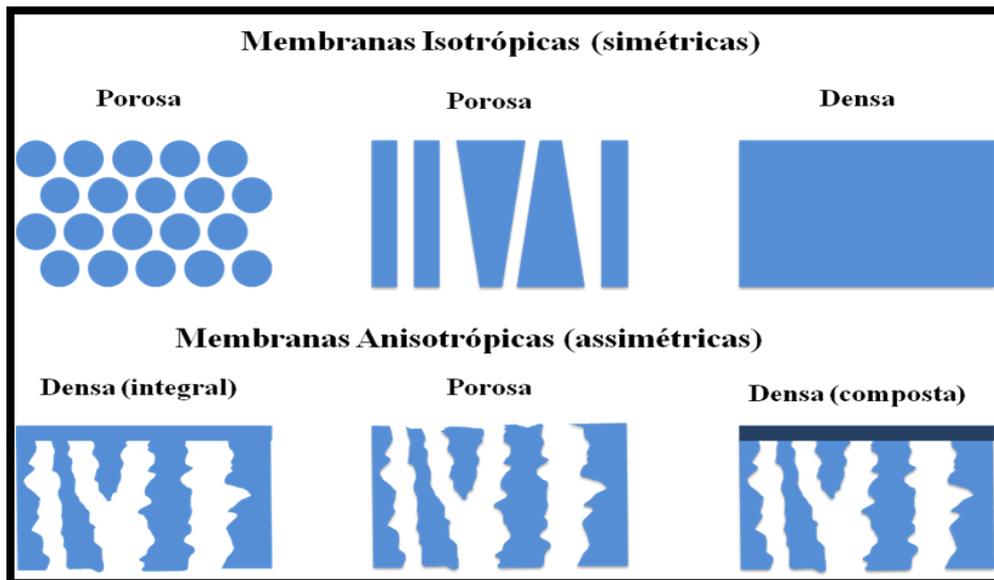


Figura 2 - Morfologia da secção transversal dos diferentes tipos de membrana

Fonte: HABERT et al (2006)

Os processos de separação por membranas são diferenciados pela força motriz aplicada e mecanismo de transporte. A Tabela 4 apresenta os principais processos de separação por membranas comerciais, suas características e aplicações.

Tabela 4 - Principais processos de separação por membranas, suas características e aplicações

Processo	Força motriz	Mecanismo de transporte	Material retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão 0,1 – 1 bar	Exclusão	Material em suspensão 0.1 – 10 µm	- Clarificação de vinho, sucos e cerveja - Esterilização bacteriana - Concentração de células
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão 0,5 – 5 bar	Exclusão	Colóides, macromoléculas PM > 5000	- Fracionamento e concentração de proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão 1,5 – 40 bar	Exclusão / Difusão	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2000	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de pressão 20 – 100 bar	Difusão	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinação de águas - Concentração de sucos - Desmineralização da água
Diálise (D)	Gradiente de concentração	Difusão	Moléculas de PM > 5000	- Hemodiálise-Rim artificial - Separação de sais
Electrodialise (ED)	Gradiente de potencial elétrico	Migração num campo elétrico	Macromoléculas e compostos iônicos	- Concentração de soluções salinas
Permeação de gases (PG)	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade / Difusão	Gases menos permeáveis	- Recuperação de H ₂ - Separação CO ₂ /CH ₄ - Fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Gradiente de concentração	Solubilidade / Difusão	Líquidos menos permeáveis	- Desidratação de alcoóis - Remoção compostos voláteis - Separação misturas azeotrópicas

Fonte: HABERT et al. (2006)

2.4.1 Microfiltração

O processo de microfiltração (MF) é utilizado para a retenção de sólidos em suspensão, bactérias e moléculas com massa molar média superior a 500.000 Dalton, tamanho equivalente a 0,01 μ m, e permite a passagem de água e sólidos dissolvidos. A força motriz na microfiltração é o gradiente de pressão e o diâmetro de poro na região seletiva da membrana varia de 0,1 a 1 μ m (HABERT et al., 2006).

A separação por membranas porosas ocorre pela retenção por tamanho, e na MF a seletividade a determinado soluto ocorre essencialmente na pele. Por essa razão, deve-se caracterizar essa região da membrana, determinando-se sua espessura e distribuição do tamanho dos poros (MULDER, 1996). Sendo assim, na microfiltração e em outros processos de separação por membranas em que o gradiente de pressão é a força motriz (ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) a separação de componentes é efetuada devido à retenção por tamanho das moléculas em relação ao tamanho dos poros da membrana. A Figura 3 mostra alguns compostos com seus respectivos pesos moleculares e dimensões aproximados, juntamente com o processo de separação adequado para a segregação dos mesmos.

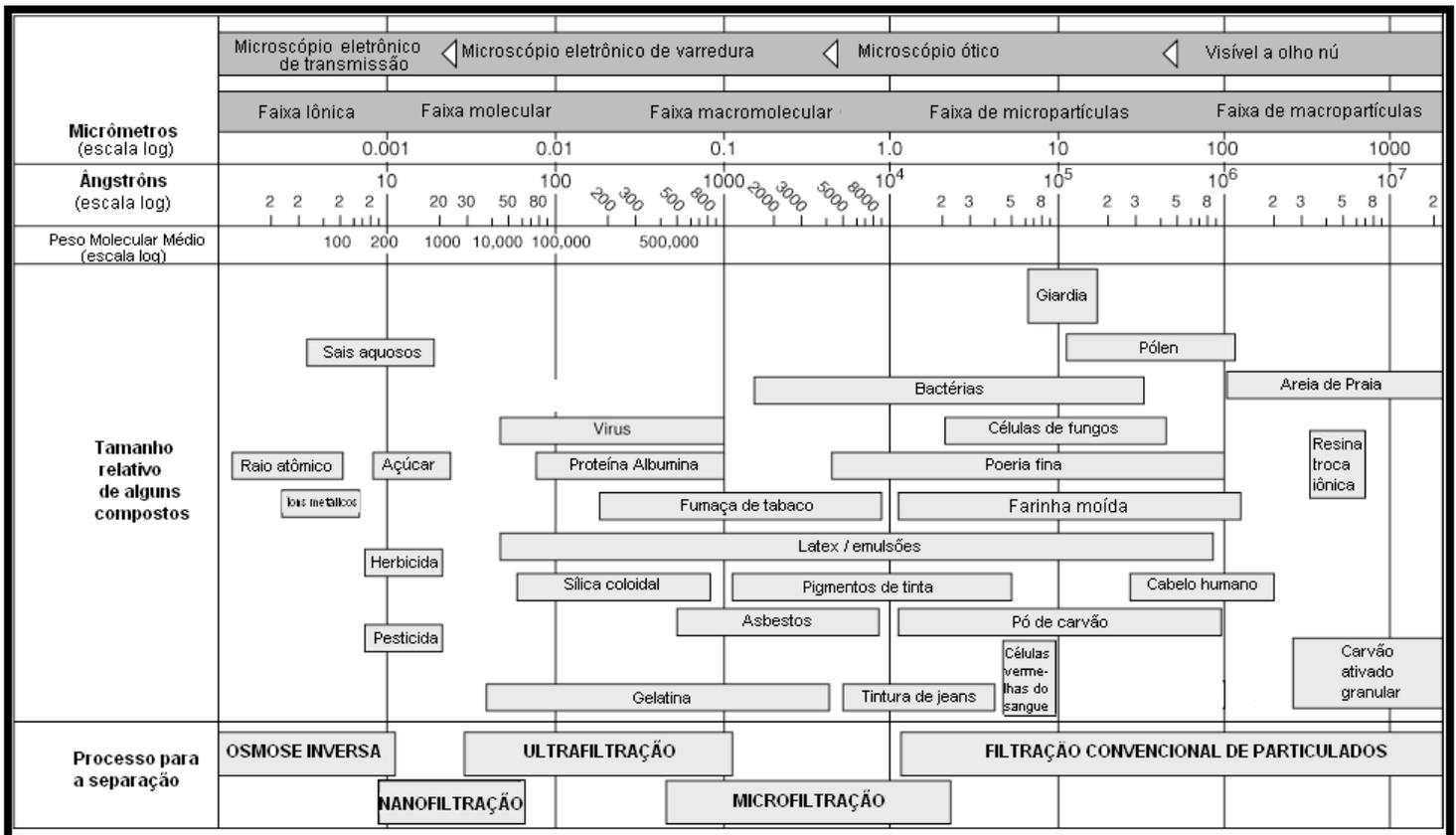


Figura 3 - Faixas das dimensões separadas por processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.

Fonte: (GIRARD e FUKUMOTO, 2000)

Os processos de microfiltração podem ser classificados quanto ao sentido de filtração: perpendicularmente (*dead end filtration*) ou tangencialmente (*crossflow filtration*). Na filtração perpendicular o sentido do fluxo de alimentação é perpendicular ao meio filtrante, sendo que devido ao acúmulo de material retido na superfície da membrana, o processo é geralmente interrompido para a retirada dos mesmos, ou para a substituição da membrana. Logo a filtração perpendicular é por natureza um processo em batelada.

Na filtração tangencial o sentido do fluxo de alimentação ocorre paralelamente ao sentido da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Com a utilização do escoamento tangencial a tensão de cisalhamento resultante não permite que a camada de torta aumente indefinidamente como na filtração frontal. Deste modo, a operação com fluxo tangencial apresenta vantagens no controle da polarização de concentração e redução da resistência ao transporte, sendo capaz de

manter elevados fluxos de permeado por um longo período de operação (MULDER, 1996).

A Figura 4 apresenta um esquema simplificado dos mecanismos de filtração perpendicular e tangencial.

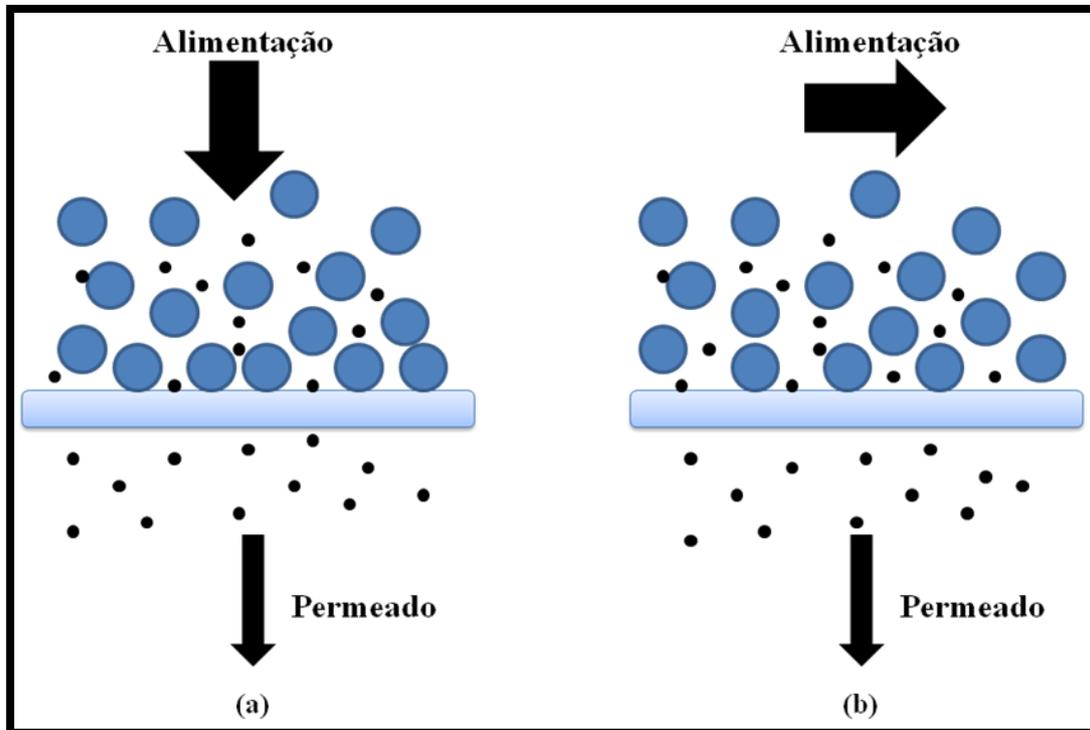


Figura 4 – Modos de operação dos sistemas de microfiltração: (a) filtração perpendicular (“*dead end filtration*”) (b) filtração tangencial (“*crossflow filtration*”)

Existem diversas configurações de módulo de microfiltração disponíveis comercialmente. O aspecto a ser considerado na seleção do tipo de módulo é a resistência que a configuração irá oferecer à formação de *fouling*, capacidade de maximização de fluxo de permeado e maior relação entre área filtrante e o espaço ocupado pelo módulo (CARTWRIGHT, 1995). Os principais módulos utilizados em processos de microfiltração são: Placa e quadro, espiral, tubular e fibra-oca, conforme ilustrado na Figura 5.

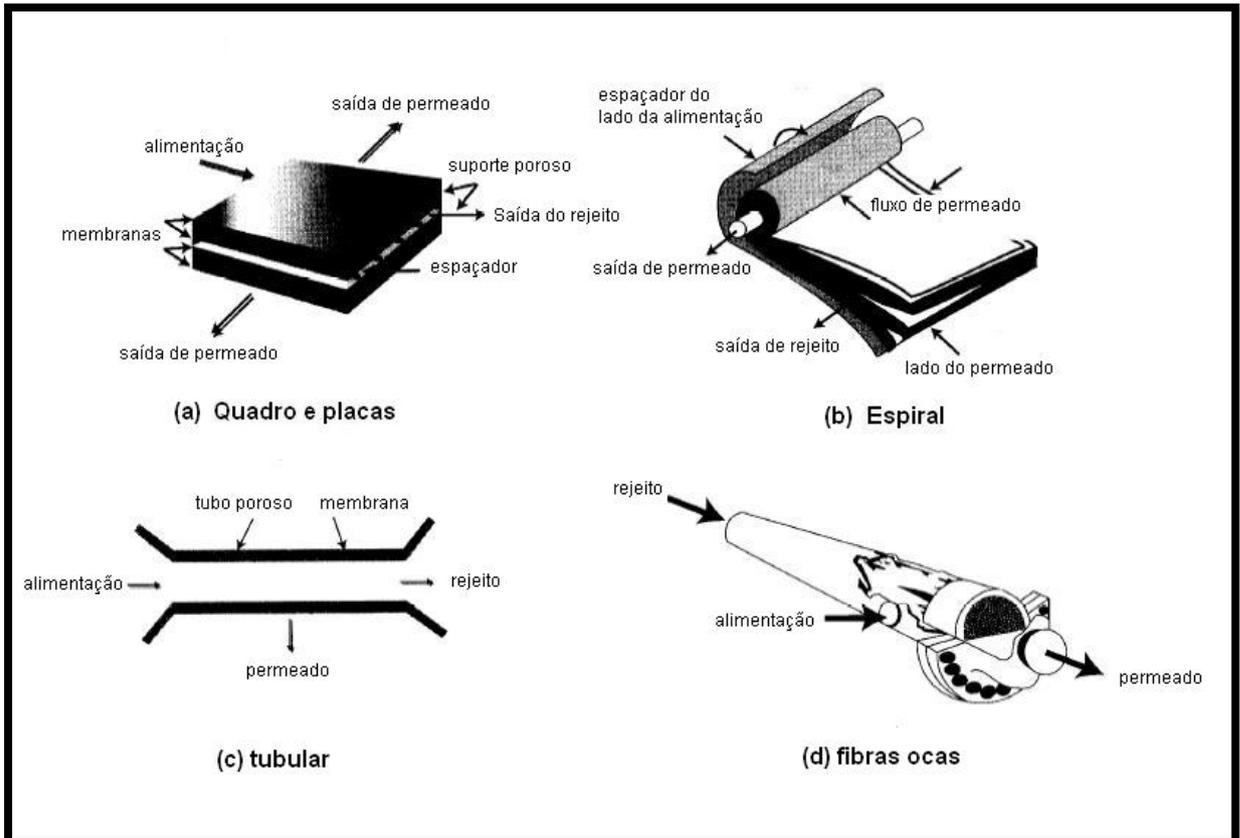


Figura 5 - Módulos de microfiltração

Fonte: CARTWRIGHT (1995)

2.4.2 Fouling e polarização de concentração

O fluxo de permeado é uma variável crítica na determinação da eficiência do processo de separação por membranas, sendo desejável a máxima taxa de permeação, com mínimo consumo de energia.

Quando se processa uma solução utilizando-se um processo de separação *cross-flow*, haverá um aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução. Imediatamente, inicia-se a retrodifusão deste soluto no sentido do seio da solução, estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração deste soluto nesta região próxima à interface membrana/solução. Este fenômeno é conhecido como *polarização de concentração* (HABERT et al., 2006). A Figura 6 mostra um esquema do processo de retrodifusão durante um processo padrão de filtração tangencial.

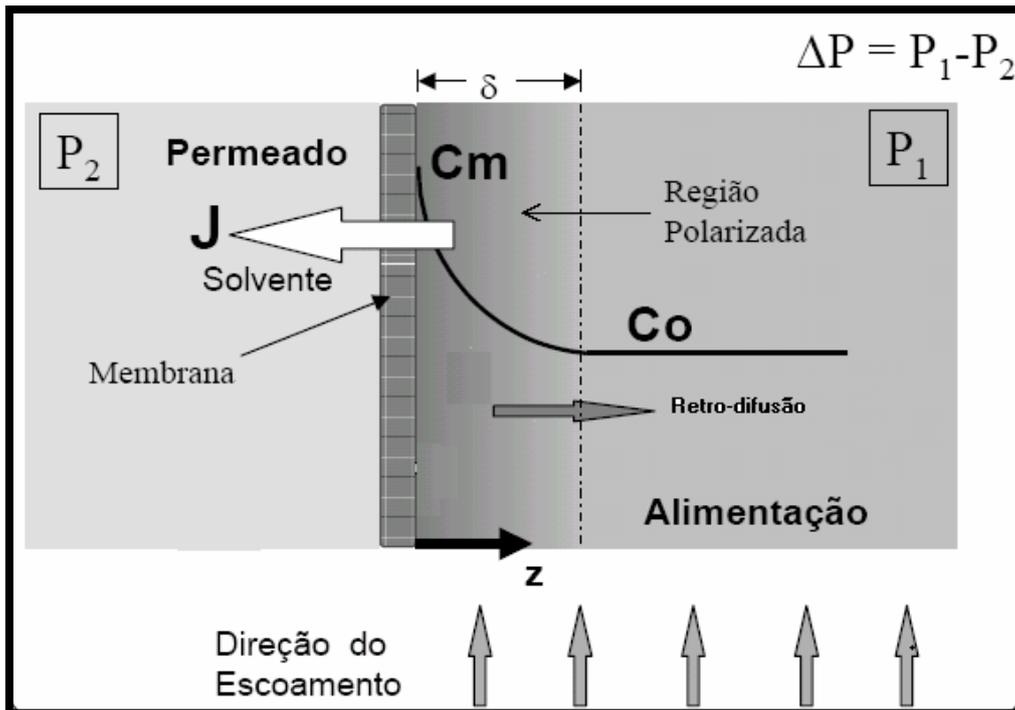


Figura 6 - Concentração de polarização durante um processo de microfiltração tangencial

Fonte: FRANÇA NETA (2005)

Além da polarização de concentração, existe uma série de outros fatores que reduzem o fluxo de permeado. A esse conjunto de fatores denomina-se *fouling* (HABERT et al., 2006). *Fouling* também pode ser definido como o processo que resulta em um decréscimo no desempenho da membrana, causado pela deposição de sólidos suspensos ou dissolvidos sobre sua superfície externa, interna ou sobre seus poros (KOROS et al., 1996). O *fouling* é objeto de estudo muito importante na área de processos de separação por membranas, uma vez que reduz a produtividade do processo, além de diminuir o tempo de vida útil da membrana. O entendimento e controle do fenômeno são importantes para a viabilidade do processo (JIRARATANANON e CHANACHAI, 1996).

A polarização de concentração pode ser fortemente afetada pelas condições de escoamento da solução sobre a superfície da membrana. À medida que se aumenta a velocidade tangencial (aumento do número de Reynolds) da solução sobre a superfície da membrana, a espessura δ (Figura 6) da região polarizada diminui, reduzindo a resistência ao transporte e aumentando o fluxo permeado. Na operação com escoamento tangencial, o fenômeno da polarização de concentração é observado nos primeiros minutos de filtração, através de um brusco declínio do fluxo permeado. A contínua

redução do fluxo permeado com o tempo deve-se a formação de incrustações ou *fouling* (FRANÇA NETA, 2005).

Do ponto de vista prático, tanto os fenômenos decorrentes do *fouling*, como a polarização de concentração, provocam um aumento na resistência ao transporte do solvente e também do soluto. Assim, a equação do fluxo permeado (J) através da membrana assume a seguinte forma (Equação 1):

$$J = \frac{\text{Força Motriz}}{\text{viscosidade} \cdot \text{resistência Total}} \quad (1)$$

No caso de microfiltração, ultrafiltração e mesmo nanofiltração e osmose inversa, esta relação poder ser explicitada como se segue (Equação 2):

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_{tot}} \quad \text{onde } R_{tot} = R_m + R_a + R_p + R_c + R_{pc} \quad (2)$$

sendo

η - viscosidade aparente do permeado;

R_m - resistência intrínseca da membrana;

R_a - resistência devido à adsorção;

R_p - resistência devido ao bloqueio de poros;

R_c - resistência devido à formação de torta ou camada de gel;

R_{pc} - resistência devido ao fenômeno de polarização de concentração.

Durante a filtração estes mecanismos podem acontecer simultaneamente. A Figura 7 apresenta um esquema destes mecanismos.

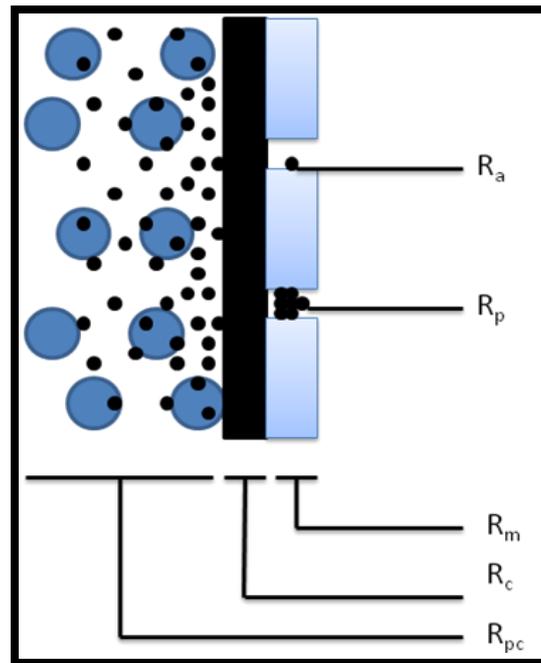


Figura 7- Resistências ocorridas em uma membrana devido aos diferentes tipos de *fouling*:
 R_a = adsorção, R_p = bloqueio dos poros, R_m = resistência intrínseca da membrana, R_c = formação de torta ou camada de gel, R_{pc} = polarização de concentração.

Segundo FRANÇA NETA (2005) o aumento da diferença de pressão através da membrana de microfiltração, não necessariamente resulta em aumento do fluxo do permeado, sendo comum observar um valor limite para este. Isto ocorre devido ao fato que o aumento do fluxo permeado também provoca um maior nível de polarização de concentração, aumentando a resistência ao transporte, compensando o aumento na força motriz. Deste modo, a pressão a ser utilizada durante a operação de microfiltração deve ser avaliada, visando poupar gastos de energia desnecessários. O valor da pressão no qual ocorre o fluxo limite é dependente da hidrodinâmica, da geometria da membrana (diâmetro e tortuosidade dos poros e espessura da membrana) e do tipo de soluto em questão.

2.5 Utilização de processos de separação por membranas (PSM) na indústria de bebidas

A obtenção de um produto de maior qualidade é o objetivo das indústrias de bebidas e alimentos, visando atender à demanda de mercado e à maior exigência do consumidor. Entretanto, uma vez que os constituintes responsáveis pelo seu sabor, aroma e cor são termosensíveis, técnicas convencionais de processamento, como a

pasteurização induzem a perdas significativas dos mesmos, mesmo quando rapidamente aplicadas (CASIMIR et al., 1981). Processos de separação por membranas são processos que ocorrem em geral à temperatura ambiente sem que haja mudança de fase ou adição de calor, podem ser utilizados para a remoção de micro-organismos, permitindo a manutenção das propriedades sensoriais dos produtos, além de representar uma economia nos custos energéticos do processo (VAILLANT et al., 2001).

A microfiltração é uma tecnologia bastante aplicada durante o processo de clarificação e esterilização de bebidas como sucos, vinhos e cervejas, além das indústrias de laticínios. Na indústria de laticínios a microfiltração é utilizada para a pasteurização do leite e a ultrafiltração para a separação de lipoproteínas e fracionamento de proteínas presentes no soro. Produtos como o vinho, cidra, sucos e vinagre utilizam a microfiltração para a clarificação e estabilidade microbiológica em uma única etapa de processamento (GAN et al., 2001).

Um exemplo de economia de energia e tempo de processamento está na substituição dos processos convencionais por PSM para a clarificação de sucos na indústria alimentícia. O processo convencional para a clarificação de sucos compreende várias operações em batelada como tratamento enzimático para hidrólise de pectina e redução de turbidez; clarificação primária através de agentes finalizadores como a bentonita ou terra diatomácea para a remoção de sólidos em suspensão e partículas coloidais, proteínas e polifenóis condensados e finalmente pasteurização. Os processos de microfiltração ou ultrafiltração se mostraram como processo alternativo, podendo substituir todas as etapas descritas anteriormente, transformando um processo de várias etapas em uma única com menor tempo de processamento (CHERYAN, 1998).

Diversos trabalhos são reportados na literatura da aplicação do processo de separação por membranas para tratamento de sucos de fruta (YU et al., 1986; JIRARATANANON e CHANACHAI, 1996; VAILLANT et al., 1999; OLIVEIRA, 2008; HE et al., 2007; SIPOLI, 2010; YAZDANSHENAS et al., 2010; ARAGÃO, 2010; BOROVIK, 2010; MONDAL et al., 2011).

YU et al.(1986) concentraram o suco de maracujá por ultrafiltração seguida de evaporação, após efetuar um pré-tratamentos enzimático com pectinase, centrifugação e pasteurização. Foram utilizadas membranas tubulares para o fracionamento da polpa de maracujá e um evaporador rotativo a vácuo para o processo de concentração a 40° Brix. Concluiu-se que a ultrafiltração pode ser considerada como uma etapa de pré-filtração,

uma vez que as macromoléculas foram removidas, aumentando a taxa de evaporação devido ao aumento da capacidade de transferência de calor.

JIRARATANANON e CHANACHAI (1996) estudaram os efeitos de parâmetros operacionais temperatura, vazão de alimentação e pressão sobre o *fouling* de membranas de polisulfona durante a ultrafiltração de suco de maracujá, reportando uma tendência de aumento das resistências ao escoamento com o aumento da pressão transmembrana.

VAILLANT et al. (1999) estudaram a microfiltração de suco de maracujá após hidrólise enzimática com membranas cerâmicas de 0,2 µm de diâmetro médio dos poros. Após selecionar o composto enzimático mais apropriado para a hidrólise, um fluxo de 113 L/h.m² foi obtido a pressão transmembrana de 150 kPa, 36 °C e concentração de 1 mL/L de enzima Rapidase Polimaq 2F.

OLIVEIRA (2008) fez uma comparação entre a centrifugação e a microfiltração para clarificação de suco de maracujá. Durante a microfiltração, foram utilizadas membranas cerâmicas com 0,3 e 0,8 µm de diâmetro médio dos poros, e o suco foi tratado enzimaticamente. Foi observada uma redução de 100% dos sólidos em suspensão e 97% de turbidez no suco clarificado.

HE et al. (2007) avaliaram a viabilidade da clarificação de suco de maçã por ultrafiltração sem a etapa de pré-tratamento enzimático. Simulações em escala industrial indicaram que os maiores fatores que influenciaram a formação de *fouling* nas membranas foram a concentração da alimentação e viscosidade. O suco clarificado apresentou boa qualidade em termos de turbidez e cor, e não foram detectados amido, pectina e bactérias acidófilas no mesmo.

SIPOLI (2010) avaliou a concentração de suco de maracujá por osmose inversa, após clarificação de polpa de maracujá por ultrafiltração com membranas cerâmicas tubulares com 0,005 m² de área de filtração, diâmetro médio dos poros de 0,3 µm e pressão de 0,5 bar, obtendo um suco concentrado com qualidade físico-química similar ao do suco *in natura*.

YAZDANSHENAS et al. (2010a) avaliaram o efeito do *fouling* e da polarização de concentração durante a ultrafiltração de suco de maçã em escala industrial, propondo um modelo matemático para modelagem de fluxo de permeado. Em um posterior trabalho, YAZDANSHENAS et al. (2010b) estudaram a influência de parâmetros de operação durante a microfiltração tangencial de cerveja não alcoólica e de extrato de

malte diluído com membranas cerâmicas tubulares com diâmetro médio dos poros de 0,45 μm , avaliando o fenômeno de formação de *fouling* durante o processo.

ARAGÃO (2010) estudou o processo de micro, ultra e nanofiltração de polpa de caju utilizando membranas poliméricas, avaliando a influência do tratamento enzimático sobre o fluxo de permeado e sobre as características da alimentação, permeado e retentado, visando concentrar compostos bioativos como ácido ascórbico, carotenóides e compostos fenólicos. Em todas as membranas estudadas houve uma retenção de 100% de carotenóides e de até 54% de taninos.

BOROVIK (2010) avaliou a aplicação da sequência dos processos de micro, ultra e nanofiltração para fracionamento de polpa de açaí e concentração de antocianinas. Foram utilizadas membranas poliméricas planas com massa molecular de corte variando-se de 0,3 a 150 kDa, e também uma membrana tubular com tamanho médio de poros igual a 0,2 μm . Após os processos de separação um composto com elevada concentração de antocianinas (50mg/100g) foi obtido, e ao mesmo tempo uma considerável redução dos demais componentes presentes na polpa, como sólidos, proteínas e gordura foi observada.

MONDAL et al. (2011) propuseram um modelo matemático para formação de camada de gel durante a ultrafiltração para clarificação de suco de kiwi. Ambos os processos em estado estacionário e batelada foram reproduzidos pelo modelo proposto, sendo este passível de ser utilizado para ultrafiltração de quaisquer outros sucos de frutas.

2.6 Pré-tratamentos no suco de maracujá

Sucos de frutas contêm compostos coloidais, em uma faixa que varia entre 100 e 1000 mg/L. Uma análise dos colóides presentes em sucos de frutas após prensagem mostra que eles são constituídos principalmente por polissacarídeos como pectina e amido (BARROS et al., 2004).

FLOREZ et al. (2003) estudaram a estrutura do maracujá amarelo (Figura 8), reportando que os arilos são estruturas que comportam as sementes e o suco, correspondendo a cerca de $52 \pm 5\%$ do peso do fruto e sendo essa a parte comestível do mesmo. Os arilos são compostos principalmente de pectina (51%) e amido (8%) seguidos de celulose e hemicelulose.

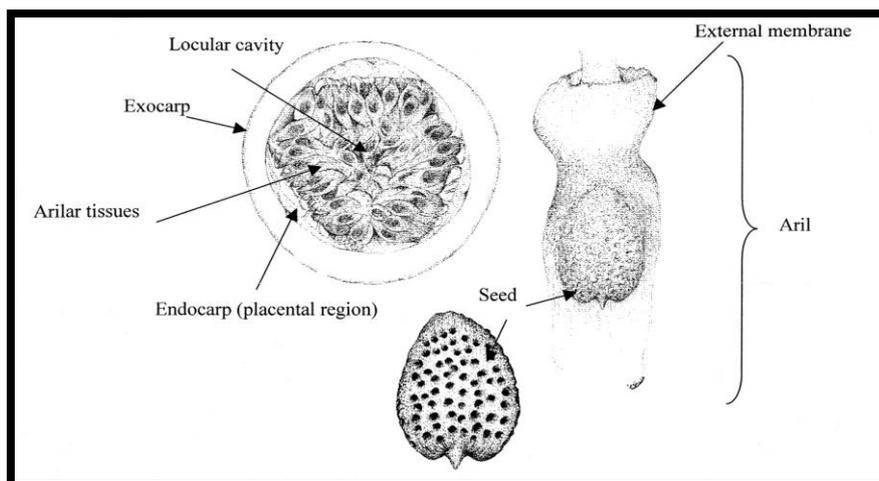


Figura 8 - Corte longitudinal do maracujá, arilo e semente.

Fonte: Florez et al. (2003)

Uma grande preocupação durante os processos de clarificação de sucos de frutas é a formação de uma camada de gel na superfície da membrana, reduzindo assim o seu desempenho. Para sucos de frutas, os materiais causadores são principalmente formados por pectina, celulose, lignina e hemicelulose. (VAILLANT et al., 1999). Para se aumentar o desempenho da membrana, sucos de frutas são usualmente tratados antes da filtração, utilizando-se preparações enzimáticas apropriadas visando hidrolisar polissacarídeos solúveis responsáveis pela viscosidade do suco.

DOCÊ (2005) citando COSTA (1997) reporta que as pectinas apresentam alta tendência a gelificação, dependendo de seu grau de esterificação. Pectinas com teor de grupos metoxílicos superior a 70%, gelificam rapidamente em temperaturas mais altas (75 a 85°C) o que previne a flotação de pedaços de frutas; as pectinas com teor entre 66 a 70% formam géis entre 55 e 75°C; e as pectinas com grau de metoxilação entre 60 e 66% são denominadas pectinas de deposição lenta, que requerem um tempo relativamente grande para a sua gelificação em temperatura entre 45 e 60°C.

A depectinização de sucos de frutas com enzimas pectinolíticas é, portanto uma etapa importante durante o pré-tratamento para posterior processamento com membranas. De acordo com BARROS et al. (2004), o pré-tratamento na alimentação é importante para minimizar a formação de *fouling* e assim se maximizar o fluxo de permeado. Pré-tratamentos químicos ou bioquímicos, centrifugação ou pré-filtrações são procedimentos recorrentes durante essa etapa.

RAI et al. (2007) avaliaram a influência de vários pré-tratamentos no fluxo de permeado durante a ultrafiltração de suco de mosambi. Entre os tratamentos foram

avaliadas combinações entre centrifugação, refinamento com gelatina e bentonita e tratamento enzimático, mostrando que a redução de polpa e sólidos suspensos no sistema apresentou um papel importante no processo.

2.6.1 Pré-tratamento enzimático

As pectinases formam um grupo de enzimas que degradam substâncias pécicas, hidrolisando ligações glicosídicas ao longo da cadeia carbônica. Podem ser despolimerizantes ou desesterificantes e são produzidas por plantas, fungos filamentosos, bactérias e leveduras. Algumas das aplicações industriais destas enzimas incluem amadurecimento de frutas, clarificação e redução de viscosidade em sucos de frutas, tratamento preliminar do suco de uva para indústrias vinícolas, extração de polpa de tomate, fermentação de chá e chocolate, tratamento de resíduos vegetais, degomagem de fibras na indústria têxtil e de papel, nutrição animal, enriquecimento protéico de alimentos infantis e extração de óleos (UENOJO e PASTORE, 2007).

Enzimas pectinolíticas hidrolisam as moléculas de pectina que facilitam a formação de flocos de pectino-protéicos. Ao decorrer deste processo, o teor de pectina do suco diminui, enquanto monômeros e oligômeros de ácidos galacturônicos permanecem no suco. Durante o tratamento enzimático, a pectina é degradada, reduzindo por consequência sua capacidade de retenção de água. A viscosidade do suco é então reduzida devido à água liberada no sistema (ALIAA et al., 2010).

O pré-tratamento enzimático vem sido amplamente utilizado como pré-tratamento para clarificação de suco de frutas por membranas. MATTA et al. (2000) indicaram que a aplicação de um tratamento enzimático em sucos de frutas é capaz de aumentar o fluxo de permeado, uma vez que a presença de polissacarídeos são a principal causa de ocorrência de *fouling* nas membranas.

USHIKUBO et al. (2007) mostraram que há um efeito positivo do tratamento enzimático durante a ultrafiltração de suco de umbu, observando um aumento de 25 a 35% no fluxo de permeado nas amostras tratadas enzimaticamente. VAILLANT et al. (1999) observaram um aumento de aproximadamente 100 L/h.m² após adição de enzima no fluxo de permeado durante a microfiltração de suco de maracujá.

2.6.2 Pré-Tratamento com quitosana

A quitina é um mucopolissacarídeo abundantemente encontrado na natureza, principalmente como material de suporte de carapaça de insetos e crustáceos. É também naturalmente presente em alguns microorganismos como fungos e leveduras (KUMAR, 2000). A quitosana é o derivado n-deacetilado da quitina, que por ser policatiônica em sua natureza, pode ser utilizada como um efetivo coagulante.

A quitosana é utilizada em uma vasta gama de aplicações como a remoção de ácidos nucléicos (HASHIMOTO et al., 1987), floculação de leveduras e bactérias (WEIR et al., 1993) e tratamento de águas (WIBOWO et al., 2007). SHAHIDI et al. (1999) fizeram uma ampla revisão sobre as aplicações da quitosana na indústria de alimentos.

A quitosana, por ser um composto não-tóxico e biodegradável vem sendo utilizada como alternativa para agente de refinamento durante a clarificação de sucos de frutas. Quitosana extraída de casca de caranguejo pode ser utilizada como agente clarificante para sucos de maçã, cenoura e abacaxi (RUNGSARDTHONG et al. 2006). CHATTERJEE et al. (2004) estudaram a clarificação de suco de maçã, uva, limão e laranja utilizando quitosana extraída de casca de camarão, obtendo aceitação em uma avaliação sensorial de sabor, aparência, cor e aceitabilidade. OSZMIANSKI e WOJDYLO (2007) investigaram as mudanças ocorridas durante a clarificação de suco de maçã utilizando-se gelatina, bentonita e quitosana, sugerindo que a quitosana pode ser utilizada como agente clarificante de suco de maçã, sendo capaz de remover componentes polifenólicos, além de reduzir cor.

Tendo em vista as diversas aplicações da quitosana como agente clarificante na indústria de sucos de frutas, neste trabalho foi avaliada a capacidade de redução de polpa e sólidos suspensos na polpa de maracujá através do processo de coagulação com quitosana.

2.7 Análise reológica do suco de maracujá

Propriedades relacionadas ao escoamento e deformação são de grande importância na indústria alimentícia, uma vez que as mesmas são necessárias para o projeto e dimensionamento de tubulações e bombas, além de serem parâmetros importantes na avaliação sensorial relacionada à textura do produto. A viscosidade é um parâmetro importante durante os processos de microfiltração, uma vez que a mesma influencia diretamente no fluxo de permeado, conforme o modelo de transporte apresentado pela Equação 2.

Os sucos clarificados e depectinizados apresentam comportamento Newtoniano, ao passo que os sucos concentrados e as polpas não seguem a lei da viscosidade de Newton. HOLDSWORTH (1971) citado por DOCÊ (2008) relata que maioria dos alimentos fluidos derivados de frutas apresentam comportamento pseudoplástico, onde a viscosidade aparente decresce com o aumento da taxa de deformação.

O modelo de Ostwald-de-Waele, também conhecido como lei de potências (*Power Law*) é apropriado para descrever o comportamento reológico de suspensões finas e pastas. O modelo é dado pela Equação 3.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{N-1} \quad (3)$$

Em que,

η é a viscosidade aparente;

$\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação aplicada ao fluido;

K é o parâmetro índice de consistência;

N é o parâmetro que relaciona o desvio do comportamento newtoniano do fluido.

Através do levantamento da curva tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, o ajuste dos dados ao modelo define o grau de desvio em relação ao comportamento newtoniano conforme o valor da constante N . Para $N = 1$ o fluido se comporta como newtoniano; para $N < 1$ o fluido tem comportamento pseudoplástico e para $N > 1$ o fluido tem comportamento dilatante.

2.8 Análise estatística dos dados

Uma vez que o levantamento de dados está sujeito a erros experimentais, o modo mais adequado de análise é através de métodos estatísticos. Dentre as vantagens da utilização de planejamentos experimentais pode-se destacar (MARQUEZ, 2007):

- Redução do tempo de experimentação, pois permite a otimização do número de experimentos;
- Redução dos custos relativos à execução dos ensaios, fato que está relacionado à redução da quantidade de experimentos;
- Permite a avaliação e minimização do erro experimental;
- Permite uma otimização multivariada;
- Permite a verificação conjunta da influência das variáveis estudadas.

2.9 Análise do declínio de fluxo com o tempo

A análise de declínio de fluxo de permeado com o tempo pode ser feita com base nos mecanismos de bloqueio de poros, utilizando-se os dados experimentais obtidos com reciclo parcial (concentrado). A mudança de fluxo de permeado, durante uma filtração à pressão constante foi analisada por HERMIA (1982), para o caso de filtração perpendicular.

HERMIA (1982) apresentou a base física para os quatro casos particulares de bloqueio de poros, que são função do tamanho e forma do sólido/soluto em relação com a distribuição do tamanho de poro da membrana:

- a) bloqueio completo de poro - Quando as partículas são maiores que o tamanho do poro, a porção de membrana de área de filtração é alcançada por essas partículas ficando bloqueada como consequência de uma obstrução completa de poro;
- b) bloqueio parcial de poro - Quando partículas sólidas ou macromoléculas encontram um poro aberto pode ocorrer o bloqueio do mesmo. No bloqueio parcial, as partículas atravessam o poro, obstruindo sua entrada, mas não bloqueando completamente o mesmo;
- c) bloqueio interno de poro - Partículas entram nos poros e são depositadas ou adsorvidas, reduzindo o volume de poro. Neste caso, resistência da membrana

aumenta como consequência da redução de tamanho de poro. Além disso, se o bloqueio interno do poro acontece, o mecanismo de *fouling* torna-se independente da velocidade de fluxo cruzado e nenhum valor limite para o fluxo pode ser atingido;

- d) formação de torta - partículas ou macromoléculas que não entram nos poros formam uma torta na superfície da membrana. A formação de torta pode ocorrer quando o tamanho médio do soluto é muito maior que o diâmetro médio dos poros que já tenham sido bloqueados por moléculas de tamanho menor ou semelhante.

Uma ilustração para representar os quatro casos de bloqueio de poros é apresentada na Figura 9.

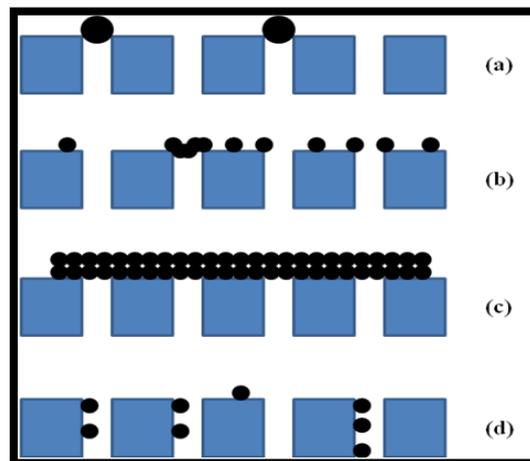


Figura 9 - Mecanismos de *fouling* para membrana: (a) bloqueio completo de poro; (b) bloqueio parcial de poro; (c) formação de torta; (d) bloqueio interno de poro.

Existem diversos modelos matemáticos disponíveis na literatura que tentam descrever o mecanismo de transporte através de membranas, contudo, reconhece-se que tais contribuições ainda não são satisfatórias para identificar claramente a natureza do processo de filtração com membranas. Além disso, a maioria destes modelos são semi-empíricos e necessitam de um grande conjunto de dados experimentais que podem ser difíceis de serem mensurados. VELA et al. (2006) obtiveram resultados satisfatórios aplicando o modelo proposto por WANG e SONG (1999). Porém, a aplicabilidade deste modelo é restrita à utilização de algumas correlações necessárias. BRUIJIN et al. (2006) também propõem um modelo semi-empírico para analisar os mecanismos de *fouling*. Neste caso, algumas medidas experimentais específicas são requeridas no cálculo dos parâmetros do modelo, tais como, comprimento, número e raio dos poros da membrana

e a rugosidade da sua superfície. Estas medidas podem ser dispendiosas. ARNOT et al. (2000) compararam diferentes modelos para a ultrafiltração *cross-flow* de emulsões de água com óleo, concluindo que o modelo proposto por FIELD et al. (1995) é mais preciso na representação dos dados experimentais. Os modelos mais utilizados na literatura são aqueles propostos por HERMIA (1982), para filtração perpendicular, e FIELD et al. (1995), para filtração tangencial.

Capítulo 3

3 Material e métodos

3.1 Matéria-prima

No decorrer deste trabalho, devido à disponibilidade e contato com fornecedores, duas preparações de suco de maracujá foram utilizadas:

Frutos de maracujá amarelo maduros foram adquiridos na cidade de Uberlândia-MG, sendo sua polpa extraída após seleção, lavagem e retirada da casca dos frutos. As sementes foram removidas mecanicamente com o auxílio de peneiras metálicas com 2,83 mm de abertura. Esta matéria-prima foi utilizada durante a etapa de estudo do processo de hidrólise enzimática.

Para os demais procedimentos e experimentos durante o trabalho, foi utilizada como matéria-prima polpa de maracujá amarelo congelada, adquirida da empresa Nettare Ltda., localizada na cidade de Uberlândia – MG. A polpa foi adquirida em pacotes de 100 g que foram mantidos congelados a -20°C e descongelados à temperatura ambiente para utilização nos experimentos.

Em todas as etapas deste trabalho, o suco de maracujá foi utilizado sem nenhuma diluição.

3.2 Análises Físico-Químicas

3.2.1 Cor

A cor das amostras foi medida através da leitura da absorbância a 540 nm, conforme recomendado por RAI e DE (2009). Para estas medidas foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu mini 1240 (Japão).

3.2.2 Turbidez

A turbidez foi medida com o auxílio de um turbidímetro Nova Orgânica HD 114 (Brasil) em unidades nefelométricas de turbidez (NTU), conforme recomendado pelas normas do INSTITUTO ADOLF LUTZ (1985).

3.2.3 Viscosidade

As viscosidades foram analisadas com o auxílio de um reômetro digital Brookfield LVDV-III (EUA), com geometria de cilindros coaxiais. O aparelho foi ligado a um banho termostático a temperatura controlada de 25 °C. Em geral, foi utilizado o *spindle* SC4-18 para a realização das medidas. Para a análise de algumas amostras que apresentaram valores maiores de viscosidade, o *spindle* SC4-31 foi utilizado, conforme recomendações do fabricante.

Curvas de taxa de deformação em função da viscosidade aparente foram geradas pelo software Rheocalc 3.1.1. O modelo de *Power Law* (Equação 3) foi ajustado aos dados das curvas de taxa de deformação em função da tensão de cisalhamento.

Para amostras que apresentaram comportamento não-newtoniano, o valor de viscosidade apresentado foi correspondente à taxa de deformação de 83 s^{-1} por ser um ponto contido em uma região onde a viscosidade se apresentava constante nas curvas geradas. Os resultados são expressos em centipoise (cP).

3.2.4 Sólidos Solúveis Totais (SST)

Sólidos solúveis totais foram medidos através de um refratômetro HI 96801 (Hanna Instruments, EUA), expressos em °Brix, conforme recomendado pelas normas do INSTITUTO ADOLF LUTZ (1985).

3.3 Análise estatística dos dados

A metodologia de superfície de respostas foi utilizada para a determinação da melhor condição reacional de pré-tratamento enzimático. Essa metodologia é utilizada para modelagem e análise de problemas nos quais a variável de resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis independentes ou fatores e cujo objetivo é otimizar a variável resposta. Através desta metodologia, a redução de viscosidade do suco de maracujá pode ser adequada a uma superfície de resposta de 2ª ordem, permitindo assim se verificar a existência de uma combinação entre as variáveis analisadas que forneça uma região ótima para a redução de viscosidade (MARQUEZ, 2007).

Os níveis das variáveis estudadas foram colocadas na forma codificada conforme a Equação 4:

$$X_n = \frac{(X - X_0)}{\frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}} \quad (4)$$

Sendo:

X_n é o valor da variável no experimento na forma codificada;

X é o valor real da variável a ser calculado;

X_0 é o valor real da variável no ponto central;

X_1 é o valor real da variável no nível superior;

X_{-1} é o valor real da variável no nível inferior.

Neste tipo de planejamento, cada variável é estudada em 5 diferentes níveis ($-\alpha$, -1 , 0 , 1 e $+\alpha$). Foi utilizado o valor de α de ortogonalidade, de modo a se obter um planejamento em que a matriz de variância e covariância seja diagonal, sendo os parâmetros estimados não são correlacionados entre si (BOX et al., 1978).

A equação do modelo polinomial de segunda ordem obtido pelo método de regressão múltipla é apresentado pela Equação 5.

$$Y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k b_{ji} x_i x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (5)$$

Sendo,

Y = variável resposta

k = número de variáveis independentes

x = variáveis independentes

b_0 , b_j , b_{ji} e b_{jj} = parâmetros do modelo

A partir da equação do modelo, pode-se encontrar o valor de um ponto crítico, denominado ponto estacionário, dado por $x_0 = -(1/2)B^{-1}b$, em que B é a matriz ($k \times k$) na qual a diagonal principal é composta pelos coeficientes dos termos quadráticos da Equação 5 e os termos fora da diagonal são correspondentes aos coeficientes das interações divididos por 2. Seguindo a relação $a_{ij} = a_{ji} = X_i X_j / 2$. A matriz b é a matriz coluna formada pelos coeficientes associados às variáveis isoladas. O sinal das raízes características da matriz B , $\lambda_{1,2,\dots,k}$ fornecem a informação sobre a natureza do ponto estacionário x_0 , que pode ser:

- Um ponto de onde a superfície de resposta atinge um valor máximo, caso todas as raízes $\lambda_k < 0$;
- Um ponto de onde a superfície de resposta atinge um valor mínimo, caso todas as raízes $\lambda_k > 0$;
- Um ponto de onde a superfície de resposta não atinge um valor máximo nem mínimo, denominado “ponto de sela”, caso as raízes λ_k tenham sinais diferentes.

As análises estatísticas dos dados foram efetuadas utilizando-se o *software Statistica 7.0* (Statsoft, EUA). A significância das variáveis foi avaliada considerando-se efeitos com nível de significância de 5%. A otimização dos resultados obtidos pelo método de superfície de respostas foi realizada utilizando-se o *software Scilab 5.2.1* (Anexo 1).

3.4 Pré-Tratamentos do suco de maracujá

3.4.1 Centrifugação

Foi utilizada uma centrífuga Beckman Coulter Avanti J-25. As polpas foram centrifugadas por 5 minutos a diferentes rotações (12000 e 4000 rpm). O sobrenadante resultante das centrifugações foi recolhido para posteriores análises e procedimentos.

3.4.2 Tratamento enzimático

3.4.2.1 Escolha do composto enzimático utilizado

Primeiramente foi avaliado o desempenho de enzimas com diferentes atividades pectinolíticas, celulolíticas e amilolíticas. Foi avaliada a redução de viscosidade do suco de maracujá como variável resposta.

Foram utilizadas os complexos enzimáticos comerciais: Bacterial Amylase, Celluclast e Pectinex 3XL (Novozymes) e Pectinase extraída de *Aspegillus níger* (Sigma-Aldrich). Dois compostos formados por misturas destas enzimas foram também avaliados, buscando obter compostos enzimáticos com diferentes atividades. Misturou-se quantidades iguais de Amylase + Celluclast + Pectinex 3XL (Mistura 1) e Pectinase + Amylase (Mistura 2).

Os testes foram efetuados adicionando-se 200 mL de polpa de maracujá a erlenmeyers que foram mantidos sob constante agitação em uma mesa agitadora a 180 rpm, com controle de temperatura (Figura 10). Foi utilizada uma concentração de 5

mL/L de cada composto enzimático, por 90 minutos a 50°C, temperatura ótima para atividade desta enzima segundo PEDROLI (2008). Após o tempo de incubação, as amostras foram aquecidas a 90°C por 5 minutos, buscando interromper a reação através da inativação das enzimas.



Figura 10 – Mesa agitadora com controle de temperatura utilizado durante o período de incubação enzimática

3.4.2.2 Planejamento fatorial a 2³ para identificação das variáveis significativas no processo de hidrólise enzimática

Após a seleção do melhor complexo enzimático, um planejamento fatorial 2³ foi utilizado para se verificar a influência de 3 variáveis em 2 níveis: tempo de incubação, concentração enzimática e temperatura durante o processo de hidrólise enzimática, gerando uma combinação de 8 experimentos. O delineamento experimental desta etapa está descrito na Tabela 5.

Tabela 5 - Planejamento fatorial 2³ para tratamento enzimático de suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL.

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração Enzimática (mL/L)	Tempo (min)
	X ₁	X ₂	X ₃
1	25 (-1)	0,1 (-1)	30 (-1)
2	50 (+1)	0,1 (-1)	30 (-1)
3	25 (-1)	1 (+1)	30 (-1)
4	50 (+1)	1 (+1)	30 (-1)
5	25 (-1)	0,1 (-1)	120 (+1)
6	50 (+1)	0,1 (-1)	120 (+1)
7	25 (-1)	1 (+1)	120 (+1)
8	50 (+1)	1 (+1)	120 (+1)

3.4.2.3 Planejamento Composto Central (PCC) para otimização das variáveis concentração enzimática e temperatura.

Após a determinação das variáveis significativas durante o processo de hidrólise enzimática, um planejamento composto central foi efetuado para se obter as melhores condições reacionais para redução de viscosidade do suco de maracujá. O planejamento composto central foi realizado com 3 repetições no ponto central, utilizando-se o valor de α de ortogonalidade de 1,1475, resultando em uma combinação de 11 experimentos. A matriz do planejamento composto central está descrita na Tabela 6.

Tabela 6 - Planejamento composto central para hidrólise enzimática do suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL.

<i>Experimento</i>	<i>Concentração</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
	<i>Enzimática (mL/L)</i>	
	X_1	X_2
1	0,25 (-1)	30 (-1)
2	0,25 (-1)	50 (+1)
3	1,75 (+1)	30 (-1)
4	1,75 (+1)	50 (+1)
5	0,14 (-1,1475)	40 (0)
6	1,86 (+1,1475)	40 (0)
7	1,00 (0)	28 (-1,1475)
8	1,00 (0)	52 (+1,1475)
9	1,00 (0)	40 (0)
10	1,00 (0)	40 (0)
11	1,00 (0)	40 (0)

3.4.3 Pré-Clarificação com quitosana

3.4.3.1 Preparação de solução de quitosana

Quitosana extraída de casca de camarão foi adquirida da empresa Sigma-Aldrich (Islândia). Uma solução 10 g/L foi preparada hidrolisando-se a quitosana em uma solução de ácido acético 5% (v/v). A hidrólise foi efetuada a temperatura ambiente por 5 h sob agitação com o auxílio de um agitador magnético, conforme sugerido por LIMA (2005).

Testes preliminares indicaram que a clarificação do suco de maracujá ocorre apenas após uma prévia remoção parcial da polpa por centrifugação. Os resultados serão detalhados na seção de Resultados e Discussão (Capítulo 4).

Os testes de coagulação/floculação para pré-clarificação de suco de maracujá com quitosana foram efetuados em um *jar test* (Figura 11). Foram adicionadas amostras de 200 mL de suco de maracujá previamente centrifugadas a 4000 rpm em béqueres de 250 mL, sendo diferentes volumes de solução de quitosana adicionados, resultando em diferentes concentrações de quitosana. Os parâmetros de operação do *jar test* velocidade de rotação rápida (VRR), tempo de rotação rápida (TRR), velocidade de rotação lenta (VRL) e tempo de rotação lenta (TRL) foram fixados conforme indicado na Tabela 7, seguindo como referência os valores utilizados por LIMA (2005). Após o término da

agitação, os béqueres foram mantidos em repouso por 2 h, sendo as alíquotas então retiradas do sobrenadante para posteriores análises.



Figura 11 - Aparato de *jar test* utilizado nos testes de coagulação-floculação com quitosana

Tabela 7 - Parâmetros operacionais do *jar test*

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
VRR (rpm)	120
TRR (min)	3
VRL (rpm)	20 ou 50
TRL (min)	2 ou 10

3.4.3.2 *Planejamento experimental para testes com quitosana*

Experimentos foram efetuados para avaliar a influência de diferentes variáveis no processo de coagulação/floculação de suco de maracujá com quitosana. As variáveis analisadas foram pH (3 e 6), concentração de quitosana (300 e 1000 ppm), TRL (3 e 10 min) e VRL (20 a 50 rpm). Todas as combinações dentre estas variáveis foram analisadas em dois níveis, gerando um planejamento fatorial 2^4 . A matriz do planejamento e os níveis das variáveis analisadas estão presentes na Tabela 8. As variáveis respostas foram turbidez, cor, sólidos solúveis totais e viscosidade. Uma solução 40% de NaOH foi utilizada para se efetuar correções de pH.

As variáveis foram ajustadas em um modelo polinomial de primeira ordem. Os coeficientes de regressão foram então comparados para se avaliar o efeito das variáveis sobre as respectivas respostas.

Tabela 8 - Planejamento fatorial 2⁴ para clarificação de suco de maracujá com quitosana.

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>	<i>Concentração Quitosana (ppm)</i>	<i>VRL (rpm)</i>	<i>TRL (min)</i>
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	3 (-1)	300 (-1)	20 (-1)	3 (-1)
2	6 (+1)	300 (-1)	20 (-1)	3 (-1)
3	3 (-1)	1000 (+1)	20 (-1)	3 (-1)
4	6 (+1)	1000 (+1)	20 (-1)	3 (-1)
5	3 (-1)	300 (-1)	50 (+1)	3 (-1)
6	6 (+1)	300 (-1)	50 (+1)	3 (-1)
7	3 (-1)	1000 (+1)	50 (+1)	3 (-1)
8	6 (+1)	1000 (+1)	50 (+1)	3 (-1)
9	3 (-1)	300 (-1)	20 (-1)	10 (+1)
10	6 (+1)	300 (-1)	20 (-1)	10 (+1)
11	3 (-1)	1000 (+1)	20 (-1)	10 (+1)
12	6 (+1)	1000 (+1)	20 (-1)	10 (+1)
13	3 (-1)	300 (-1)	50 (+1)	10 (+1)
14	6 (+1)	300 (-1)	50 (+1)	10 (+1)
15	3 (-1)	1000 (+1)	50 (+1)	10 (+1)
16	6 (+1)	1000 (+1)	50 (+1)	10 (+1)

3.5 Módulo de Microfiltração

Os ensaios de microfiltração de suco de maracujá foram realizados na unidade piloto, fabricada pela empresa PAM Membranas Seletivas (Rio de Janeiro–RJ), disponível na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. O equipamento utiliza o princípio de filtração tangencial com sentido de filtração de fora para dentro da fibra. O módulo de membrana está descrito na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização da membrana utilizada nos ensaios de microfiltração.

Identificação	0032
Processo	Microfiltração
Geometria	Cilíndrica do tipo fibra-oca
Material	Polieterimida (PEI)
Camada seletiva	Externa
Diâmetro externo (mm)	0,95
Diâmetro médio dos poros (μm)	0,40
Comprimento útil (mm)	260
Densidade de empacotamento (m^2/m^3)	1000
Área de Filtração (m^2)	0,056

O sistema de microfiltração é composto de um tanque de PVC com capacidade de 10 L, uma bomba centrífuga, 2 rotâmetros, sendo um para medição de vazão de permeado e outro para vazão de alimentação e válvulas para ajuste de pressão de permeado, concentrado e válvulas para a ativação do sistema de retrolavagem, proporcionando assim um controle preciso da pressão transmembrana durante o processo. O fluxograma simplificado do sistema de microfiltração é apresentado na Figura 12.

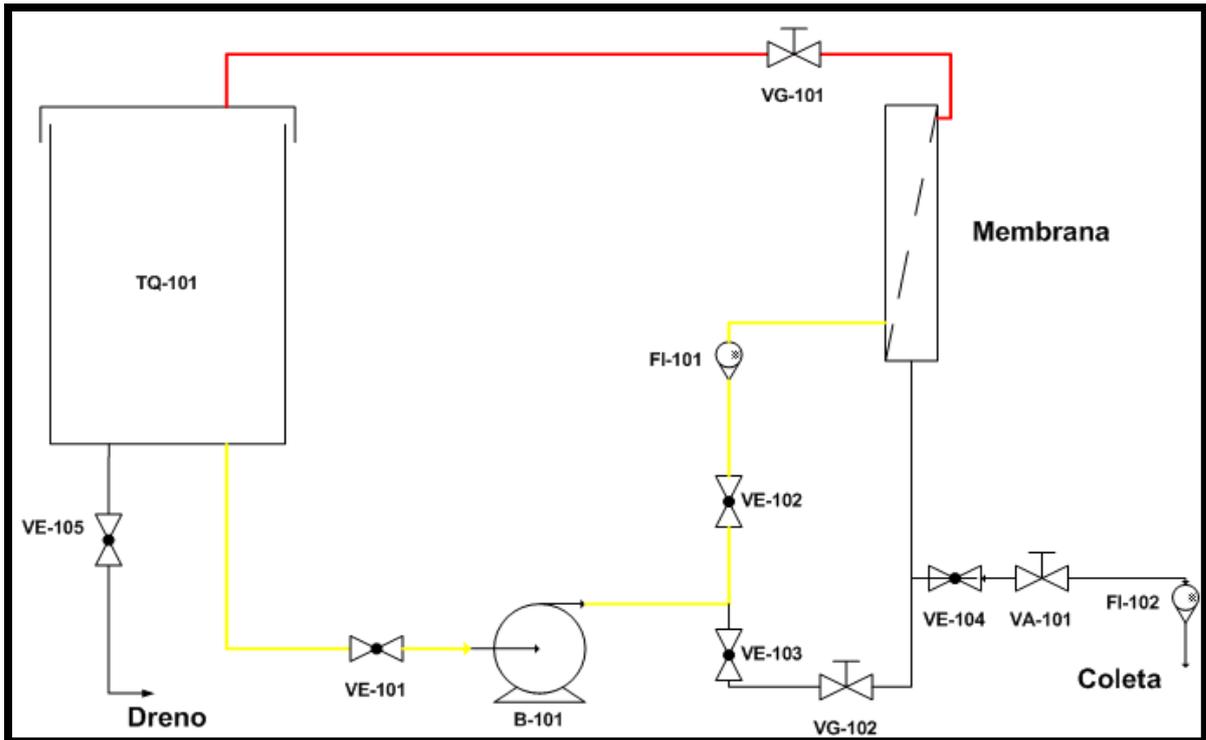


Figura 12 - Fluxograma simplificado do equipamento de microfiltração

Sendo,

TQ-101 – Tanque de alimentação;

VE-101, VE-102, VE-103, VE-104 – Válvulas do tipo abre/fecha;

VG-101, VG102, VA-101 – Válvulas de ajuste de pressão;

B-101 – Bomba centrífuga;

FI-101, FI-102 – Rotâmetros.

A Figura 13 ilustra o sistema da unidade de microfiltração.



Figura 13 - Módulo de microfiltração

Os experimentos de microfiltração foram realizados em batelada e à temperatura ambiente, sendo que 2,5 L de suco de maracujá pré-tratados foram alimentados ao tanque, e com o auxílio da bomba iniciou-se o escoamento pelo sistema, a pressão constante de 1, 2 ou 3 bar. Foram coletadas amostras da corrente de permeado em tempos distintos para posterior análise, e a corrente de concentrado foi totalmente recirculada. O fluxo de permeado foi medido em intervalos de tempo que variaram entre 3 a 20 minutos, medindo-se a vazão de permeado com o auxílio de um cronômetro e uma proveta, efetuando-se a conversão de unidade para fluxo através da Equação 6:

$$J_{perm} = \frac{V_{col}}{A \cdot t_{col}} \quad (6)$$

Em que,

J_{perm} = Fluxo de permeado

V_{col} = volume de permeado coletado na amostra

A = Área de filtração da membrana

t_{col} = tempo de coleta da amostra

As filtrações foram efetuadas até que o fluxo de permeado se tornasse constante por pelo menos 30 minutos, indicando sua estabilidade. Após cada filtração, o módulo foi submetido a um processo de limpeza, conforme será descrito no item 3.7 (Limpeza das membranas).

3.6 Combinação de pré-tratamentos efetuados

Uma combinação de pré-tratamentos foi efetuada na polpa de maracujá, antes da mesma ser adicionada ao módulo de microfiltração, conforme descrito na Figura 14. As amostras obtidas após cada pré-tratamento são indicadas por “A” na Figura 14. Avaliou-se o tratamento enzimático no suco *in natura*, bem como após as centrifugações a 4000 e 12000 rpm. O pré-tratamento com quitosana foi avaliado apenas após a centrifugação a 4000 rpm, visto que nas demais condições o processo de coagulação com quitosana mostrou-se inviável. As matérias-primas obtidas após cada pré-tratamento tiveram suas características físico-químicas analisadas e foram então submetidas ao processo de microfiltração. Foram também analisados os produtos obtidos ao final do processo.

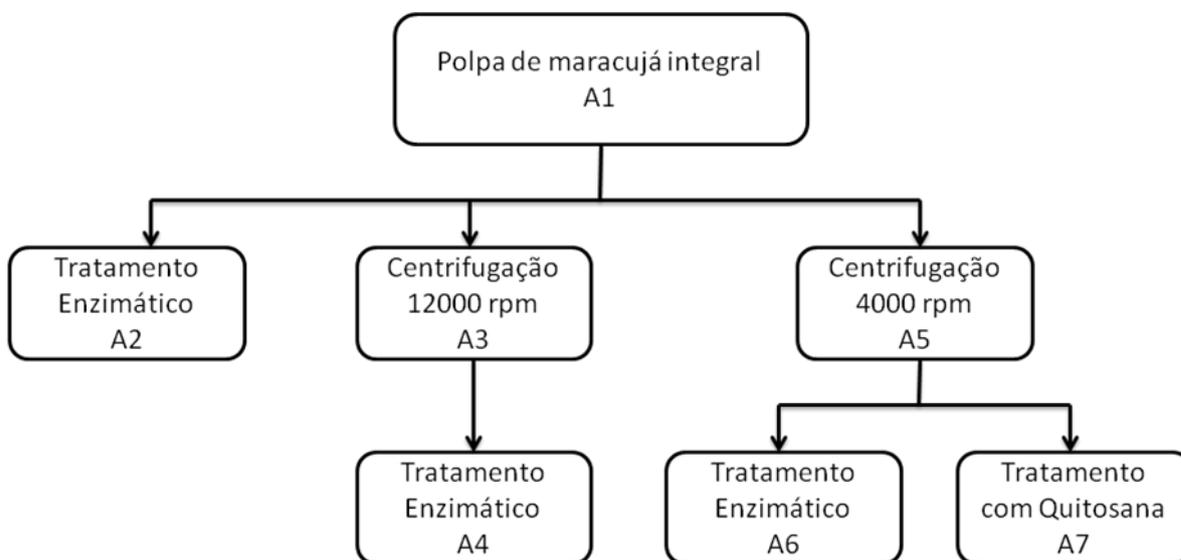


Figura 14 - Combinação de pré-tratamentos na polpa integral de maracujá

3.7 Limpeza das membranas

No início de cada experimento foi medido o fluxo de água destilada com a membrana limpa à pressão de 1 bar. Esses valores foram tomados como referência para garantir a limpeza da membrana após cada experimento. PRATO et al. (2007) recomenda que uma tolerância de até 20% pode ser admitida entre a diferença de fluxo obtido após lavagem e o fluxo de água com a membrana limpa, devido a eventuais problemas com entupimento das mesmas. Uma tolerância de 10% de diferença entre os fluxos inicial e final foi admitida como critério neste trabalho. O procedimento de limpeza foi elaborado adaptando-se procedimentos recomendados pelo fabricante, e reportados por USHIKUBO et al. (2007), VAILLANT et al. (1999) e ECHAVARRIA et al. (2011).

1. A saída de permeado foi bloqueada com um plug BSP 1/2 e água foi passada pelo módulo em circuito aberto (descartando-se a saída do concentrado), visando retirar o excesso de polpa contida no sistema;

2. Uma solução de 5% de NaOH foi recirculada no módulo por 60 minutos. O sistema foi enxaguado com água até que seu pH não fosse alterado após o enxágue. O módulo foi ajustado novamente para filtração, sendo o fluxo de água destilada novamente medido. Caso o fluxo de água atingisse pelo menos 90% do valor de fluxo com a membrana limpa, encerrava-se o procedimento. Caso contrário, seguia-se para o próximo passo;

3. Uma solução de 5% de Ácido Nítrico foi recirculada no módulo por 60 minutos. O sistema foi enxaguado com água até que seu pH não fosse alterado após o enxágue. O módulo foi ajustado novamente para filtração, sendo o fluxo de água destilada novamente medido. Caso o fluxo de água atingisse pelo menos 90% do valor de fluxo com a membrana limpa, encerrava-se o procedimento. Caso contrário, seguia-se para o próximo passo;

4. Uma solução 1 ppm de enzima Pectinase extraída de *Aspergillus niger* aquecida a 50°C foi recirculada no módulo por 60 min. O módulo foi ajustado novamente para filtração, sendo o fluxo de água destilada novamente medido.

Em geral, a limpeza da membrana era alcançada após a realização da etapa 3.

3.8 Modelagem Matemática

Neste trabalho aplicou-se o modelo proposto por FIELD et al. (1995) para descrição dos mecanismos de *fouling* durante a filtração tangencial do suco de maracujá.

A forma característica das equações para filtração tangencial propostas por FIELD et al. (1995) é descrita da seguinte forma (Equação 7):

$$-\frac{dJ}{dt} J^{n-2} = k(J - J^*) \quad (7)$$

Para a formação de torta $n=0$, para bloqueio completo de poros $n=2$, para o bloqueio intermediário $n=1$ e para o bloqueio interno $n=1,5$, sendo J^* o fluxo obtido em estado estacionário, ou seja, após a estabilização do fluxo e k o parâmetro a ser ajustado com os dados experimentais.

Assim, tem-se um conjunto de quatro equações diferenciais, sendo uma para cada valor de n e, portanto, uma para cada mecanismo de *fouling*. Os dados experimentais devem ser ajustados a essas equações determinando, assim, o valor de k_i . O mecanismo de *fouling* predominante durante o processo de filtração será então determinado pelo melhor ajuste dos dados experimentais com uma das quatro equações características de cada mecanismo de *fouling*.

O ajuste da Equação 7 com os dados experimentais foi realizado neste trabalho utilizando um programa desenvolvido em linguagem Fortran. Trata-se do módulo “OTIM5” do simulador SIMPRO desenvolvido pelos LSCP-DEQ/EPUSP, DEQ-UFSCar e DESQ-UNICAMP. Este programa determina os parâmetros em um sistema de equações diferenciais ordinárias utilizando o método de Marquardt. Como dados de entrada, especificou-se neste trabalho um passo de integração igual a 10^{-3} e precisão de 10^{-8} .

Capítulo 4

4 Resultados e discussão

4.1 Tratamento enzimático

4.1.1 Seleção do composto enzimático

A polpa de maracujá preparada para o estudo dos efeitos da hidrólise enzimática apresentou um valor de viscosidade inicial igual a 10,07 cP (média de 3 amostras).

A Tabela 10 apresenta a redução de viscosidade nas amostras de suco de maracujá tratadas com os diferentes compostos enzimáticos propostos neste trabalho. As análises foram efetuadas em triplicata. Foi observado que os compostos enzimáticos Pectinex 3XL, Mistura 1 e Mistura 2 apresentaram as reduções de viscosidade mais expressivas, com valores de aproximadamente 52, 50 e 41%, respectivamente. A análise de variância (ANOVA) indica que a média dos tratamentos com enzima Pectinex 3XL e Mistura 1 não apresentam diferença significativa a $p < 0,05$. O composto enzimático Pectinex 3XL foi então escolhido para ser utilizado durante os procedimentos de tratamento enzimático neste trabalho, levando-se a disponibilidade e economia em consideração. PEDROLI (2008) reportou que a enzima Pectinex 3XL é um composto enzimático composto por poligalacturonases e pectino-liases, confirmando-se assim que a enzima Pectinex 3XL tem ação na redução do teor de pectina do suco de maracujá.

Tabela 10 - Efeito da redução de viscosidade durante a seleção do composto enzimático

<i>Composto Enzimático</i>	Média (Desvio-padrão)	% Redução
Amylase	8,33 (0,29)a	17,28
Celluclast	9,12 (0,70)a	9,43
Pectinex 3XL	4,87 (0,08)b	51,61
Pectinase	8,70 (0,80)a	13,57
¹ Mistura 1	5,04 (0,16)b	49,95
² Mistura 2	5,98 (0,24)c	40,62

¹Amylase + Celluclast + Pectinex 3XL

²Pectinase + Amylase

Índices iguais possuem mesmo nível de significância a $p < 0,05$

4.1.2 Planejamento fatorial 2^3 para identificação das variáveis significativas durante o processo de hidrólise enzimática

A partir do planejamento fatorial 2^3 foi possível identificar quais das variáveis analisadas influenciam significativamente ($p < 0,05$) no processo de hidrólise enzimática utilizando o complexo enzimático Pectinex 3XL. Este planejamento foi realizado com a finalidade de selecionar as variáveis a serem avaliadas em uma próxima etapa para otimização, o planejamento composto central (PCC).

A Tabela 11 apresenta os resultados de redução de viscosidade após os tratamentos efetuados variando-se a temperatura, concentração enzimática e o tempo de incubação.

Tabela 11 - Resultados do planejamento fatorial 2^3 para hidrólise enzimática do suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL

<i>Experimento</i>	<i>Variáveis</i>			<i>Respostas</i>	
	Temperatura (°C)	Concentração Enzimática (mL/L)	Tempo (min)	Viscosidade (cP)	Redução de Viscosidade (%)
	X_1	X_2	X_3		Y
1	25 (-1)	0,1 (-1)	30 (-1)	6,86	31,88
2	50 (+1)	0,1 (-1)	30 (-1)	5,38	46,57
3	25 (-1)	1 (+1)	30 (-1)	6,31	35,35
4	50 (+1)	1 (+1)	30 (-1)	4,99	50,45
5	25 (-1)	0,1 (-1)	120 (+1)	6,82	32,30
6	50 (+1)	0,1 (-1)	120 (+1)	5,48	45,56
7	25 (-1)	1 (+1)	120 (+1)	5,70	43,40
8	50 (+1)	1 (+1)	120 (+1)	4,68	53,53

Através de um teste de hipóteses relacionando as variáveis independentes com a resposta redução de viscosidade, obteve-se o diagrama de Pareto conforme apresentado na Figura 15.

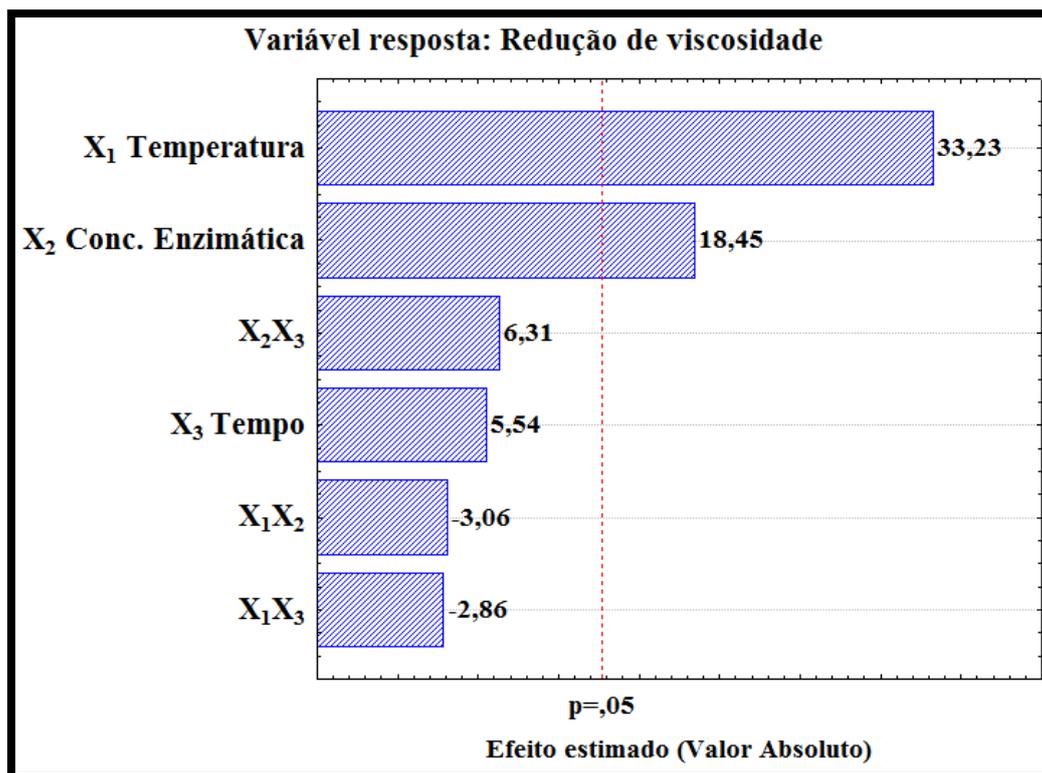


Figura 15 - Diagrama de Pareto com variáveis estudadas e suas interações para resposta redução de viscosidade durante o planejamento fatorial 2^3

A Figura 15 mostra que as variáveis que influenciaram na redução de viscosidade foram temperatura e concentração enzimática. Ambas as variáveis apresentam efeitos positivos na resposta, ou seja, com o aumento da temperatura e da concentração enzimática, maximiza-se a redução de viscosidade. O efeito do tempo de incubação não é significativo a $p < 0,05$ na faixa analisada, conforme previamente reportado por DOMINGUES et al (2011). Entretanto, por apresentar um valor positivo, o aumento do tempo de incubação tende a incrementar a redução de viscosidade. Foi adotado como padrão um tempo de incubação de 90 minutos nos experimentos posteriormente realizados, visando garantir a eficiência da agitação e reação enzimática.

Conclui-se que a temperatura, seguida da concentração enzimática, são as variáveis que mais influenciam o processo de hidrólise enzimática, sendo essas as variáveis a serem analisadas durante o Planejamento Composto Central (PCC).

4.1.3 Planejamento composto central (PCC) e otimização do processo de hidrólise enzimática

O PCC foi realizado avaliando-se a influência das variáveis selecionadas no planejamento fatorial 2^3 descrito no item anterior: Temperatura (X_1) e Concentração enzimática (X_2). Nesta etapa, foi utilizada a polpa de maracujá congelada adquirida da empresa Nettare (Uberlândia, MG). O valor de viscosidade inicial observado para essa polpa foi de 50 cP (média de 3 amostras).

A Tabela 12 apresenta os valores de viscosidade obtidos nos experimentos.

Tabela 12 - Resultados do Planejamento Composto Central (PCC) para hidrólise enzimática de suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL.

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Concentração Enzimática (mL/L)</i>	<i>Viscosidade (cP)</i>	<i>Redução de Viscosidade (%)</i>
	X_1	X_2		Y
1	30 (-1)	0,25 (-1)	32,75	34,50
2	50 (-1)	0,25 (-1)	29,00	42,00
3	30 (-1)	1,75 (+1)	28,50	43,00
4	50 (+1)	1,75 (+1)	24,50	51,00
5	40 (0)	0,14 (-1,1475)	29,41	41,18
6	40 (0)	1,86 (+1,1475)	26,50	47,00
7	28 (-1,1475)	1,00 (0)	30,95	38,10
8	52 (+1,1475)	1,00 (0)	24,80	50,40
9	40 (0)	1,00 (0)	24,71	50,58
10	40 (0)	1,00 (0)	26,01	47,98
11	40 (0)	1,00 (0)	26,28	47,44

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 12 e admitindo-se uma área de rejeição de 5% obteve-se o diagrama de Pareto conforme mostra a Figura 16.

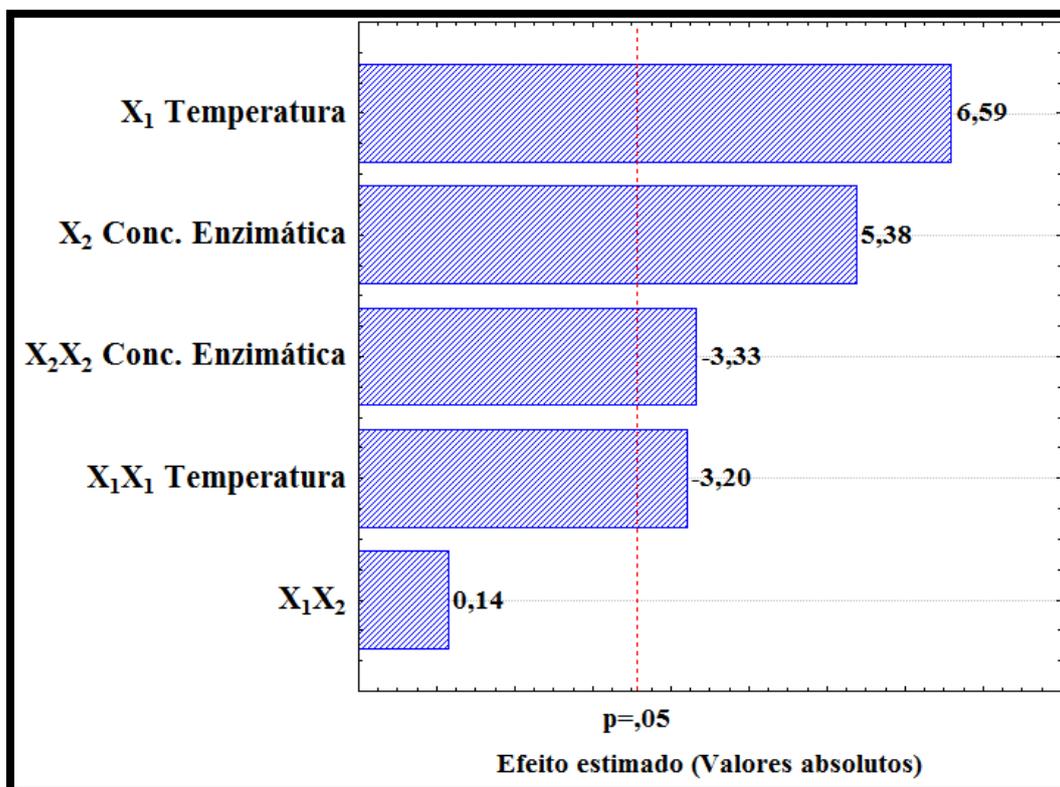


Figura 16 - Diagrama de Pareto com variáveis estudadas e suas interações para resposta redução de viscosidade durante o planejamento composto central

Foi observado que a variável isolada mais significativa durante o processo de hidrólise enzimática foi a temperatura (X_1), seguida da concentração enzimática (X_2). O modelo empírico ajustado em termos da variável porcentagem de redução de viscosidade (Y), a um nível de significância (α) de 95% é descrito pela Equação 8 a seguir:

$$Y = 48,5218 + 4,4632X_1 - 2,9991X_1^2 + 3,6407X_2 - 3,1092X_2^2 \quad (8)$$

A Equação 8 apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,95 indicando que cerca de 95% dos dados experimentais são descritos pelo modelo.

A Figura 17 mostra a distribuição dos resíduos em função dos valores preditos. A sua distribuição aleatória em torno de zero comprova que não existem tendências ou vícios nos dados experimentais. A Figura 18 indica que os valores observados foram próximos aos valores preditos pelo modelo.

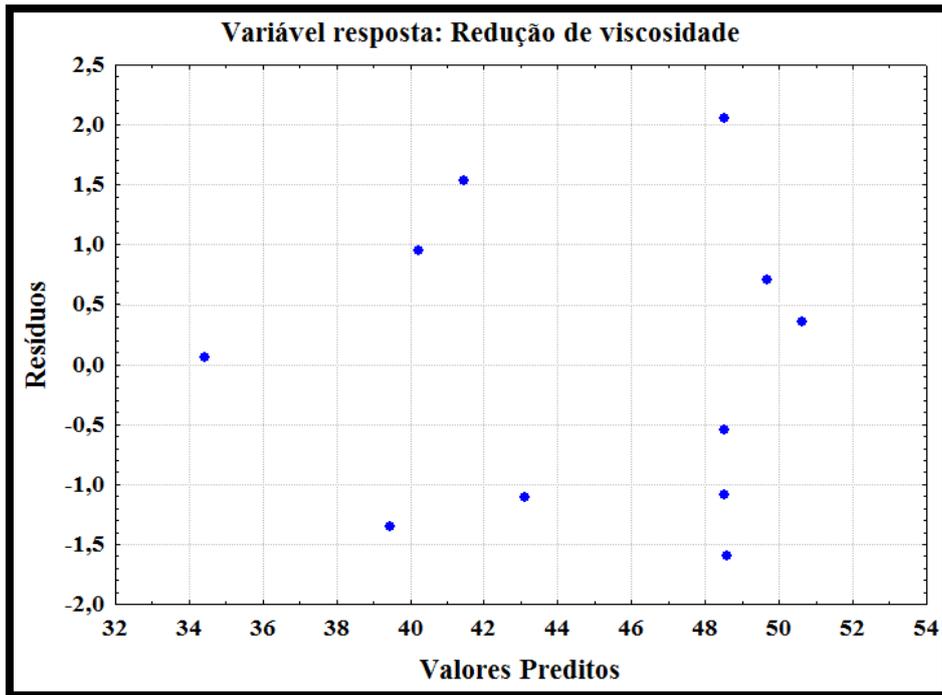


Figura 17 - Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos durante Planejamento Composto Central

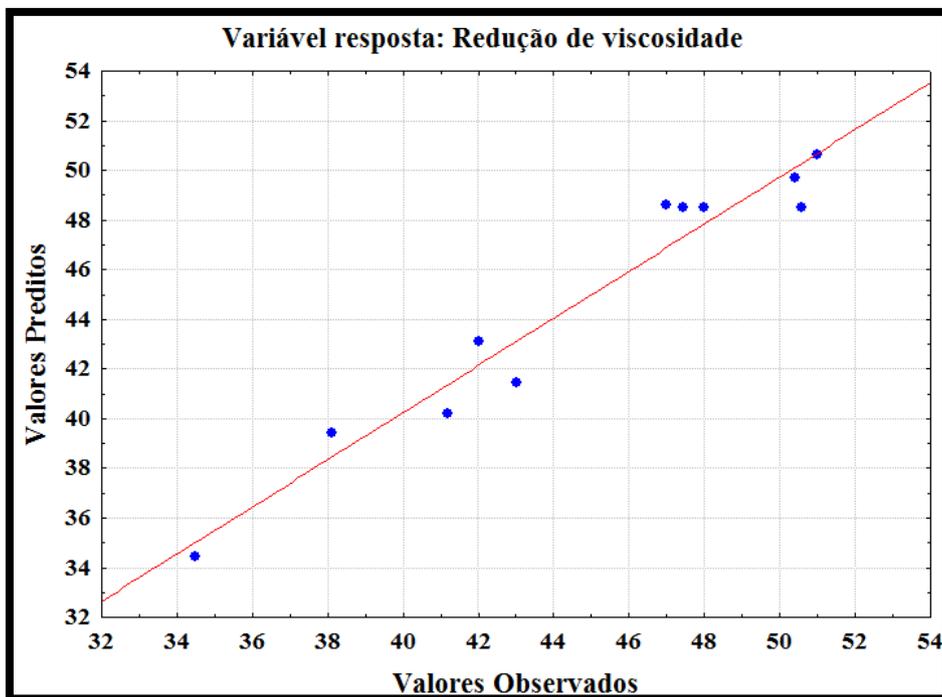


Figura 18 - Valores Preditos em função dos valores observados durante Planejamento Composto Central

O ponto ótimo (ponto estacionário) para redução de viscosidade foi obtido. As raízes características da matriz dos coeficientes quadráticos do modelo encontrada forneceu os valores de $\lambda_1 = -3,14$ e $\lambda_2 = -2,97$. Os valores negativos de λ_1 e λ_2 indicaram que existe um ponto de máximo para redução de viscosidade. As coordenadas que representam o ponto estacionário que maximiza a resposta são $X_1 = 0,76$ e $X_2 = 0,61$, em termos de variáveis codificadas.

Através da equação geral de codificação (Equação 4) foram calculados os valores reais das variáveis:

$$X_1 \text{ (temperatura)} = 47,56^\circ\text{C}$$

$$X_2 \text{ (concentração enzimática)} = 1,45 \text{ mL/L}$$

A superfície de resposta que determina o efeito da temperatura e concentração enzimática pode ser observada nas Figuras 19 e 20 a seguir:

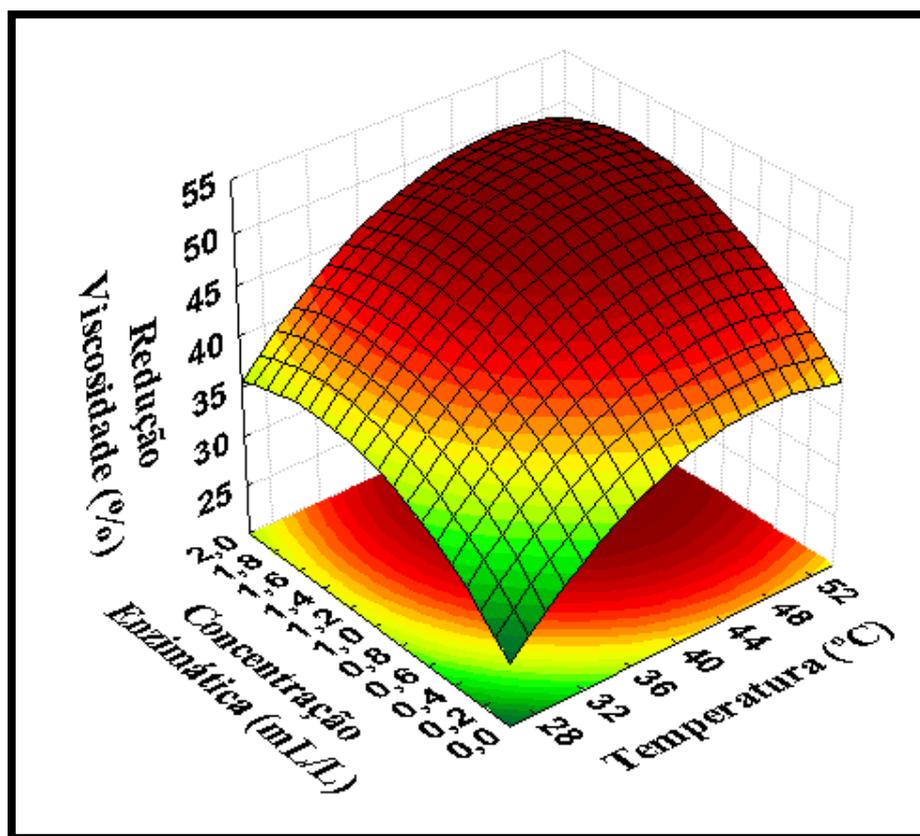


Figura 19 - Superfície de resposta para redução de viscosidade de suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL

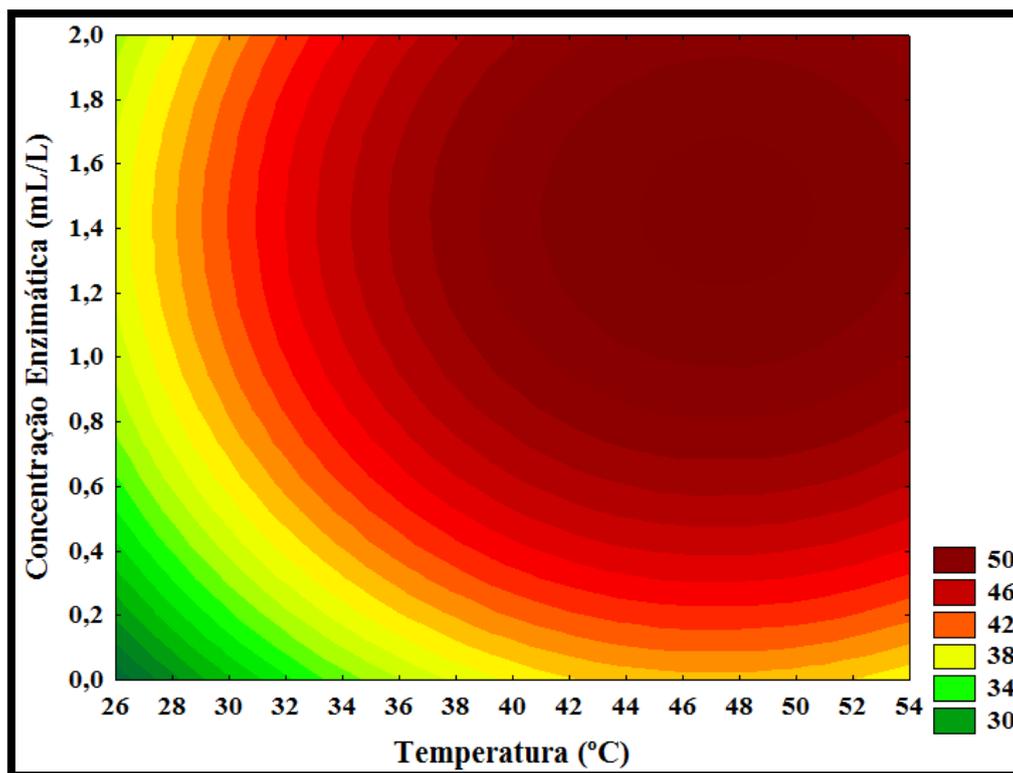


Figura 20 - Curvas de contorno para redução de viscosidade de suco de maracujá com enzima Pectinex 3XL

Pela análise da curva de contorno apresentada na Figura 20 observou-se que a região de máximo abrange uma faixa de temperatura entre 42 e 52 °C e uma faixa de concentração enzimática de 1 a 1,8mL/L. Partindo-se do pressuposto de que a economia do processo está mais intimamente relacionada aos gastos com a utilização de enzimas do que com o controle da temperatura, foi adotado um ponto mínimo para a concentração enzimática dentro da região de máximo. Assim, selecionou-se a concentração enzimática de 1 mL/L e temperatura de 44°C.

O efeito da temperatura durante a hidrólise enzimática foi previamente reportada por autores na literatura. PEDROLI (2008) reportou que temperaturas entre 50 e 60°C são usualmente relatadas como ótimas para atividade enzimática de poligalacturonases e pectinolases. MARQUEZ (2007) relata que em uma reação enzimática o aumento da temperatura induz o aumento de sua atividade, até se atingir um valor de máximo, correspondente à temperatura ótima, decrescendo rapidamente devido à desnaturação da enzima.

Os resultados encontrados estão de acordo com os relatados por LEE et al. (2005), que estudaram a otimização do tratamento enzimático para clarificação de suco de banana, utilizando enzimas pectinolíticas e aminolíticas comerciais (Pectinex Ultra

SP-L e AMG 300L – Novo Nordisk), concluindo que o incremento da concentração enzimática, tempo de incubação e temperatura causam um decréscimo de viscosidade. As condições ótimas encontradas para clarificação foram 0,084% de concentração enzimática, 80 min para tempo de incubação e temperatura de 43,2 °C. ALIAA et al. (2010) estudaram a clarificação de suco de pitáia utilizando enzima Pectinex Ultra SP-L, obtendo um ponto ótimo de 0,06% de concentração enzimática e 49°C para temperatura. VAILLANT et al. (1999) alcançaram uma redução de 46% na viscosidade de suco de maracujá tratado com 1 mL/L de enzima Rapidase Polimaq 2F.

4.2 Pré-clarificação com quitosana

4.2.1 Testes preliminares

A primeira bateria de testes para verificar a ação de quitosana no tratamento de suco de maracujá foi realizada adicionando diferentes quantidades da solução estoque de quitosana, em concentrações de 300 a 1500 ppm, no suco de maracujá *in natura*. Nestes ensaios, a quitosana não apresentou resultados de coagulação/floculação para o suco *in natura*, mesmo em doses elevadas.

O segundo conjunto de testes foi realizado centrifugando-se amostras de suco *in natura* a 4000 rpm e 12000 rpm por 5 minutos, sendo utilizada a massa do sobrenadante para os testes de coagulação/floculação com quitosana. Nestes testes, após adição de quitosana na concentração de 1000 ppm e um tempo de decantação superior a 180 minutos, foi observada a formação de um sedimentado no fundo dos béqueres, indicando a formação de flocos sob a ação da quitosana. Verificou-se que nas amostras centrifugadas a 4000 rpm o processo de decantação ocorreu de forma mais rápida, sendo observada uma grande quantidade de sobrenadante clarificado nos béqueres após cerca de 45 minutos (Figura 21).

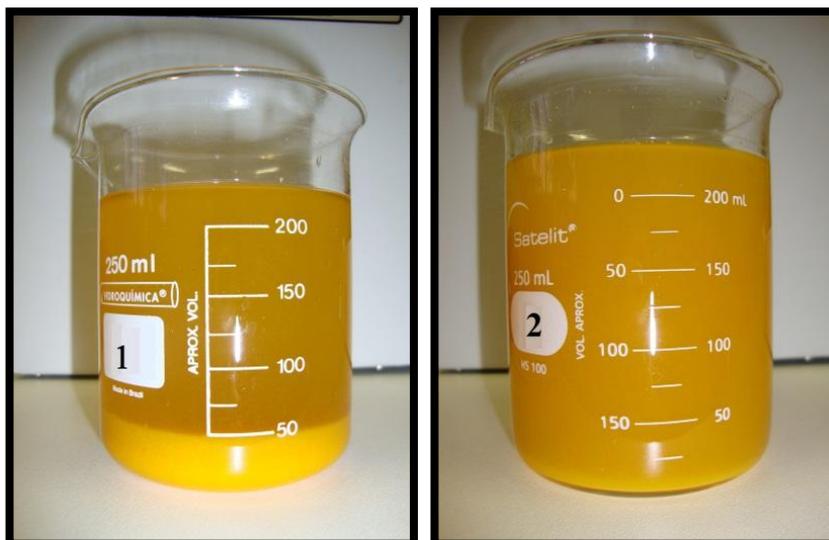


Figura 21 - Amostras de suco de maracujá durante os testes preliminares com quitosana. (1) – Suco centrifugado a 4000 rpm; (2) – Suco in natura

Acredita-se que a melhor decantação nas amostras centrifugadas a 4000 rpm esteja associada ao maior teor de polpa e sólidos suspensos no meio, o que possibilita a formação de flocos com maior massa e volume específico, facilitando assim a sedimentação da polpa para o fundo dos béqueres.

Uma centrifugação a 4000 rpm por 5 minutos foi adotada como procedimento padrão para tratamento das amostras a serem utilizadas nos experimentos com quitosana.

4.2.2 Planejamento fatorial 2^4 para identificação das variáveis significativas durante a pré-clarificação com quitosana.

O suco de maracujá centrifugado utilizado durante os ensaios com quitosana apresentou as características físico-químicas iniciais expressas na Tabela 13.

Tabela 13 - Características físico-químicas do suco de maracujá utilizado como matéria-prima para os testes de coagulação/floculação com quitosana

<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>SST (°Brix)</i>	<i>Cor (ABS 540 nm)</i>	<i>Viscosidade (cP)</i>
1100	14,8	2,06	4,64

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos após os experimentos descritos na Tabela 8.

Tabela 14 - Planejamento fatorial 2⁴ para pré-tratamento de suco de maracujá com quitosana

<i>Exp</i>	<i>pH</i> X ₁	<i>CQ</i> X ₂	<i>VRL</i> X ₃	<i>TRL</i> X ₄	<i>Turb.</i> Y ₁	<i>SST</i> Y ₂	<i>Cor</i> Y ₃	<i>Visc.</i> Y ₄
1	3	300 (-1)	20 (-1)	3 (-1)	1051	10,50	2,25	3,23
2	6	300 (-1)	20 (-1)	3 (-1)	23	11,20	0,24	2,57
3	3	1000 (+1)	20 (-1)	3 (-1)	350	10,00	0,60	3,08
4	6	1000 (+1)	20 (-1)	3 (-1)	40	10,70	0,14	2,52
5	3	300 (-1)	50 (+1)	3 (-1)	1044	10,60	2,40	3,38
6	6	300 (-1)	50 (+1)	3 (-1)	21	11,30	0,11	2,54
7	3	1000 (+1)	50 (+1)	3 (-1)	325	10,00	0,69	3,05
8	6	1000 (+1)	50 (+1)	3 (-1)	25	11,10	0,17	2,46
9	3	300 (-1)	20 (-1)	10 (+1)	1093	10,10	2,30	4,64
10	6	300 (-1)	20 (-1)	10 (+1)	48	12,10	0,25	2,66
11	3	1000 (+1)	20 (-1)	10 (+1)	333	9,30	0,76	4,43
12	6	1000(+1)	20 (-1)	10 (+1)	106	11,40	0,17	2,56
13	3	300 (-1)	50 (+1)	10 (+1)	1088	9,90	2,40	4,58
14	6	300 (-1)	50 (+1)	10 (+1)	36	11,60	0,19	2,52
15	3	1000 (+1)	50(+1)	10 (+1)	372	9,60	0,89	4,56
16	6	1000 (+1)	50 (+1)	10 (+1)	42	10,80	0,16	2,44

CQ = Concentração de quitosana (ppm)

VRL = Velocidade de rotação lenta (rpm)

TRL = Tempo de rotação lenta (min)

Turb. = Turbidez (NTU)

SST = Sólidos solúveis totais (°Brix)

Cor = Cor (ABS 540 nm)

Visc. = Viscosidade (cP)

Através de um teste de hipóteses com $p < 0,05$ relacionando as variáveis independentes com as respostas turbidez (Y1), SST (Y2), cor (Y3) e viscosidade (Y4), obteve-se as equações dos modelos ajustados de 1º ordem em função das variáveis significativas e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2), conforme apresentado nas Equações 9 a 12.

$$Y_1 = 376,10 - 327,14X_1 - 177,45X_2 + 16,19X_4 + 180,79X_1X_2 \quad (R^2=0,99) \quad (9)$$

$$Y_2 = 10,63 + 0,63X_1 - 0,27X_2 + 0,23X_1X_4 \quad (R^2=0,93) \quad (10)$$

$$Y_3 = 0,86 - 0,67X_1 - 0,41X_2 + 0,03X_4 + 0,39X_1X_2 - 0,04X_1X_3 \quad (R^2=0,99) \quad (11)$$

$$Y_4 = 3,02 - 0,67X_1 - 0,06X_2 + 0,34X_4 - 0,33X_1X_4 \quad (R^2=0,99) \quad (12)$$

As Figuras 22 e 23 apresentam, respectivamente, a distribuição dos resíduos em função dos valores preditos e a distribuição dos valores observados em função dos valores preditos para as respostas turbidez, SST, cor e viscosidade. A distribuição aleatória dos resíduos em função dos valores preditos em torno de zero indica que não existem tendências ou vícios nos dados experimentais. A Figura 23 indica que os valores observados foram próximos aos valores preditos pelos modelos.

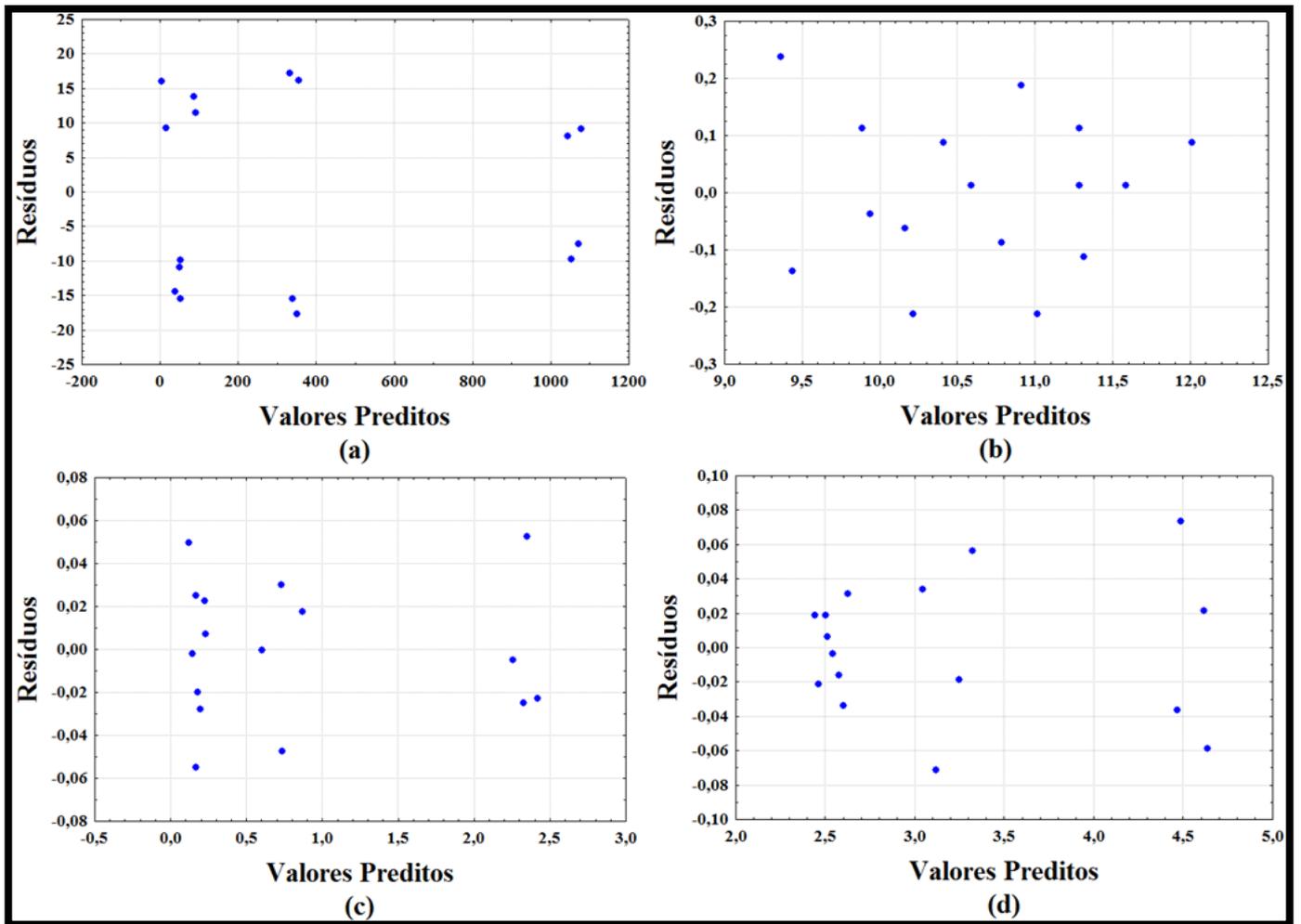


Figura 22 - Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para Turbidez(a), SST (b), Cor (c) e Viscosidade (d)

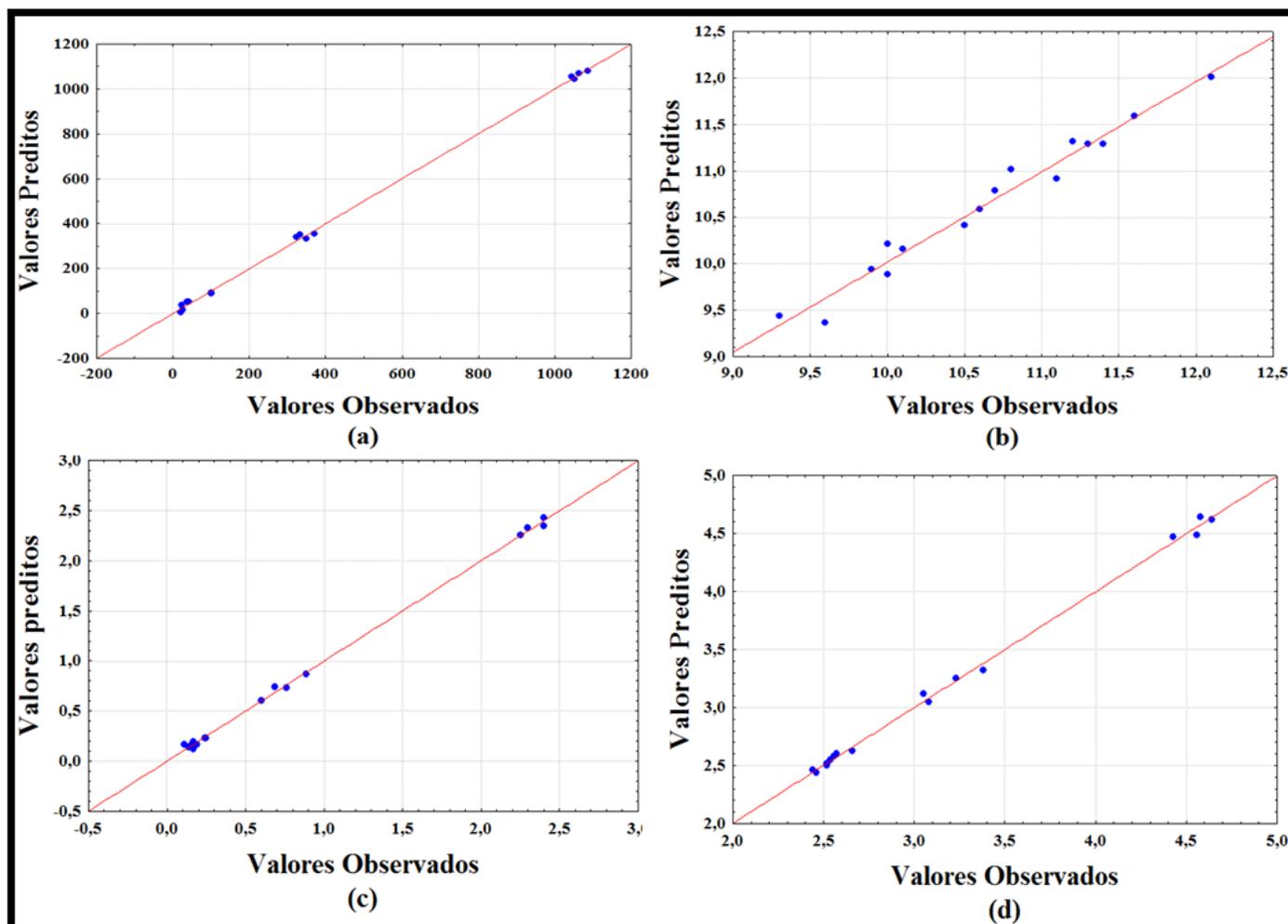


Figura 23 - Valores preditos em função dos valores observados para Turbidez(a), SST(b), Cor(c) e Viscosidade(d).

As amostras tratadas com pH 6 apresentaram os melhores resultados de coagulação, apresentando os menores valores de cor, turbidez e viscosidade, conforme pode ser observado os experimentos 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16. O sinal negativo do coeficiente relacionado à variável X_1 na Equação 9 comprova essa tendência. A influência do pH durante o processo de coagulação/floculação com quitosana foi previamente descrito por diversos autores (MARUDOVA et al. 2004, BHUMKAR et al. 2006, CLAESSION e NINHAM (1992) e SHAHIDI et al. 1999), que reportaram que a coagulação da quitosana é mais eficiente a valores de pH próximos da neutralidade.

O TRL apresentou um pequeno efeito significativo e positivo sobre turbidez, cor e viscosidade, como pode ser observado pelo sinal positivo dos coeficientes relacionados às variáveis X_4 nas Equações 9, 11 e 12. Porém o efeito pode ser negligenciado comparado aos efeitos das variáveis pH e concentração de quitosana nestas respostas. Supõe-se que o prolongamento do tempo de rotação lenta (TRL) induz

à quebra dos flocos formados durante o processo de coagulação/floculação, dificultando a decantação dos flocos remanescentes.

A variável isolada VRL não apresentou efeito significativo para nenhuma das respostas analisadas.

A variável resposta SST apresentou sensibilidade às variáveis pH, concentração de quitosana e à interação pH com o TRL (Equação 10). Entretanto, como a variação do teor de SST foi pequena nas amostras (desvio padrão de 0,78). Dessa forma, a variação de SST não foi considerada como critério para escolha do procedimento padrão para tratamento das amostras nos demais experimentos.

A concentração de quitosana (X_2) apresentou um efeito significativo em todas as respostas analisadas. Como pode ser observado pelo sinal negativo dos coeficientes relacionados à variável X_1 nas Equações 9, 10, 11, e 12, quanto maior a concentração de quitosana, menor foi a resposta observada. Foi notada uma interação significativa entre o pH e a concentração de quitosana (X_1X_2) para cor e turbidez, sendo que a baixos valores de pH essa tendência pode ser observada claramente: Nos experimentos 3, 7, 11 e 15, que foram realizados com a combinação de pH = 3 e concentração de quitosana = 1000 ppm, apresentaram reduções significativas de turbidez e cor (68,3 e 71% em média).

A ação da quitosana sobre a cor e turbidez de sucos de frutas foi relatada por SOTO-PERALTA et al. (1989), que conseguiram alcançar reduções de 100% na turbidez de suco de maçã aplicando clarificação com quitosana. CHATTERJEE et al. (2004) observaram uma redução de 73, 76, 72 e 61% de cor durante a clarificação de sucos de maçã, uva, limão e laranja, respectivamente, com quitosana. RUNGSARDTHONG et al. (2006) alcançaram valores de turbidez iguais a 2,80 NTU durante a clarificação de suco de maçã.

Verificados os efeitos das variáveis analisadas durante o processo de pré-clarificação com quitosana, conclui-se que a combinação de pH = 6, concentração de quitosana = 300 ppm, TRL = 3 min e VRL = 20 rpm é a mais apropriada para este pré-tratamento, sendo este o procedimento adotado no decorrer do trabalho.

4.3 Análise reológica do suco de maracujá

As amostras provenientes dos pré-tratamentos efetuados, antes e após a microfiltração foram avaliadas quanto à sua reologia.

O modelo de *Power Law* foi ajustado aos dados das curvas de taxa de deformação em função da tensão de cisalhamento, sendo os parâmetros N, K e os coeficientes de correlação R^2 obtidos, apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros do modelo Power Law para amostras de suco pré-tratado antes e após microfiltração

Amostra	K (mPa.s)		N		R ²	
	Alimentado	Permeado	Alimentado	Permeado	Alimentado	Permeado
A1	1598	1,04	0,27	1,05	0,95	0,98
A2	1125	1,88	0,27	0,95	0,98	0,93
A3	4,79	1,60	0,92	1,00	0,99	0,98
A4	2,33	1,43	0,97	1,01	0,96	0,93
A5	5,64	2,33	0,98	0,91	0,99	0,99
A6	1,44	1,97	1,05	0,93	0,97	0,95
A7	3,05	2,68	0,95	1,00	0,96	0,99

A1 - Suco *in natura*

A2 – Suco *in natura* + enzima Pectinex 3XL

A3 – Suco Centrifugado a 12000 rpm

A4 – Suco Centrifugado a 12000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A5 – Suco Centrifugado a 4000 rpm

A6 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A7 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + Quitosana

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) para todas as amostras foi superior a 0,9, mostrando que os dados foram eficientemente ajustados pelo modelo de *Power Law*.

A maioria das amostras de suco alimentado apresentou comportamento newtoniano, uma vez que valores próximos à unidade foram encontrados para o parâmetro N. Apenas as amostras de suco *in natura* e suco *in natura* + enzima (amostras A1 e A2, respectivamente) apresentaram comportamento pseudoplástico, apresentando valores de N inferiores a 1.

Uma vez que todas as amostras de suco permeado apresentaram valores do parâmetro N próximos da unidade, conclui-se que o suco microfiltrado apresenta características reológicas muito próximas a de fluidos newtonianos.

As Figuras 24 a 26 apresentam as curvas de taxa de deformação em função da viscosidade para as amostras presentes na Tabela 15.

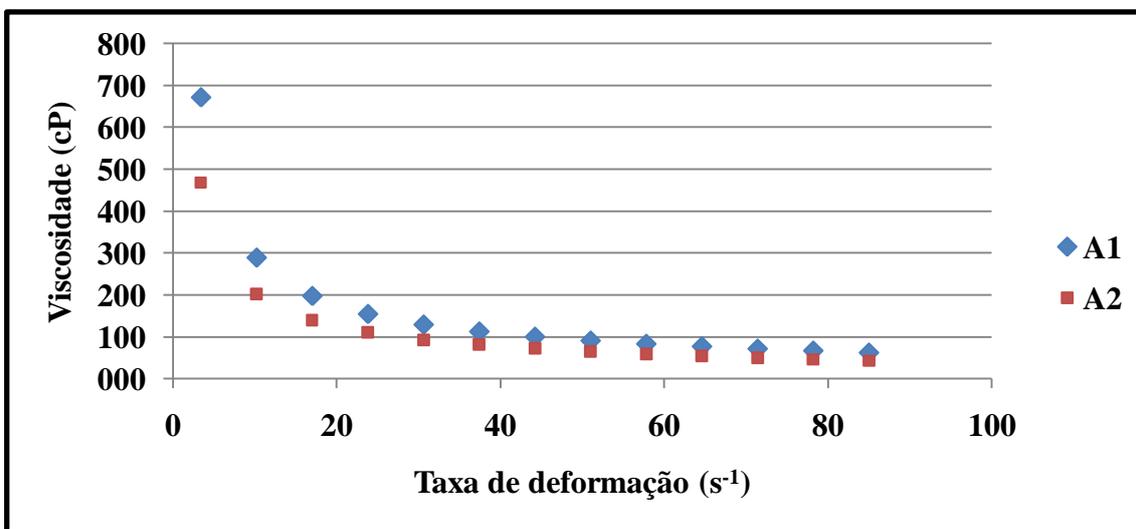


Figura 24 - Curva de viscosidade em função taxa de deformação para amostras de suco de maracujá com comportamento pseudoplástico (A1 e A2)

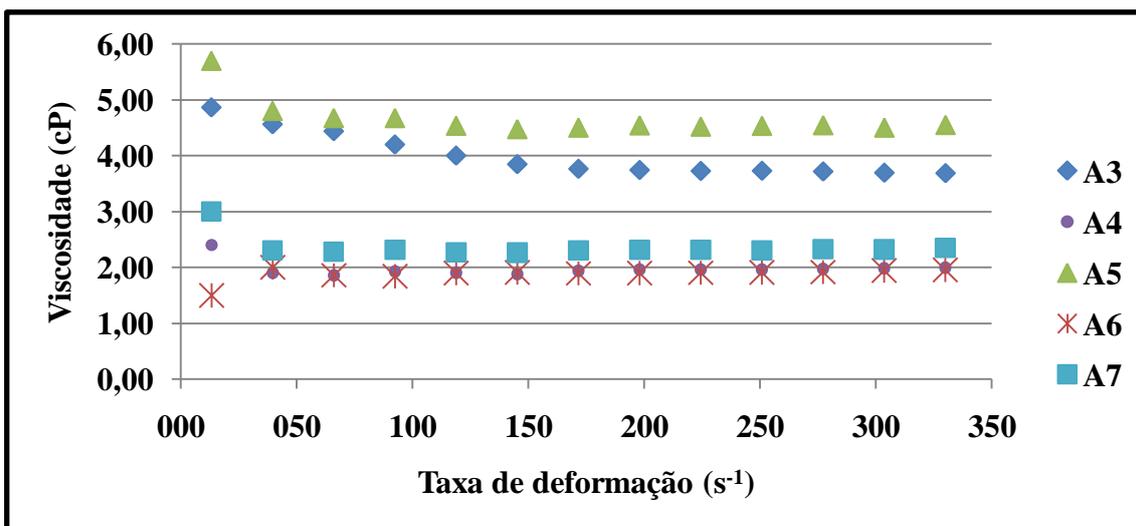


Figura 25 - Curva de viscosidade em função taxa de deformação para amostras de suco de maracujá com comportamento newtoniano (A3, A4, A5, A6 e A7)

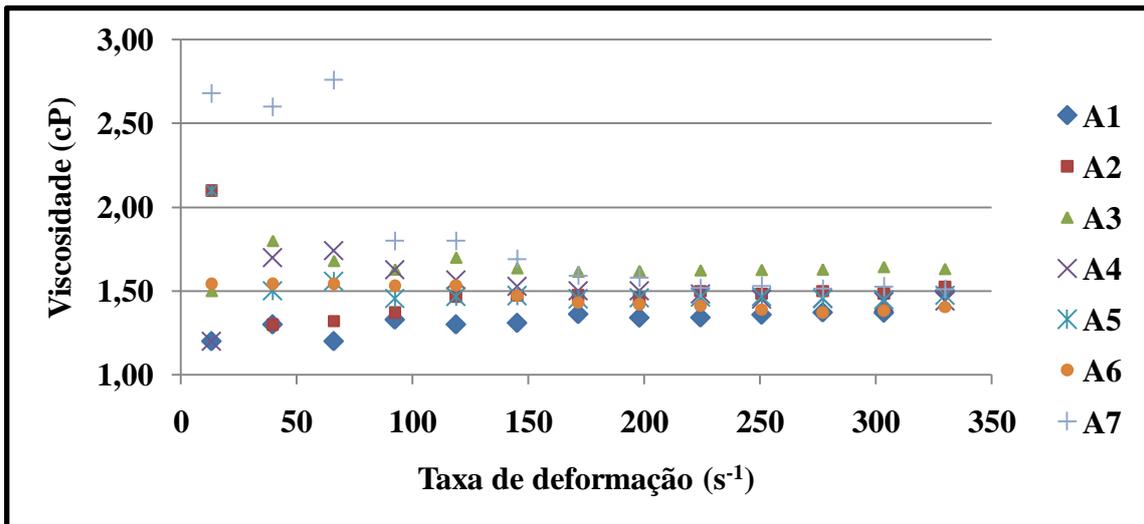


Figura 26 - Curva de viscosidade em função taxa de deformação para as amostras de suco de maracujá microfiltradas.

Assim, as medidas de viscosidade apresentadas neste trabalho são expressas em termos da viscosidade aparente correspondente à taxa de deformação de 303 s⁻¹ para as amostras com características newtonianas, e 83 s⁻¹ para as amostras com características pseudoplásticas.

4.4 Comparação dos Pré Tratamentos na polpa de maracujá *in natura*

Foram analisados os resultados de redução de turbidez, cor e viscosidade após os diferentes pré-tratamentos propostos neste trabalho para suco de maracujá, conforme ilustrado na Figura 14.

As características físico-químicas das amostras de suco de maracujá após cada pré-tratamento efetuado estão apresentadas na Tabela 16. Os pré-tratamentos foram efetuados em triplicata, sendo apresentados os valores médios seguidos de seus respectivos desvios-padrão. Os índices representados pelas letras “a”, “b”, “c”, “d” e “e” representam a significância entre os tratamentos em uma análise de variância (ANOVA) a $p < 0,05$, ou seja, devido à variabilidade dos dados, tratamentos com índices iguais não possuem diferença significativa entre suas médias.

Tabela 16 - Análises físico-químicas do suco de maracujá após os pré-tratamentos propostos.

<i>Tratamento</i>	<i>Turbidez</i>	<i>SST</i>	<i>Cor</i>	<i>Viscosidade</i>
A1	3982 (127,95)a	12,60 (0,98)a	3,8353 (0,0026)a	46,74 (6,62)a
A2	3220 (96,44)b	12,47 (1,25)a	3,6475 (0,2583)a	27,58 (3,26)b
A3	633 (22,12)c	12,23 (0,84)a	1,3076 (0,5142)b	3,71 (0,6)c
A4	672 (47,98)c	12,27 (0,81)a	1,4383 (0,2933)b	1,82 (0,14)d
A5	1054 (54,52)d	11,50 (0,53)a	2,7551 (0,1763)c	4,28 (0,24)c
A6	965 (42,50)d	11,83 (0,49)a	2,6540 (0,1426)c	1,90 (0,10)d
A7	28 (14,21)e	11,00 (1,74)a	0,1518 (0,0786)d	2,45 (0,12)e

Índices iguais possuem mesmo nível de significância a $p < 0,05$

Média(desvio-padrão)

A1 - Suco *in natura*

A2 – Suco *in natura* + enzima Pectinex 3XL

A3 – Suco Centrifugado a 12000 rpm

A4 – Suco Centrifugado a 12000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A5 – Suco Centrifugado a 4000 rpm

A6 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A7 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + Quitosana

A Figura 27 apresenta o aspecto visual das amostras pré-tratadas.



Figura 27 - Amostras de suco de maracujá pré-tratadas. Da esquerda para a direita: A1, A2, A3, A4, A5, A6, e A7

Através da análise da Tabela 16 verifica-se que o teor de SST das amostras não foi significativamente alterado após os pré-tratamentos efetuados. Este resultado indica que os pré-tratamentos foram eficientes apenas para a redução de sólidos suspensos no suco, não comprometendo a qualidade físico-química do mesmo.

Conforme esperado, o tratamento enzimático foi capaz de reduzir a viscosidade do suco de maracujá. Comparando-se independentemente os pares de tratamento A1/A2, A3/A4 e A5/A6, verifica-se que houve uma redução significativa entre as médias dos valores de viscosidade destes pares de amostras. O tratamento enzimático também foi significativo na redução de turbidez, porém somente quando efetuado diretamente no suco *in natura*. Essa redução pode ser observada entre o par de amostras A1/A2.

Avaliando-se o efeito da centrifugação, verificou-se que independente da velocidade de rotação aplicada, reduções significativas de turbidez, cor e viscosidade foram verificadas após centrifugação no suco *in natura*. As centrifugações a 12000 e 4000 rpm foram capazes de reduzir 84 e 73,5% de turbidez, 66 e 28% de cor e 92 e 91% de viscosidade respectivamente (Figura 28). Para se comparar o efeito entre as velocidades de centrifugação, foram analisados os pares de amostras A3/A5 e A4/A6. Foi observado que o aumento da velocidade de rotação induz a uma maior redução de cor e turbidez, sendo que os valores de viscosidade permaneceram inalterados.

O tratamento com quitosana foi eficiente na redução de turbidez, cor e viscosidade do suco de maracujá, apresentando reduções de 99, 96 e 94% respectivamente (Figura 28), sendo estes as maiores reduções alcançadas para estes parâmetros, dentre os pré-tratamentos efetuados.

A Figura 28 apresenta as porcentagens de redução de cada parâmetro físico-químico após os pré-tratamentos efetuados com relação à amostra de suco *in natura* (A1).

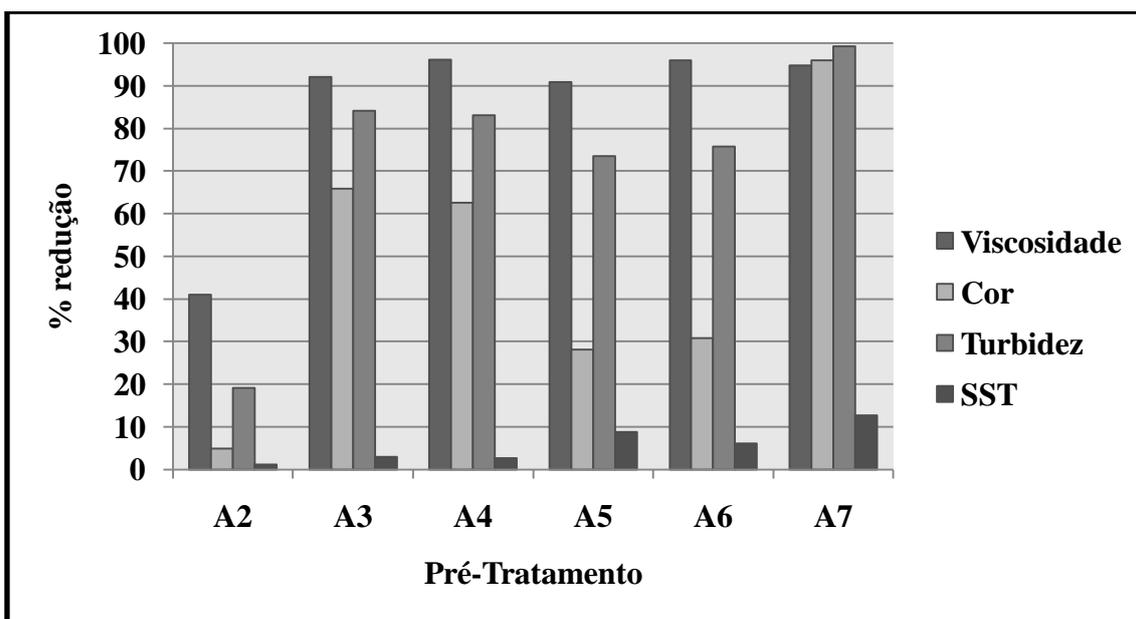


Figura 28 - Porcentagem de redução dos parâmetros físico-químicos do suco de maracujá *in natura* após cada pré-tratamento.

A2 – Suco *in natura* + enzima Pectinex 3XL

A3 – Suco Centrifugado a 12000 rpm

A4 – Suco Centrifugado a 12000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A5 – Suco Centrifugado a 4000 rpm

A6 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A7 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + Quitosana

Observando-se os pré-tratamentos efetuados de uma forma geral, conclui-se que o tratamento enzimático é eficiente na redução de viscosidade e a centrifugação é eficiente para separação de polpa e dos sólidos suspensos no suco de maracujá, o que é observado pelos valores de cor e turbidez. A maior redução de viscosidade observada foi para a amostra A4. O tratamento com quitosana (A7) mostrou-se como uma proposta alternativa promissora para pré-tratamento, uma vez que apresentou as maiores reduções de turbidez e cor dentre os pré-tratamentos.

4.5 Ensaio de microfiltração

4.5.1 Fluxo de água destilada na membrana

Antes da realização dos ensaios de microfiltração, o fluxo de permeado da membrana limpa foi medido, filtrando-se água destilada à pressão de 1 bar a temperatura ambiente. O valor de fluxo observado em estado estacionário foi de 932,14 L/h.m². Este valor foi adotado como padrão para verificação da limpeza das membranas após os ensaios de microfiltração de suco de maracujá.

Após os procedimentos de limpeza do módulo de membranas, o fluxo de água destilada foi medido, sendo a membrana considerada limpa caso o fluxo de água atingisse um valor de, no mínimo 838,93 L/h.m² (considerando uma tolerância de 10%).

4.5.2 Influência da pressão transmembrana durante a microfiltração

Ensaio de microfiltração foram efetuados a pressões transmembrana de 1, 2 e 3 bar, utilizando-se amostras de suco de maracujá previamente centrifugadas a 12000 e 4000 rpm, sendo ambas tratadas com a enzima Pectinex 3XL. As variações de fluxo de permeado observadas estão apresentadas nas Figuras 29 e 30 tendo como alimentação as amostras pré-tratadas A6 e A4, respectivamente.

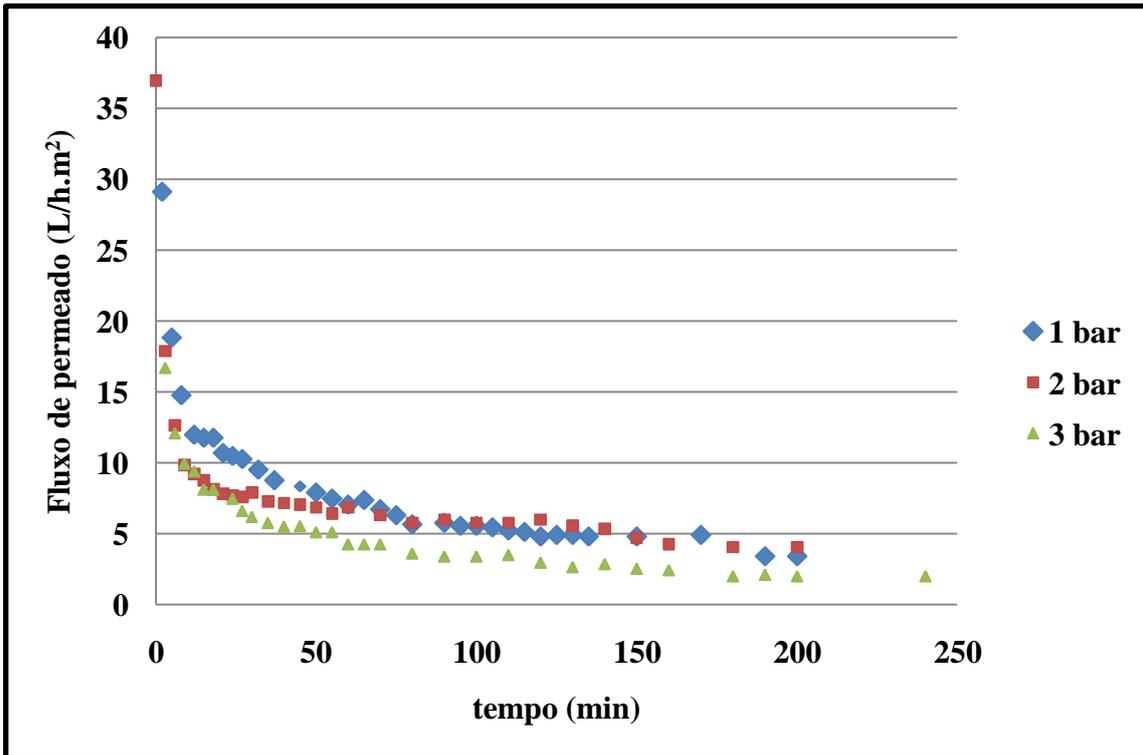


Figura 29 - Variação do fluxo de permeado de suco de maracujá centrifugado a 4000 rpm e tratado com a enzima Pectinex 3XL em microfiltrações a pressões de 1, 2 e 3 bar.

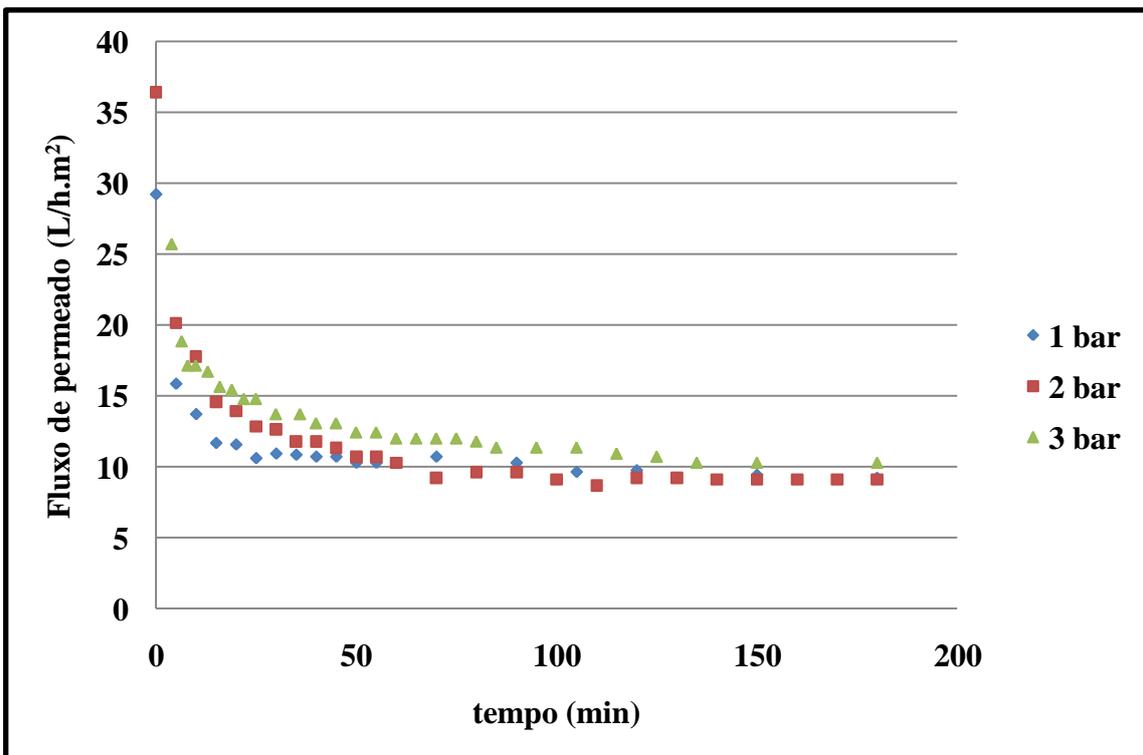


Figura 30 - Variação do fluxo de permeado de suco de maracujá centrifugado a 12000 rpm e tratado com a enzima Pectinex 3XL em microfiltrações a pressões de 1, 2 e 3 bar.

Observando as Figuras 29 e 30 constata-se que as curvas de fluxo de permeado seguem o comportamento típico de queda de fluxo em função do tempo de operação, devido à existência dos fenômenos de polarização de concentração e *fouling*.

A Tabela 17 apresenta os valores de fluxo estabilizado dos ensaios de microfiltração a 1, 2 e 3 bar para as amostras centrifugadas a 12000 e 4000 rpm (amostras A4 e A6, respectivamente), tratadas com a enzima Pectinex 3XL.

Tabela 17 - Fluxo estabilizado de permeado de suco de maracujá centrifugado a 4000 (A6) e 12000 rpm (A4) tratado com enzima Pectinex 3XL em microfiltrações a pressões de 1, 2 e 3 bar.

Pressão (bar)	Fluxo de permeado estabilizado (L/h.m ²)	
	Amostra A4	Amostra A6
1	8,57	5,89
2	7,29	4,07
3	11,79	2,04

Durante a filtração da amostra centrifugada a 12000 rpm, o maior fluxo de permeado observado foi na pressão de 3 bar, seguido dos fluxos observados às pressões de 1 bar e 2 bar. Durante a microfiltração das amostras centrifugadas a 4000 rpm, o fluxo estabilizado de permeado decresceu com o aumento da pressão. Ainda que uma tendência fosse observada entre a pressão transmembrana e o fluxo de permeado, conforme verificado neste último caso, a diferença entre os valores observados é muito pequena. Analisando os dados da Tabela 17 nota-se que, como não foi observada uma mesma tendência nas filtrações com as duas amostras, existe uma interação entre o efeito dos pré-tratamentos e da PTM.

Tal fenômeno pode ser explicado pelo fato da compactação da camada de gel formada na superfície da membrana com o aumento da pressão. JIRARATANANON e CHANACHAI (1996) observaram que a pressões superiores a 1,2 bar não ocorria aumento no fluxo de permeado de suco de maracujá durante o processo de ultrafiltração com membranas de polisulfona do tipo fibra-oca. CHERYAN e ALVAREZ (1995) reportaram que o desvio entre fluxo de permeado a altas pressões se deve à consolidação da camada de gel polarizada, que no caso do suco de maracujá se forma devido à pectina presente, uma vez que a pectina possui uma grande tendência a formar géis. Esta camada acaba por constituir o meio filtrante e é compactada com o aumento da pressão, resultando na diminuição do fluxo de permeado. DOCÊ (2005) relata um

aumento na porcentagem de entupimento dos poros das membranas com o aumento da pressão.

Dessa forma, foi considerado a filtração a 1 bar a mais apropriada, por induzir a uma maior economia de energia durante o processo, e sendo esta a pressão escolhida para se efetuar os posteriores procedimentos de microfiltração.

4.5.3 Efeito dos pré-tratamentos sobre o fluxo de permeado durante a microfiltração

Foram efetuados ensaios de microfiltração a pressão transmembrana de 1 bar utilizando-se as amostras pré-tratadas conforme descrito no item 3.5.1.

As Figuras 31 a 34 apresentam a variação dos fluxos de permeado com o tempo de operação das amostras de suco de maracujá *in natura*, e centrifugadas a 4000 e 12000 rpm, antes e após tratamento enzimático com enzima Pectinex 3XL.

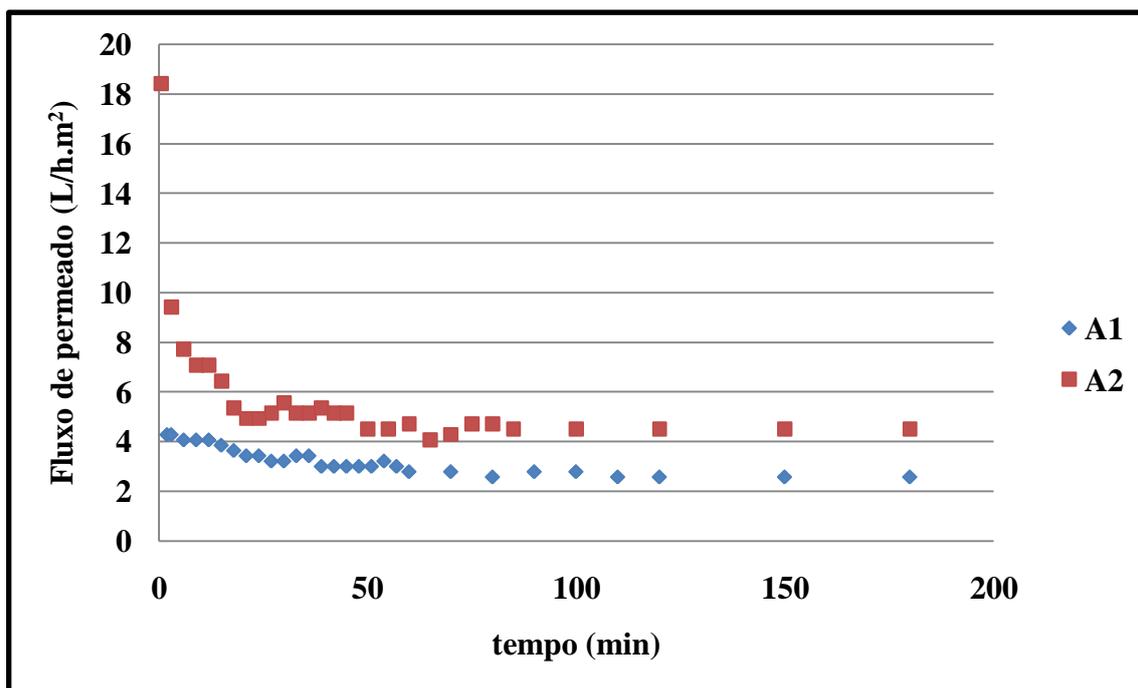


Figura 31 - Variação do fluxo de suco de maracujá durante a microfiltração a pressão de 1 bar. A1 – Suco *in natura*; A2 – Suco *in natura* + Tratamento enzimático

A Figura 31 mostra que, comparado ao fluxo de permeado obtido com a filtração do suco *in natura*, o tratamento enzimático aumentou o fluxo de permeado obtido ao longo da filtração. Este aumento pode ser explicado devido às reduções de cor, turbidez

e viscosidade alcançadas pelo tratamento enzimático (amostra A2) com relação à amostra A1. Uma maior queda de fluxo foi observada durante a filtração da amostra tratada enzimaticamente. Pode-se dizer que devido ao elevado teor de sólidos presentes no suco *in natura* o entupimento da membrana durante esta filtração ocorreu mais rapidamente.

A influência da depectinização para processos de clarificação de sucos de frutas com membranas foi estudada por diversos autores. RAI et al. (2007) verificaram um aumento no fluxo de permeado aplicando-se a combinação de tratamento enzimático e centrifugação como pré-tratamento para ultrafiltração de suco de mosambi. ECHAVARRIA et al. (2011) no estudo de ultrafiltração de uma solução-modelo contendo pectina utilizando membranas cerâmicas tubulares, observaram um aumento no fluxo de permeado em todos os experimentos com amostras tratadas com enzimas pectinolíticas.

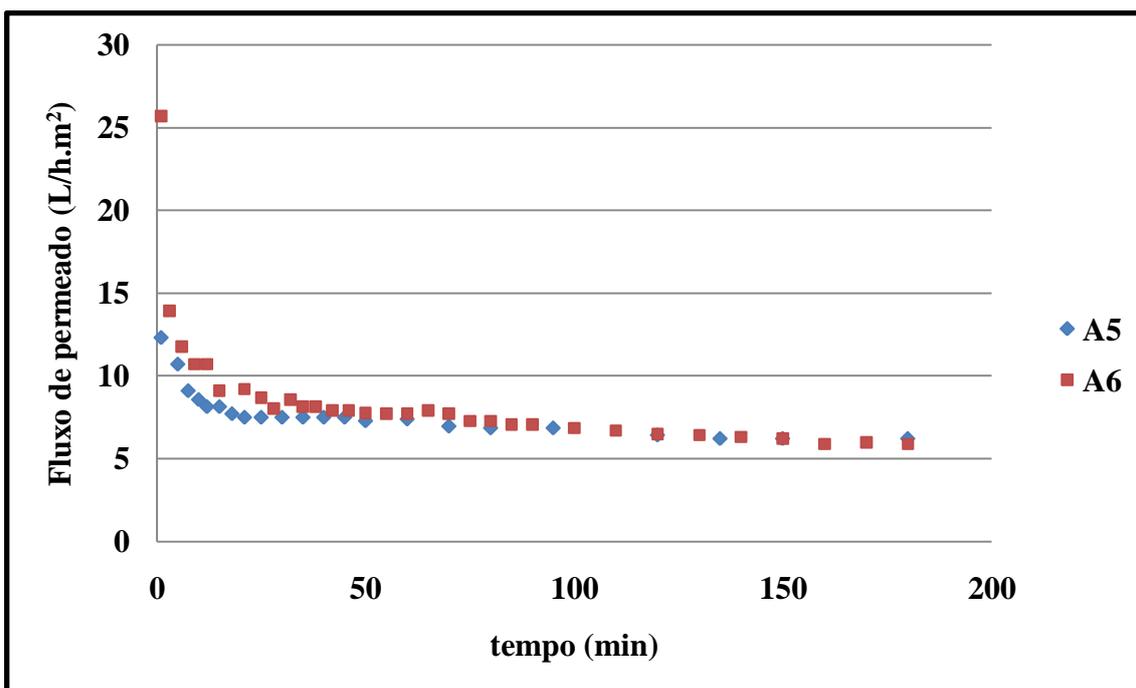


Figura 32 - Variação do fluxo de suco de maracujá durante a microfiltração a pressão de 1 bar.

A5 – Centrifugação a 4000 rpm; A6 – Centrifugação a 4000 rpm + Tratamento enzimático

A Figura 32 mostra que o tratamento enzimático após a centrifugação a 4000 rpm não resultou em um aumento do fluxo de permeado estabilizado, embora o fluxo inicial observado seja maior. Acredita-se que na amostra A6 a depectinização não foi suficiente para reduzir a formação de uma camada de sólidos na superfície da

membrana, uma vez que esta amostra contém um teor de sólidos suspensos maior do que o da amostra A4 (indicados pelos valores de cor e turbidez na Tabela 16.

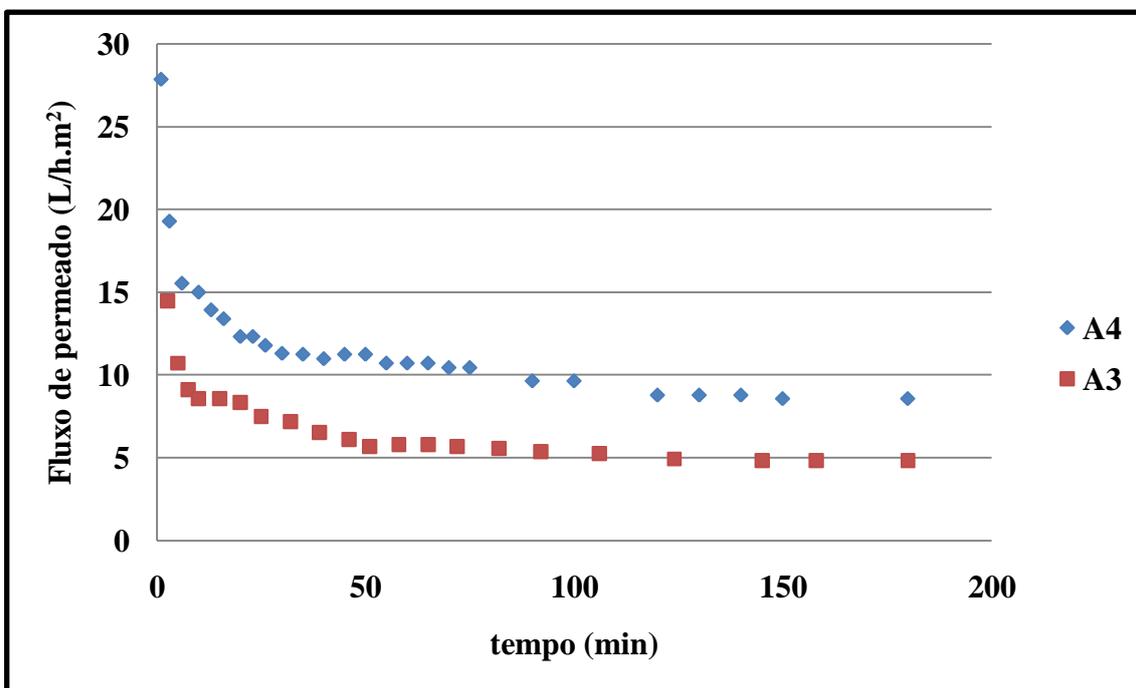


Figura 33 - Variação do fluxo de suco de maracujá durante a microfiltração a pressão de 1 bar.
 A3 – Centrifugação a 12000 rpm; A4 – Centrifugação a 12000 rpm + Tratamento enzimático

A Figura 33 mostra que o tratamento enzimático, após a centrifugação a 12000 rpm acarretou em um aumento no fluxo de permeado.

A Figura 34 apresenta a variação do fluxo de permeado da amostra de suco de maracujá tratado com quitosana com o tempo de operação. Neste caso, maiores valores de fluxo foram observados, devido ao grau de purificação alcançado pelo pré-tratamento com quitosana. Conforme observado na Tabela 16, o tratamento com quitosana foi capaz de alcançar a maior redução de cor e turbidez do suco de maracujá, indicando a mais eficiente separação de polpa e sólidos suspensos dentre os pré-tratamentos avaliados.

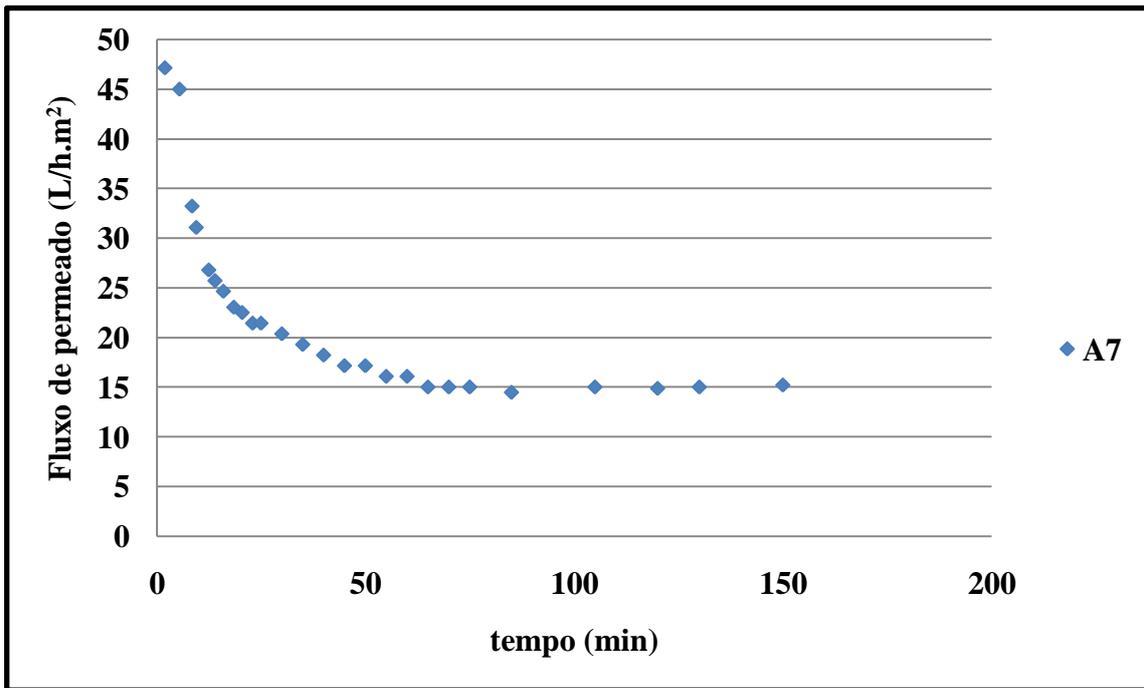


Figura 34 - Variação do fluxo de suco de maracujá durante a microfiltração a pressão de 1 bar.

A7 – Centrifugação a 4000 rpm + Quitosana

A Figura 35 mostra os valores de fluxos de permeado estabilizados durante as microfiltrações com as diferentes amostras pré-tratadas.

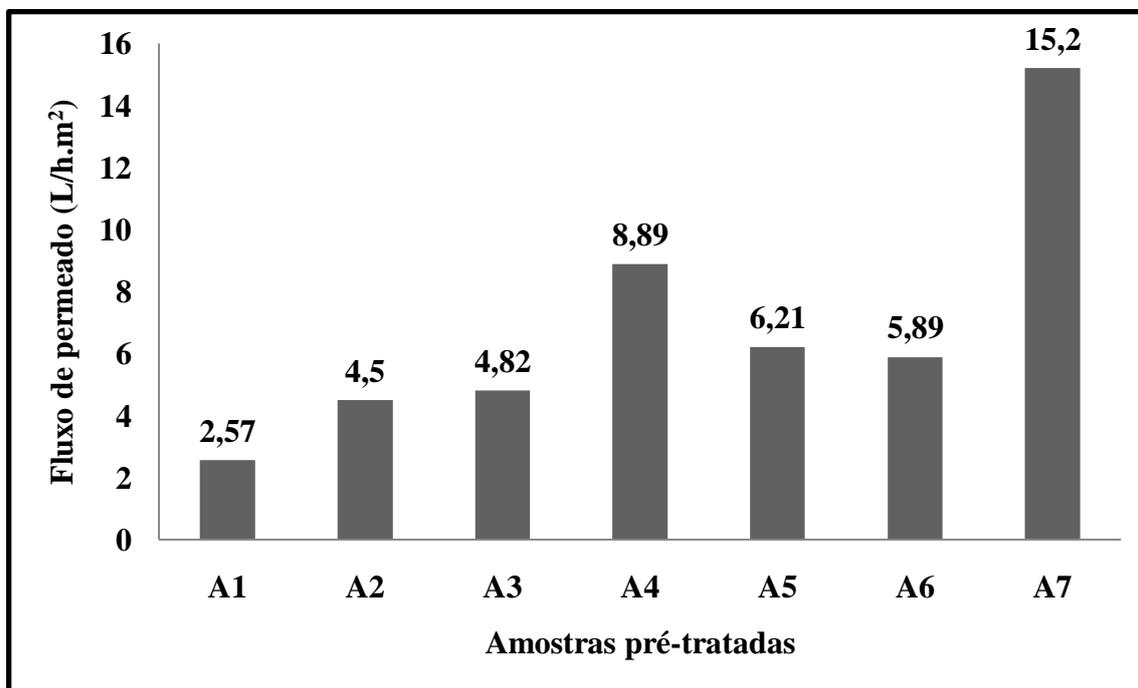


Figura 35 - Fluxos estabilizados nas microfiltrações das amostras de suco de maracujá pré-tratadas.

A2 – Suco *in natura* + enzima Pectinex 3XL

A3 – Suco Centrifugado a 12000 rpm

A4 – Suco Centrifugado a 12000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A5 – Suco Centrifugado a 4000 rpm

A6 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A7 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + Quitosana

DOCÊ (2005) observou um fluxo estabilizado de aproximadamente 9 kg/h.m² durante o processo de microfiltração com membranas do tipo fibra-oça de poli(imida) a 1 bar. SILVA et al. (2005) realizaram microfiltração utilizando um sistema de membranas tubulares de poli(etersulfona), com tamanho médio de poros igual a 0,3 μm e área filtrante de 0,05 m², a 1,5 bar. O fluxo médio estabilizado foi de aproximadamente 12 L/h.m². PAULA et al. (2004) realizaram microfiltrações com membranas do tipo tubular com porosidade de 0,3 μm, sendo observado um fluxo médio de permeado de 12 L/h.m². SIPOLI (2010) relatou um fluxo médio estabilizado de cerca de 40 kg/h m² com membrana cerâmica de 0,3 μm de diâmetro médio dos poros a 0,5 bar. OLIVEIRA (2008) observou um fluxo estabilizado de 56 kg/h.m² durante a microfiltração com membranas cerâmicas de porosidade 0,3 μm a 0,5 bar. VAILLANT et al. (1999) obtiveram um fluxo de 113 L/h.m² utilizando-se membranas cerâmicas. Em todos os trabalhos relatados, foram filtrados suco de maracujá pré-tratado enzimaticamente. A

Tabela 18 apresenta um resumo da análise comparativa entre os processos de microfiltração analisados neste item.

Tabela 18 - Comparação entre fluxos de permeado durante microfiltração de suco demaracujá pré-tratado enzimaticamente encontrados em trabalhos na literatura

Autor	Material membrana	Geometria do módulo	PTM	Diâmetro poro	Fluxo estabilizado
DOCÊ (2005)	Poli(imida)	Fibra-oca	1 bar	0,3 µm	~9,0 kg/L.m ²
SILVA et al (2005)	Poli(etersulfona)	Tubular	1,5 bar	0,3 µm	~12 L/h.m ²
PAULA et al. (2004)	-	Tubular	1,5 bar	0,3 µm	~12 L/h.m ²
SIPOLI (2010)	Cerâmica	Tubular	0,5 bar	0,3 µm	40 kg/h.m ²
OLIVEIRA (2008)	Cerâmica	Tubular	0,5 bar	0,3 µm	56 kg/h.m ²
VAILLANT et al. (1999)	Cerâmica	Tubular	1,5 bar	0,2 µm	113 L/h.m ²
Este trabalho	Polieterimida	Fibra-oca	1	0,4 µm	8,89 L/h.m ^{2*}

*Filtração com amostra A4

Observa-se que nos trabalhos acima relatados, não há grande variabilidade no diâmetro médio dos poros das membranas utilizadas e também da pressão transmembrana aplicada. Acredita-se que o desvio entre fluxos de permeado entre os trabalhos está associado ao material das membranas utilizadas, uma vez que nos trabalhos com membranas cerâmicas um fluxo de permeado consideravelmente maior foi detectado. Comparando os valores de fluxo de permeado com os trabalhos que utilizam membranas poliméricas para microfiltração de suco de maracujá centrifugado e tratado enzimaticamente, os valores de fluxo estabilizados observados neste trabalho se encontram na mesma ordem de grandeza.

A Figura 36 apresenta as variações dos fluxos de permeado das amostras de suco de maracujá pré-tratados.

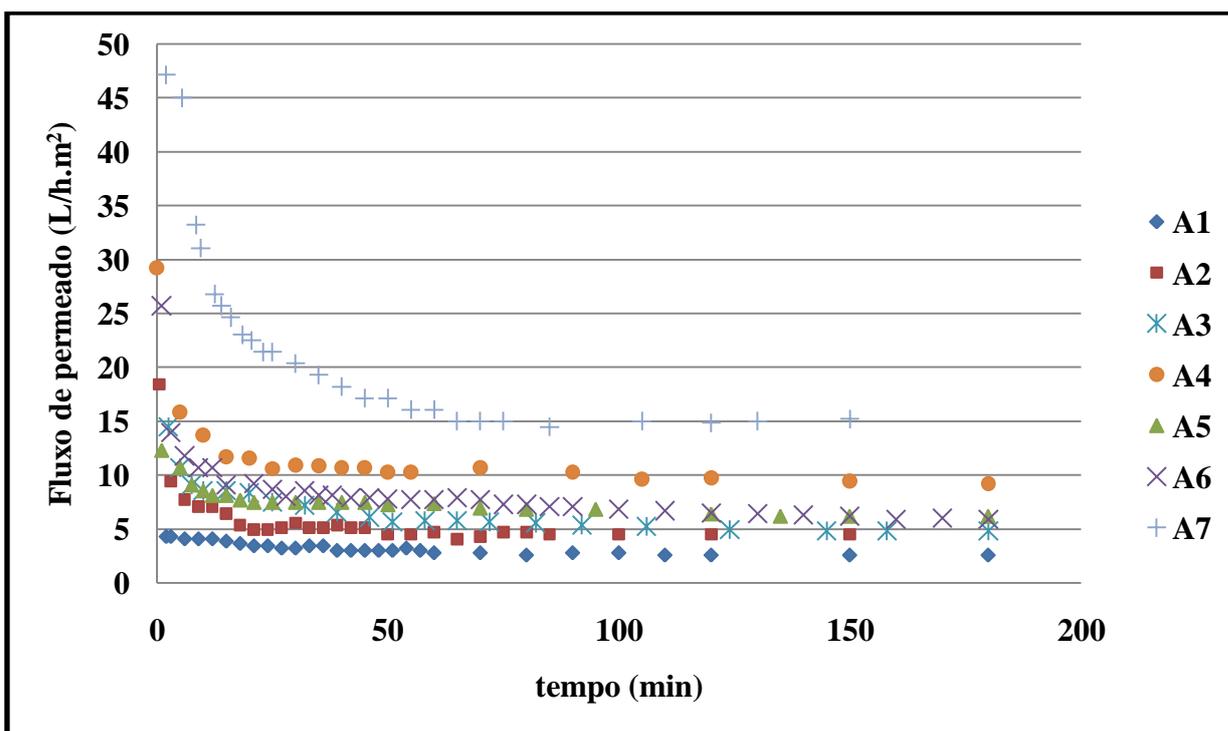


Figura 36 - Variação do fluxo de suco de maracujá após diversos pré-tratamentos durante a microfiltração a pressões de 1 bar.

- A2 – Suco *in natura* + enzima Pectinex 3XL
- A3 – Suco Centrifugado a 12000 rpm
- A4 – Suco Centrifugado a 12000 rpm + enzima Pectinex 3XL
- A5 – Suco Centrifugado a 4000 rpm
- A6 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + enzima Pectinex 3XL
- A7 – Suco Centrifugado a 4000 rpm + Quitosana

Analisando-se apenas o efeito da centrifugação, maiores valores de fluxo de permeado foram observados na amostra com centrifugação a 4000 rpm, se comparada a amostra centrifugada a 12000 rpm. Entretanto, independentemente da velocidade, a centrifugação apresentou um efeito positivo no fluxo de permeado, comparado à amostra de suco *in-natura*.

A Figura 36 indica que a amostra pré-tratada com quitosana apresentou o maior fluxo de permeado dentre os tratamentos avaliados, seguido do suco centrifugado a 12000 rpm com enzima.

4.6 Qualidade do produto obtido

O Processo de microfiltração gerou um permeado isento de polpa, límpido, transparente com cor amarelada. Em todas as filtrações efetuadas o suco permeado apresentou características muito semelhantes. Para uma melhor constatação visual, a Figura 37 apresenta uma amostra de suco de maracujá microfiltrado.



Figura 37 - Amostra de suco de maracujá microfiltrado

Durante o primeiro ensaio de microfiltração, (amostra A4 a 1 bar), foi avaliada a variabilidade das características físico-químicas do permeado em função do tempo de filtração. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 -Variação das características físico-químicas do suco de maracujá permeado durante a microfiltração da amostra A4 a 1 bar

<i>Tempo decorrido (min)</i>	<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>Cor (ABS 540 nm)</i>	<i>SST (°Brix)</i>	<i>Viscosidade (cP)</i>
0	1,00	0,0320	8,70	1,36
5	0,45	0,0400	8,30	1,42
10	0,71	0,0350	8,60	1,30
15	1,24	0,0365	8,70	1,45
20	1,13	0,0396	8,60	1,43
25	0,27	0,0358	8,60	1,35
30	1,26	0,0349	8,50	1,43
35	1,16	0,0380	8,50	1,36
40	0,46	0,0376	8,60	1,45
45	0,00	0,0396	8,70	1,51
50	0,60	0,0446	8,60	1,46
55	0,20	0,0446	8,70	1,36
60	0,47	0,0458	8,70	1,42
65	0,40	0,0382	8,70	1,43
70	0,50	0,0426	8,70	1,41
75	0,20	0,0443	8,35	1,32
80	0,40	0,0470	8,70	1,46
85	1,20	0,0488	8,70	1,44
90	1,00	0,0320	8,70	1,36
Média	0,65	0,0403	8,61	1,41
Variância	0,1688	0,00002	0,0153	0,0030

Através da análise dos valores obtidos, verifica-se que a variabilidade dos dados é muito pequena, uma vez que as variâncias possuem baixos valores, em comparação à ordem de grandeza das médias observadas para cada variável. Através da Figura 38 pode-se verificar com maior facilidade a inexistência de tendências nos dados, indicando que os mesmos se encontram aleatoriamente distribuídos em torno de suas médias.

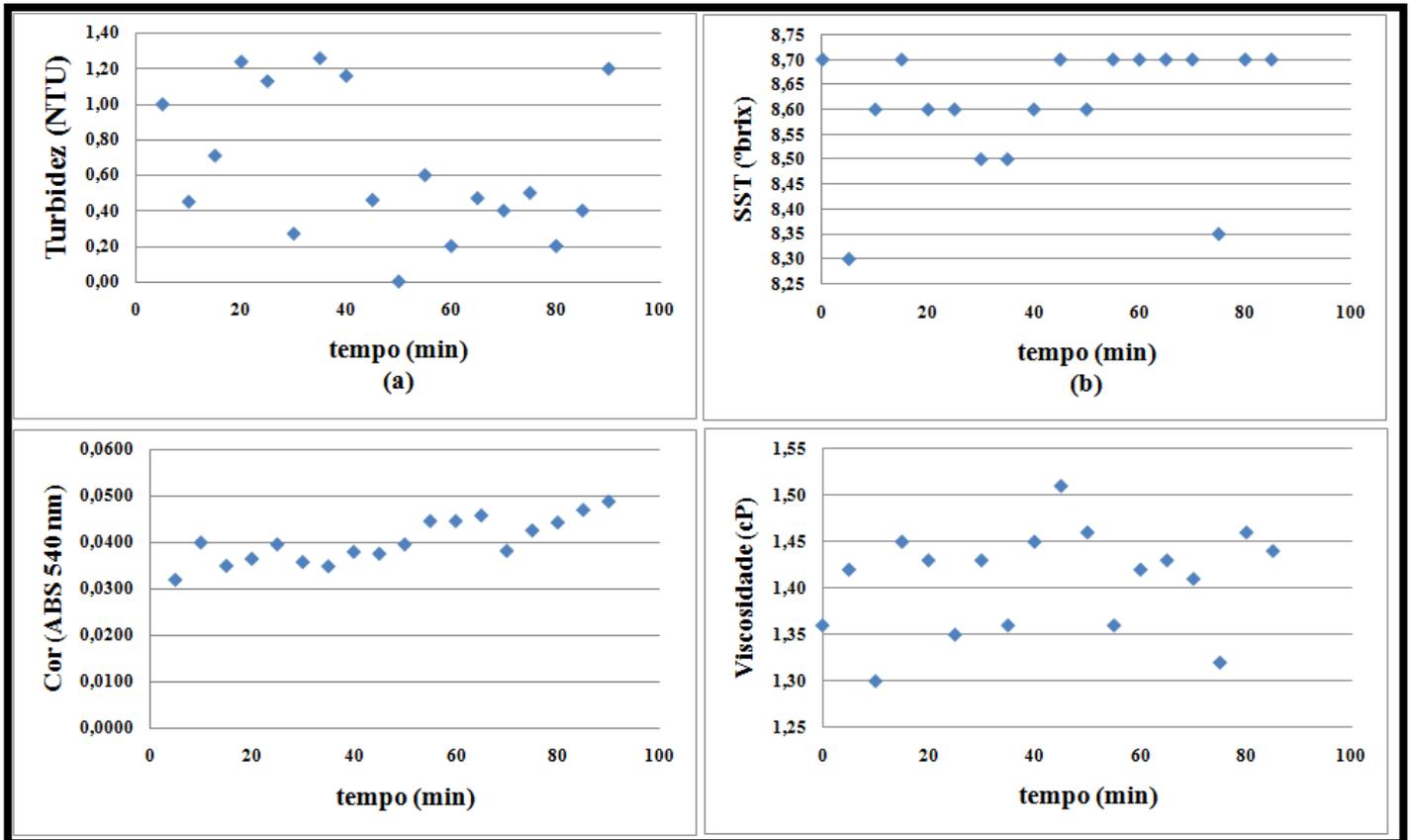


Figura 38 - Variação das características físico-químicas do suco de maracujá permeado com o tempo de filtração. (a) turbidez; (b) SST; (c) cor e (d) viscosidade.

Sendo assim, durante os demais ensaios, amostras de permeado foram coletadas para análise após 15, 60 e 180 minutos depois do início da microfiltração. Uma análise de variância (ANOVA) com nível de significância (α) de 95 % foi efetuada no intuito de se confirmar a ausência da variabilidade das características físico-químicas do permeado obtido com o tempo de filtração, considerando também o pré-tratamento efetuado. Os resultados das análises físico-químicas e os resultados da análise de variância estão expressos nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 - Características físico-químicas do suco de maracujá micro-filtrado em função do tempo de filtração e pré-tratamento efetuado.

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>SST (°Brix)</i>	<i>Cor (540 nm)</i>	<i>Viscosidade (cP)</i>
A1	15	2,30	7,40	0,0480	1,38
	60	1,22	7,50	0,0464	1,40
	180	2,30	6,80	0,0543	1,37
	Média	1,94	7,23	0,0496	1,38
A2	15	4,10	9,0	0,0182	1,40
	60	5,40	8,90	0,0348	1,49
	180	5,10	9,20	0,0364	1,45
	Média	4,87	9,03	0,0298	1,45
A3	15	1,07	9,40	0,0474	1,49
	60	1,58	9,30	0,0449	1,34
	180	6,21	9,20	0,0914	1,64
	Média	2,95	9,30	0,0612	1,49
A4	15	1,21	9,30	0,0558	1,56
	60	0,45	9,40	0,0507	1,47
	180	0,40	9,50	0,0465	1,43
	Média	0,69	9,40	0,0510	1,49
A5	15	3,91	11,20	0,0507	1,34
	60	1,09	10,30	0,0533	1,47
	180	1,67	9,70	0,0535	1,47
	Média	2,22	10,40	0,0525	1,43
A6	15	1,25	9,50	0,0344	1,34
	60	4,30	10,00	0,3470	1,47
	180	0,51	9,90	0,0302	1,47
	Média	2,02	9,80	0,1372	1,43
A7	15	1,71	10,30	0,0567	1,53
	60	1,10	8,50	0,0504	1,63
	180	1,06	11,00	0,0074	1,49
	Média	1,29	9,93	0,0382	1,55

A1 – Suco *in natura*

A2 – Suco *in natura* + enzima Pectinex 3XL

A3 – Centrifugação a 12000 rpm

A4 – Centrifugação a 12000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A5 – Centrifugação a 4000 rpm

A6 - Centrifugação a 4000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A7 – Centrifugação a 4000 rpm + Quitosana

Tabela 21 - Características físico-químicas do suco de maracujá micro-filtrado em função do tempo de filtração e pré-tratamento efetuado

<i>Variável</i>		<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>P</i>
Turbidez	Tratamento	32,1408	6	5,3568	2,1469	0,1225
	Tempo	0,2095	2	0,1048	0,0419	0,9590
	Desvio	29,9404	12	2,4950		
SST	Tratamento	18,640	6	3,107	8,059	0,0012*
	Tempo	0,354	2	0,177	0,460	0,6422
	Desvio	4,626	12	0,385		
Cor	Tratamento	0,0227	6	0,00379	0,7615	0,6135
	Tempo	0,0092	2	0,00463	0,9302	0,4211
	Desvio	0,0598	12	0,00498		
Viscosidade	Tratamento	0,0539	6	0,0089	1,269	0,3404
	Tempo	0,0063	2	0,0032	0,450	0,6479
	Desvio	0,0849	12	0,0071		

A análise do quadro de ANOVA mostra que não há diferença significativa entre as amostras em relação ao tempo de filtração, ou seja, pode se considerar que todas as amostras clarificadas possuem as mesmas características físico-químicas ao decorrer do processo de microfiltração, confirmando a observação efetuada na análise dos dados da Tabela 18.

Em relação aos pré-tratamentos efetuados, foi detectado que existe diferença entre os valores de SST, uma vez que o valor do nível de significância *p* apresentou um valor menor do que 0,05. Foi observado que a média dos valores de SST da amostra A1 é ligeiramente inferior às médias dos demais tratamentos. RAI e DE (2009) relataram que a camada de gel formada na superfície da membrana devido a altas concentrações de macromoléculas de pectina pode adquirir porosidades muito pequenas, podendo reter assim nutrientes como açúcares solúveis e vitamina C. Esse fenômeno pode explicar a diminuição do teor de SST no permeado, uma vez que a amostra não foi depectinizada.

Vale a pena ressaltar que a resposta turbidez foi levemente influenciada pelos pré-tratamentos, uma vez que apresentou nível de significância *p* = 0,12. Conforme pode ser observado na Tabela 20 a média dos valores de turbidez das amostras permeadas após centrifugação a 12000 rpm + enzima, e da amostra tratada com quitosana são ligeiramente menores que as demais.

A Tabela 22 apresenta a comparação entre as qualidades físico-químicas dos sucos microfiltrados neste trabalho e os valores encontrados na literatura.

Tabela 22 - Comparação das características físico-químicas do suco de maracujá microfiltrado obtido com dados da literatura

<i>Variável</i>	<i>DOCÊ (2005)</i>	<i>SILVA et al. (2005)</i>	<i>PAULA et al. (2004)</i>	<i>OLIVEIRA (2008)</i>	<i>Este trabalho</i>
Turbidez	0	4,57	-	12	2,28 (1,78)*
SST	6,6	13,32	11,65	3,6	9,14 (1,32)*
Cor	0,4	-	-	-	0,0599 (0,0677)*
Viscosidade	-	1,21	1,22	-	1,46 (0,08)*

*Desvio-padrão

Os valores de cor e turbidez encontrados nas análises do suco microfiltrado estão próximos aos valores encontrados por DOCÊ (2005), que reportou valores de 0,4 abs para cor e turbidez igual a 0 NTU para suco de maracujá microfiltrado em membrana polimérica do tipo fibra-oca de diâmetro médio de poro 0,3 μm . SILVA et al (2005) encontraram valores de viscosidade de 1,21 cP, SST igual a 13,32 °Brix e turbidez igual a 4,57 NTU. PAULA et al. (2004) obtiveram valores de SST iguais a 11,65 °Brix e 1,22 cP para viscosidade de suco de maracujá microfiltrado em um sistema de microfiltração com membrana do tipo tubular, porosidade 0,3 μm e área de filtração de 0,05 m^2 . Apesar dos fluxos de permeado encontrados neste trabalho estarem abaixo dos valores encontrados nos trabalhos da literatura, a microfiltração aconteceu de forma efetiva, uma vez que as características físico-químicas do permeado obtido se encontra dentro das faixas observadas em trabalhos similares.

4.7 Análise matemática do *fouling*

Para cada ensaio de filtração realizado fez-se um ajuste dos pontos experimentais obtidos em função do tempo com as equações propostas por FIELD et al. (1995) para cada modelo de *fouling* (Equação 7). A Tabela 23 apresenta os valores dos resíduos obtidos. Este resíduo foi calculado como a soma das diferenças quadráticas entre os valores experimentais e calculados. Assim, quanto menor o valor do resíduo, melhor é o ajuste.

Tabela 23 - Valores dos quadrados dos desvios calculados para o ajuste dos dados experimentais com cada modelo de *fouling*.

Amostra	Valores de <i>n</i>			
	0	1	1,5	2
	Formação de torta	Bloqueio parcial	Bloqueio interno	Bloqueio total
A1	0,54	0,45*	0,42*	0,40*
A5	4,05*	5,99	7,18	8,47
A3	5,23*	11,67	16,34	21,77
A6 (1 bar)	30,66*	70,82	92,66	112,65
A6 (2 bar)	15,08*	67,46	115,12	167,39
A6 (3 bar)	7,30*	11,55	27,06	52,04
A4 (1 bar)	24,88*	57,77	78,70	100,92
A4 (2 bar)	15,45*	30,28	38,14	45,07
A4 (3 bar)	3,00*	3,87	4,45	5,13
A2	3,17*	7,98	12,35	17,67
A7	127,72	65,91	55,32*	60,71

A1 – Suco *in natura*

A2 – Suco *in natura* + enzima Pectinex 3XL

A3 – Centrifugação a 12000 rpm

A4 – Centrifugação a 12000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A5 – Centrifugação a 4000 rpm

A6 - Centrifugação a 4000 rpm + enzima Pectinex 3XL

A7 – Centrifugação a 4000 rpm + Quitosana

Os valores destacados na Tabela 23 representam os menores resíduos para cada conjunto de dado experimental. Assim, tem-se que na filtração do suco *in natura* o mecanismo de *fouling* predominante foi o bloqueio total dos poros ($n = 2$). Para ocorrência do bloqueio total dos poros tem-se que o diâmetro da partícula é maior que o diâmetro do poro da membrana. Contudo, para a filtração de suco *in natura*, todos os valores de resíduo são da mesma ordem de grandeza e, assim, todos os mecanismos de

fouling puderam ser satisfatoriamente ajustados aos dados experimentais, conforme mostra a Figura 39.

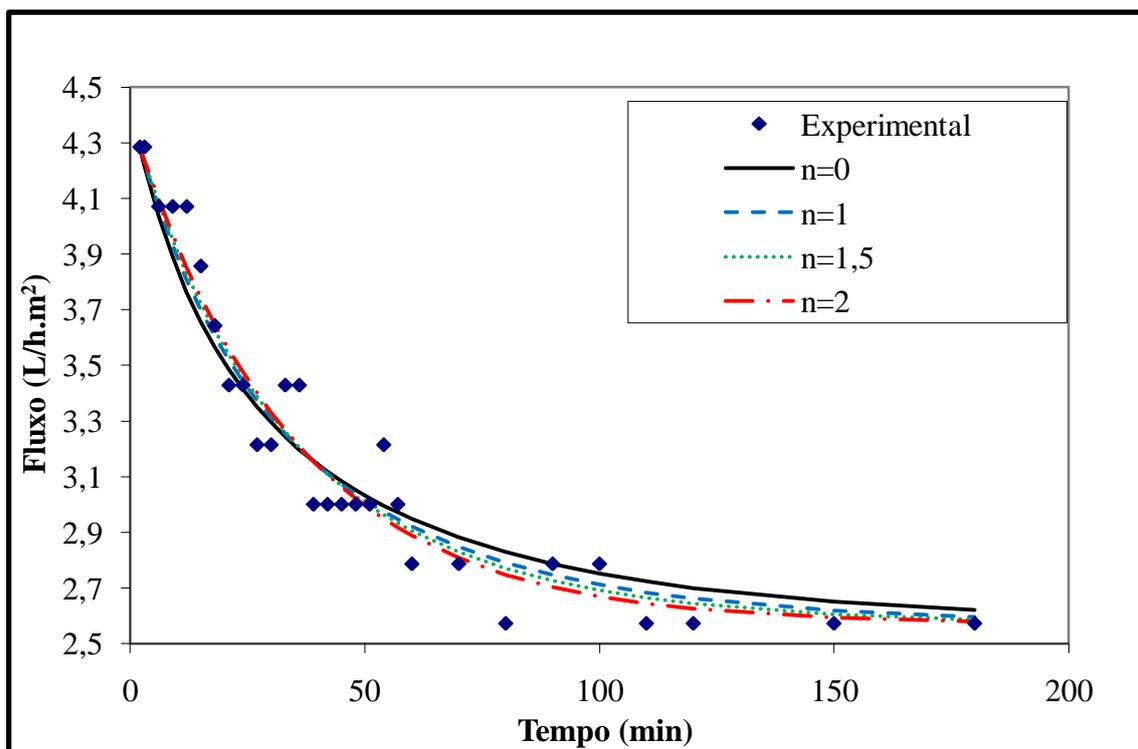


Figura 39 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco puro (A1) ao modelo de FIELD et al. (1995).

Com relação às filtrações do suco previamente centrifugado a 4000 rpm e a 12000 rpm, com e sem adição de enzima nas três pressões analisadas (1, 2 e 3 bar), tem-se que o melhor ajuste foi obtido com $n = 0$, indicando que o mecanismo de *fouling* predominante nestes casos é a formação de torta. Um comportamento semelhante foi observado para filtração do suco tratado enzimaticamente sem nenhuma centrifugação prévia. Contudo, os demais mecanismos de *fouling* também descreveram satisfatoriamente os dados experimentais, como pode ser observado nas Figuras 39 a 49.

JIRARATANANON e CHANACHAI (1996) aplicaram o modelo de resistências aos dados de ultrafiltração de suco de maracujá e também observaram que a resistência predominante é devido a formação de uma camada gel.

A inclusão da etapa de tratamento enzimático no suco centrifugado faz com que os resíduos do ajuste dos modelos de *fouling* sejam maiores. Isso evidencia que o tratamento enzimático minimiza a ocorrência de *fouling*. Contudo, as etapas de centrifugação e tratamento enzimático devem ser necessariamente combinadas para

minimização do *fouling*, visto que os valores dos resíduos para o suco apenas tratado enzimaticamente também foram relativamente pequenos.

Comparando os ajustes dos dados do suco centrifugado e tratado enzimaticamente nas diferentes pressões observa-se que os valores dos resíduos foram, em geral, maiores na menor pressão analisada (1 bar). De fato, nesta pressão os fluxos observados foram maiores, evidenciando a minimização do *fouling*. O melhor ajuste foi obtido na pressão de 3 bar, mostrando que o aumento da pressão favorece as ocorrências de *fouling*, conforme observado também por DOCÊ (2005).

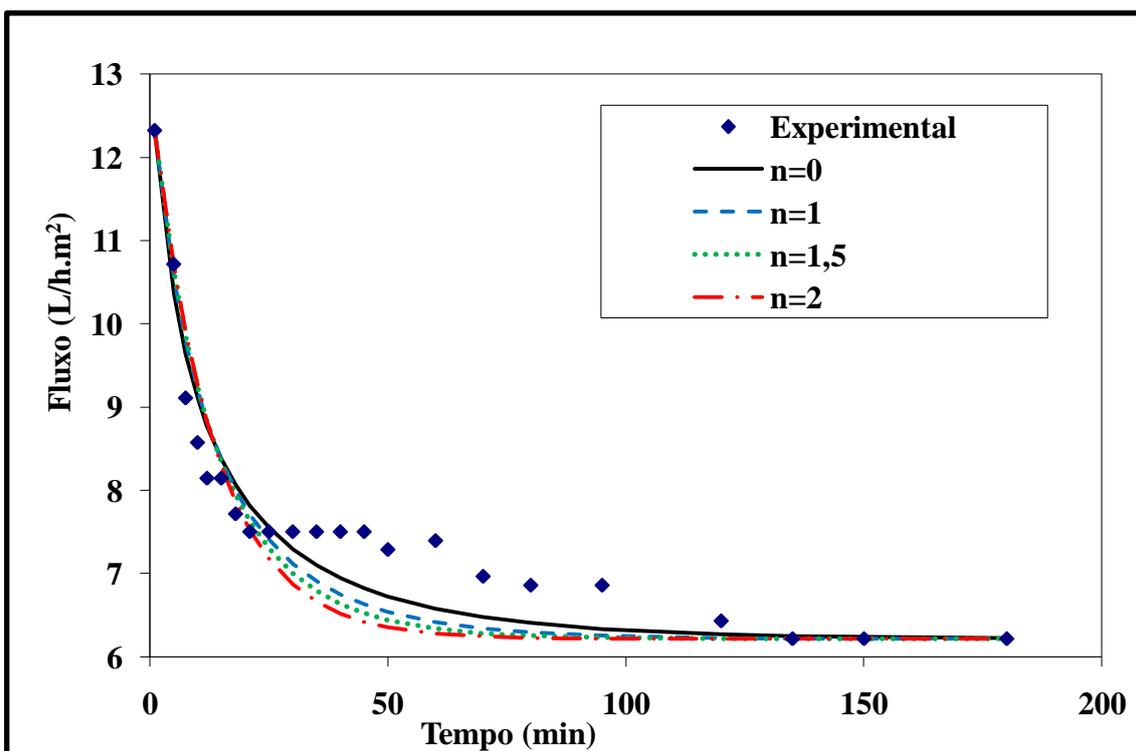


Figura 40 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco centrifugado a 4000 rpm (A5) ao modelo de FIELD et al. (1995).

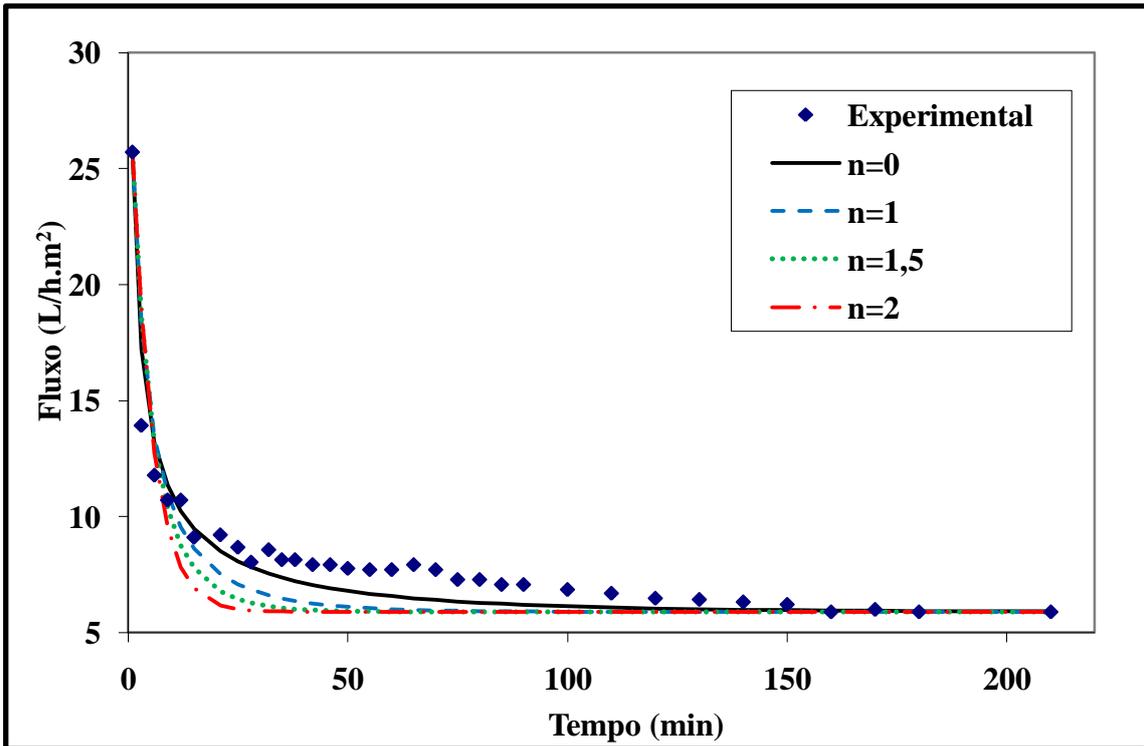


Figura 41 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco centrifugado a 4000 rpm e tratado enzimaticamente a (A6) o modelo de FIELD et al. (1995).

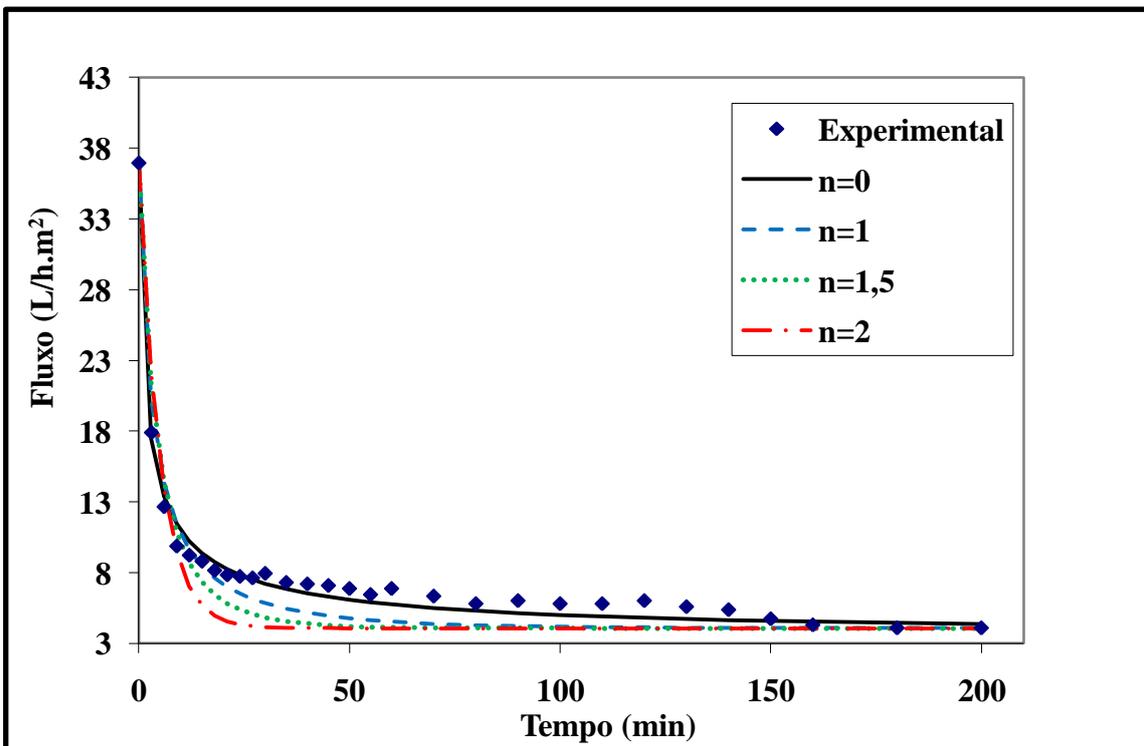


Figura 42 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 2 bar de suco centrifugado a 4000 rpm e tratado enzimaticamente (A6) ao modelo de FIELD et al. (1995).

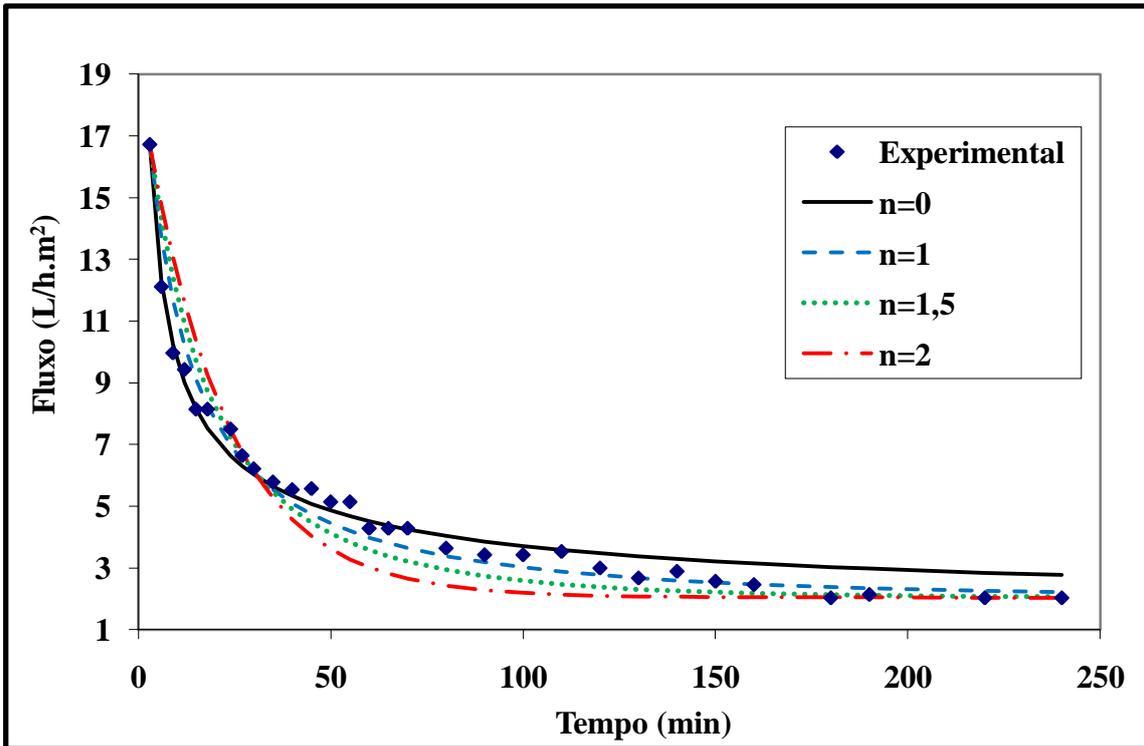


Figura 43 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 3 bar de suco centrifugado a 4000 rpm e tratado enzimaticamente (A6) ao modelo de FIELD et al. (1995).

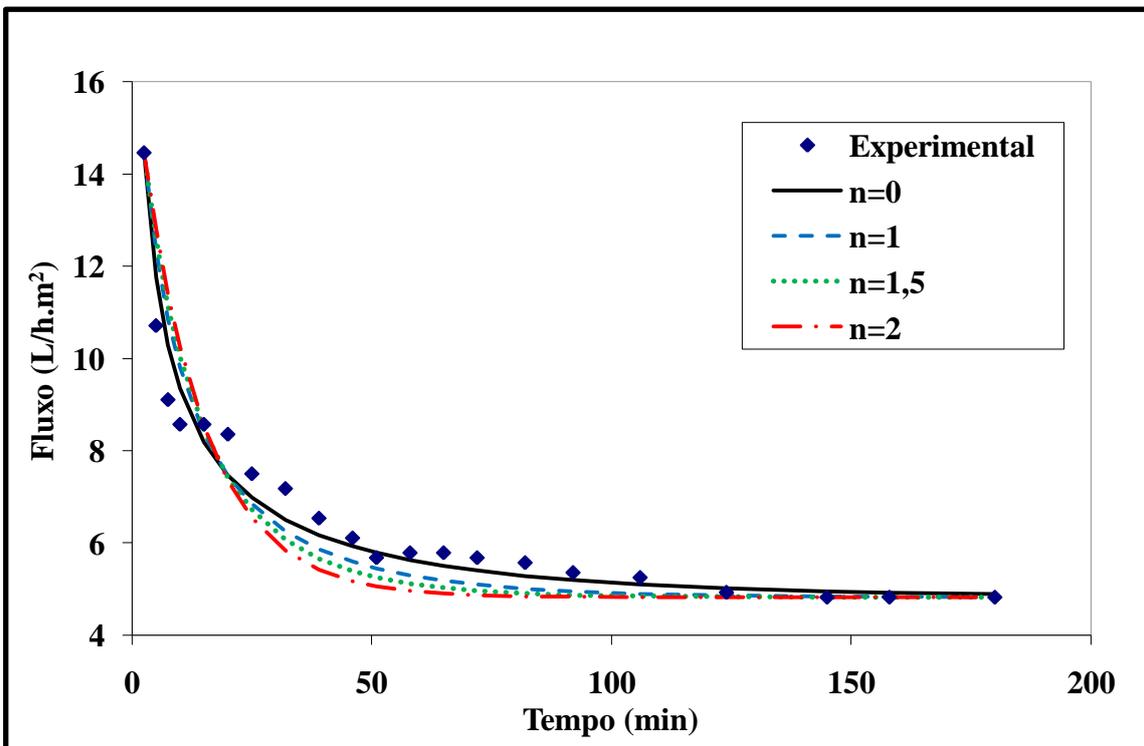


Figura 44 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco centrifugado a 12000 rpm (A3) ao modelo de FIELD et al. (1995).

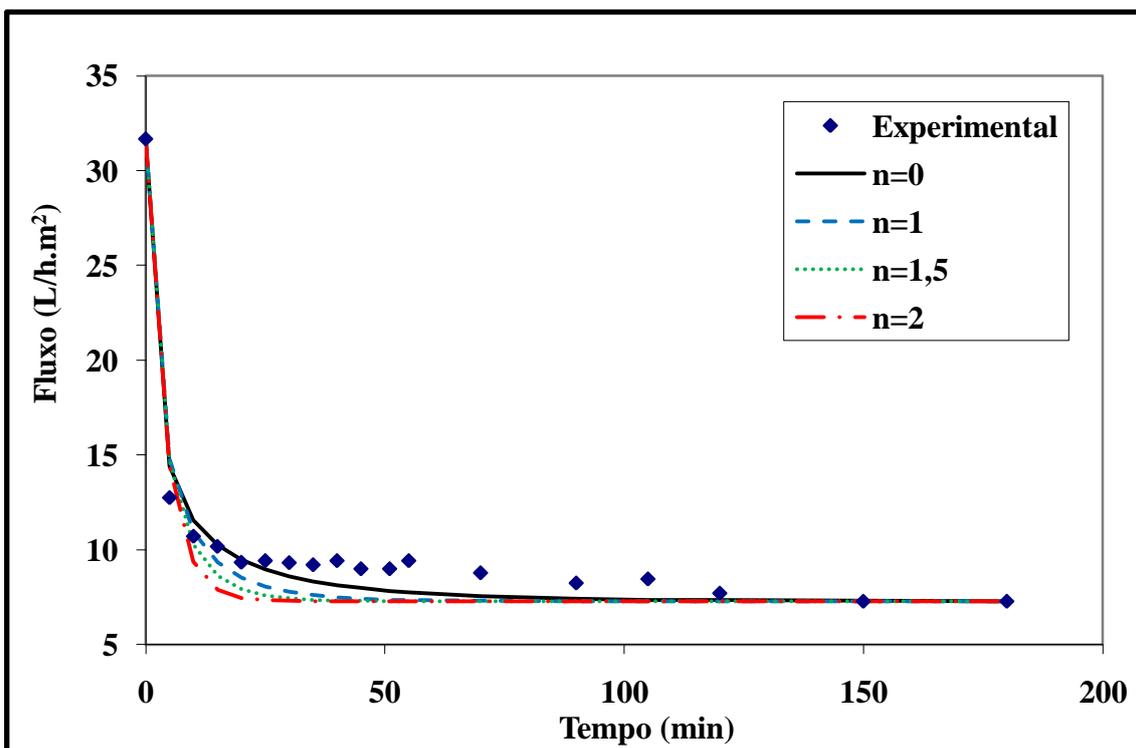


Figura 45 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco centrifugado a 12000 rpm e tratado enzimaticamente (A4) ao modelo de FIELD et al. (1995).

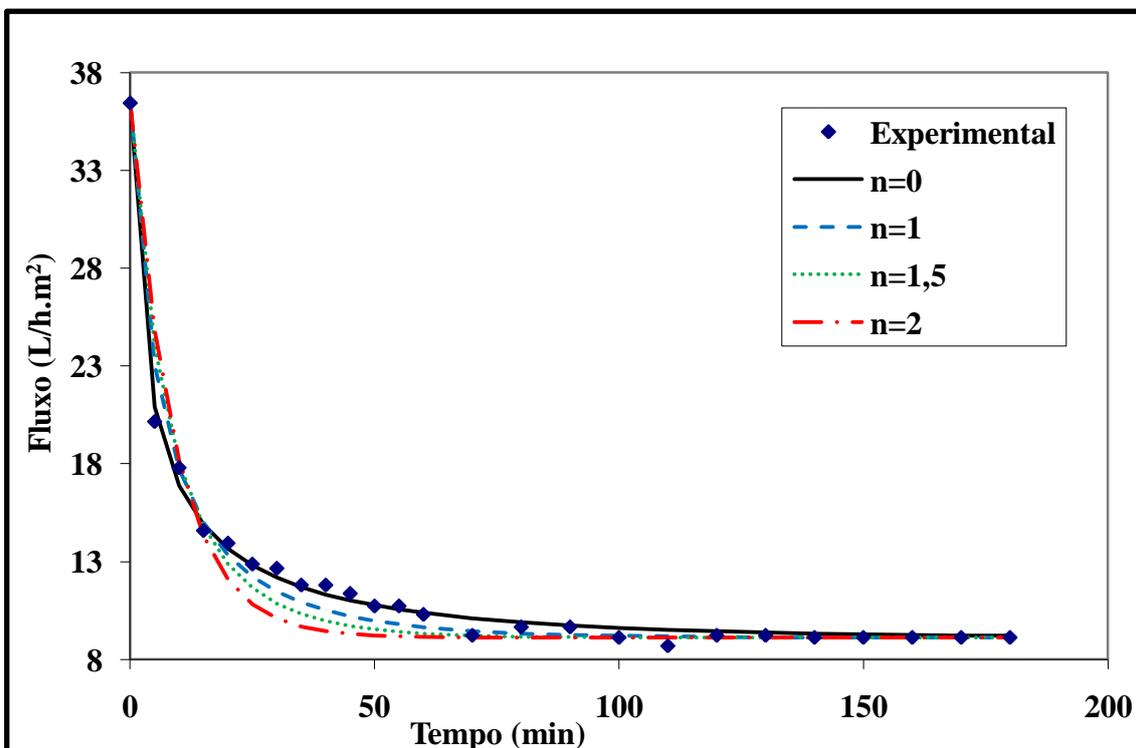


Figura 46 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 2 bar de suco centrifugado a 12000 rpm e tratado enzimaticamente (A4) ao modelo de FIELD et al. (1995).

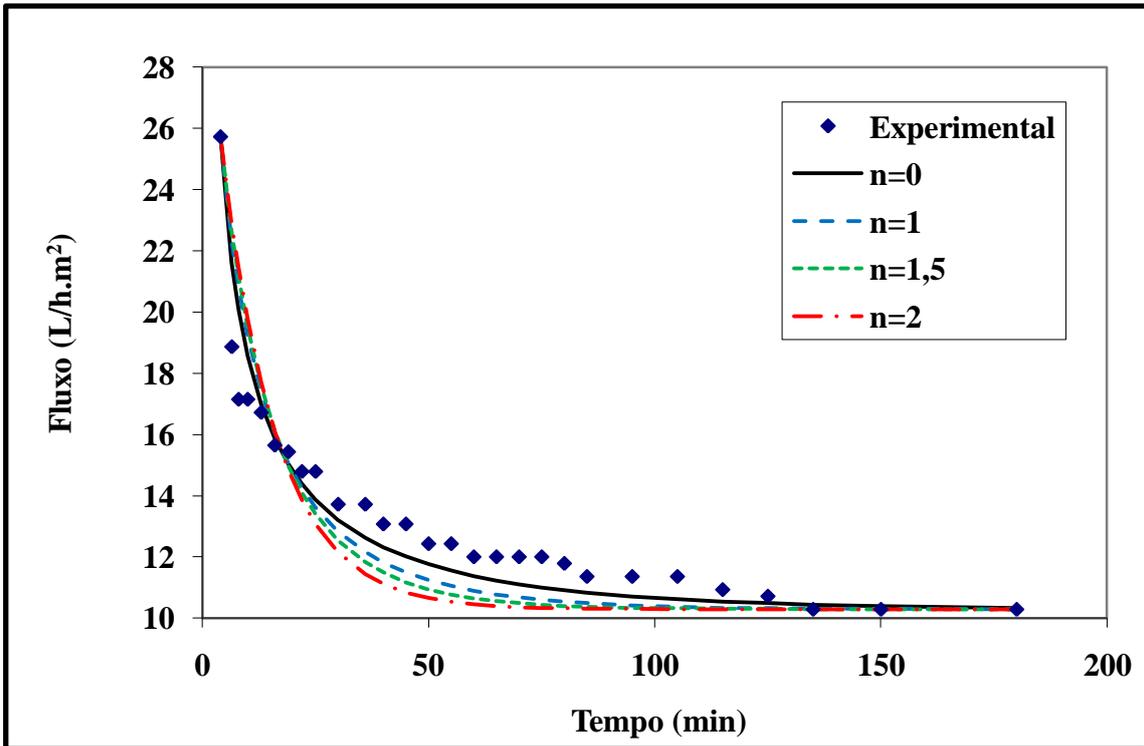


Figura 47 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 3 bar de suco centrifugado a 12000 rpm e tratado enzimaticamente (A4) ao modelo de FIELD et al. (1995).

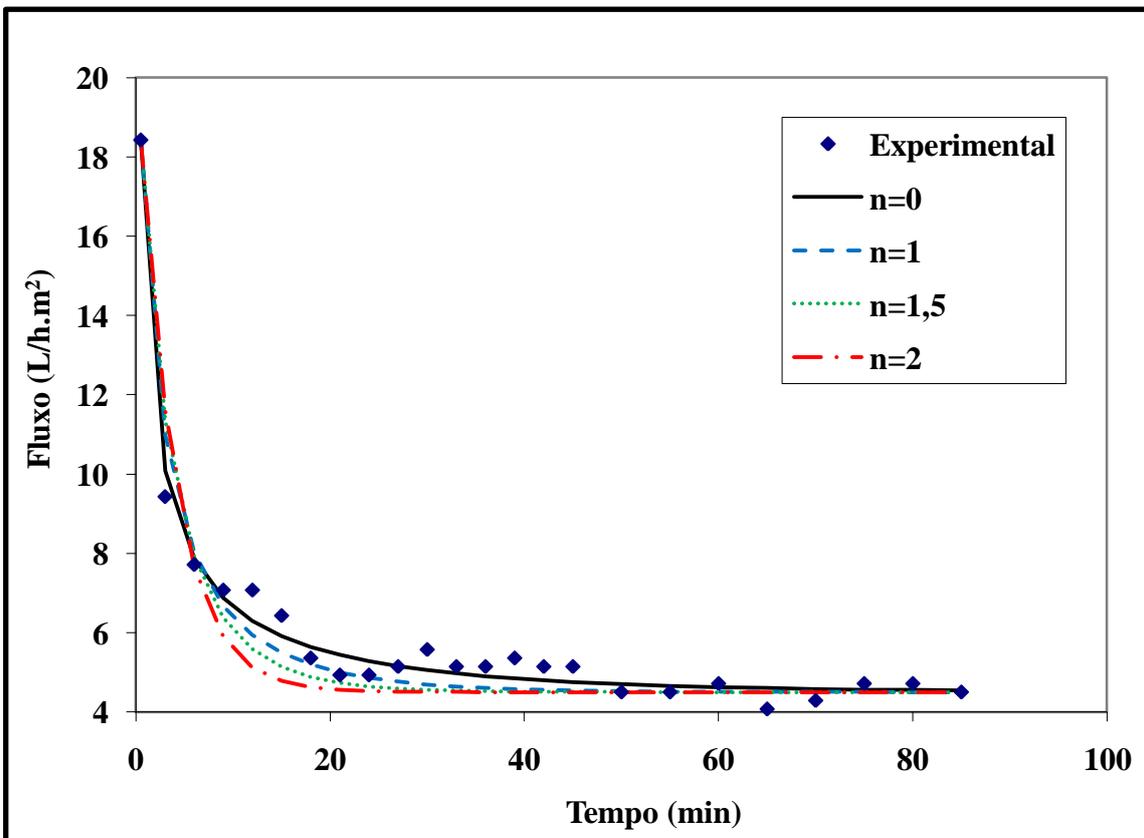


Figura 48 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco tratado enzimaticamente (A2) ao modelo de FIELD et al. (1995).

A Figura 49 mostra que todos os mecanismos de *fouling* descrevem satisfatoriamente os dados experimentais da filtração de suco de maracujá tratado previamente com centrifugação a 4000 rpm seguido de coagulação/floculação com quitosana. Contudo, conforme valores dos resíduos apresentado na Tabela 22, o melhor ajuste foi obtido na Equação 7 com $n = 1,5$ (bloqueio interno dos poros), enquanto que o pior ajuste foi para $n = 0$ (formação de torta). Este resultado comprova que o pré-tratamento com quitosana minimiza a formação de torta durante a filtração com suco de maracujá, justificando os maiores fluxos de permeado observados.

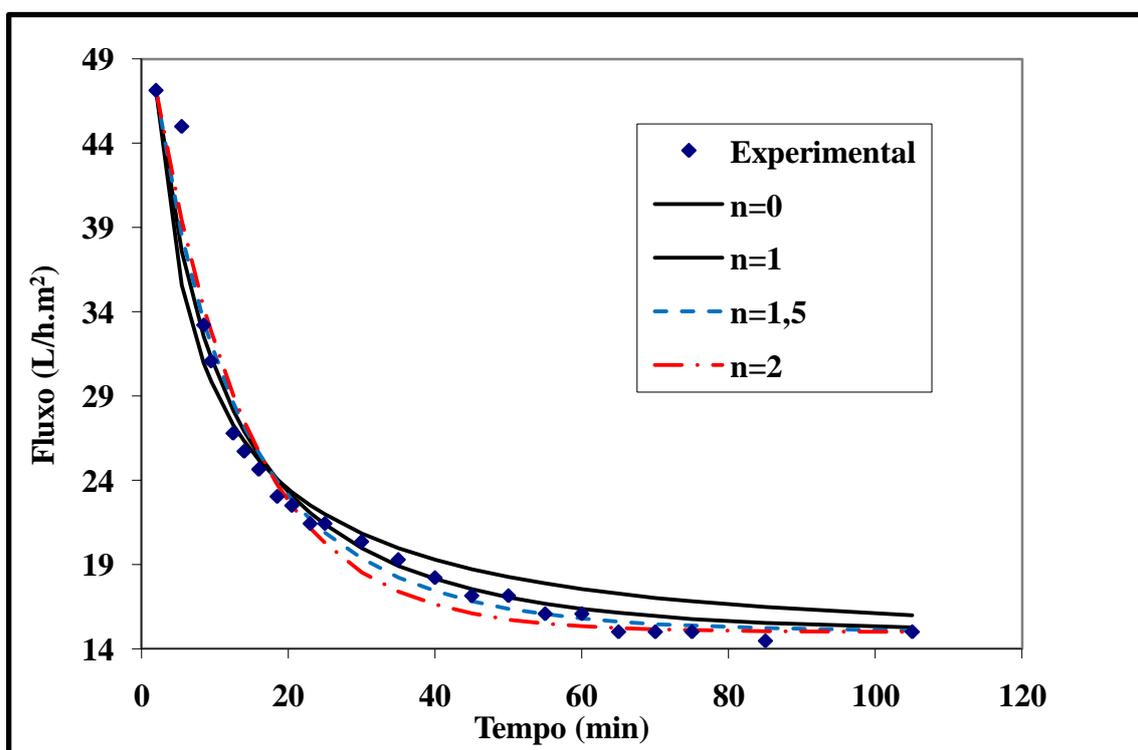


Figura 49 - Ajuste dos dados experimentais da filtração a 1 bar de suco tratado centrifugado a 4000 rpm e tratado com quitosana (A7) ao modelo de FIELD et al. (1995).

A Tabela 24 apresenta os principais mecanismos de *fouling* durante as filtrações efetuadas:

Tabela 24 - Principais mecanismos de formação de fouling durante as filtrações efetuadas

Amostras	Principal mecanismo de formação de fouling
Suco in natura	Bloqueio Total dos poros
	Bloqueio parcial dos poros
	Bloqueio interno dos poros
Centrifugadas e/ou tratadas enzimaticamente	Formação de torta
Tratada com quitosana	Bloqueio interno dos poros

Capítulo 5

5 Conclusões e sugestões

5.1 Conclusões

A partir dos ensaios realizados durante o decorrer deste trabalho foi possível concluir que:

5.1.1 Quanto aos pré-tratamentos:

a) Tratamento enzimático:

A enzima Pectinex 3XL foi o melhor complexo enzimático dentre os avaliados, sendo capaz de efetuar a maior redução de viscosidade do suco de maracujá nas condições avaliadas;

O tempo de reação enzimática não foi uma variável influente no processo de hidrólise enzimática, sendo possível adotar um padrão de 90 minutos, visando garantir a eficiência da reação;

Por meio da análise estatística conclui-se que as condições ótimas para a hidrólise enzimática do suco são: concentração enzimática de 1 mL/L e temperatura de 44 °C;

O tratamento enzimático foi capaz de reduzir a viscosidade do suco de maracujá em mais de 50%.

b) Tratamento com quitosana:

Amostras de suco *in natura* não apresentaram coagulação diante da adição direta de quitosana, sendo necessária uma prévia centrifugação para que houvesse clarificação;

Valores de pH próximos à neutralidade, concentração de quitosana de 300 ppm, TRL igual a 3 min e VRI igual a 20 rpm foram as condições mais apropriadas para clarificação.

c) Quanto ao efeito dos pré-tratamentos nas características do suco:

Nenhum dos pré-tratamentos alterou significativamente o teor de SST do suco.

O tratamento enzimático foi capaz de reduzir significativamente a viscosidade em todas as amostras, e também a turbidez, quando aplicado diretamente ao suco *in natura*;

As centrifugações a 12000 e 4000 rpm foram capazes de reduzir 84 e 73,5% de turbidez, 66 e 28% de cor e 92 e 91% de viscosidade respectivamente. O aumento da velocidade de centrifugação foi capaz de potencializar a redução de cor e turbidez, enquanto os valores de viscosidade e SST permaneceram inalterados;

O tratamento com quitosana apresentou como uma alternativa promissora para pré-tratamento, uma vez que atingiu os maiores valores de redução de cor e turbidez dentre todos os tratamentos, indicando ser eficiente na remoção de sólidos suspensos.

5.1.2 Quanto à reologia das amostras pré-tratadas e microfiltradas:

As amostras de suco de maracujá *in natura* apresentam comportamento pseudoplástico, enquanto as amostras pré-tratadas e permeadas apresentam comportamento newtoniano.

5.1.3 Quanto ao processo de microfiltração

a) Quanto ao efeito da pressão transmembrana durante a microfiltração:

Não foi evidenciado aumento do fluxo de permeado com o aumento da pressão transmembrana durante as filtrações. De fato, houve uma ligeira tendência à diminuição de fluxo de permeado com o aumento da pressão transmembrana, indicando que o aumento da pressão transmembrana contribui para a compactação da camada de gel formada na superfície da membrana.

b) Quanto ao efeito dos pré-tratamentos efetuados sobre o fluxo de permeado durante a microfiltração

Verificou-se que todos os pré-tratamentos testados apresentaram um efeito positivo no fluxo de permeado durante as microfiltrações. A amostra filtrada após tratamento com quitosana foi a que apresentou o maior fluxo de permeado, seguido da

amostra tratada com centrifugação a 12000 e tratamento enzimático. Isso confirma que o teor de sólidos suspensos é fator determinante durante a formação de *fouling* nas membranas, indicando que o mesmo é em grande parte causado pela formação da camada de gel.

c) Quanto às características do produto obtido na microfiltração

A microfiltração foi capaz de produzir um suco clarificado, límpido e isento de polpa. Não foi observada diferença entre as características físico-químicas dos sucos clarificados após os diversos tratamentos efetuados, exceto pelo teor de SST que se apresentou ligeiramente mais baixo na amostra filtrada com suco *in natura*.

Não foi observada variações nas características físico-químicas do suco permeado com o tempo de filtração.

As características físico-químicas do suco permeado estão próximas de valores encontrados em trabalhos sobre clarificação de suco de maracujá por microfiltração na literatura.

d) Quanto à análise matemática da ocorrência de *fouling*

O modelo proposto foi capaz de explicar de maneira coerente os principais mecanismos de formação de *fouling* nas filtrações efetuadas após cada pré-tratamento efetuado. Durante a filtração do suco *in natura*, todos os mecanismos de *fouling* puderam ser ajustados aos dados experimentais, com ligeira predominância do mecanismo de bloqueio total dos poros.

Relativamente às filtrações dos sucos centrifugados, com e sem adição de enzima e independentemente da pressão analisada, o mecanismo de *fouling* predominante é a formação de torta. O mesmo comportamento foi observado para filtração do suco tratado enzimaticamente sem nenhuma centrifugação prévia.

Na filtração de suco pré-clarificado com quitosana o mecanismo predominante foi o de bloqueio interno dos poros, enquanto que o pior ajuste foi para formação de torta. Este resultado comprova que o pré-tratamento com quitosana minimiza a formação de torta durante a filtração com suco de maracujá, justificando os maiores fluxos de permeado observados.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Efetuar um teste sensorial para análise da qualidade sensorial do suco permeado;
- Efetuar análises microbiológicas do suco permeado, visando se verificar a capacidade de esterilização do mesmo;
- Avaliar o uso de outros agentes clarificantes como pré-tratamento, como bentonita, gelatina e terra diatomácea;
- Avaliar a forma de pré-tratamento utilizando quitosana em outros sucos de fruta;;
- Avaliar a microfiltração do suco de maracujá utilizando membranas de diferentes geometrias, materiais e tipos de módulo;
- Avaliar outros processos de separação com membrana para a produção de suco concentrado, como osmose inversa e pervaporação;
- Avaliar o efeito da vazão de alimentação durante o processo de microfiltração;
- Avaliar outras características físico-químicas do suco de maracujá;
- Avaliar a utilização do produto obtido como matéria-prima no desenvolvimento de outras aplicações industriais.

Capítulo 6

6 Referências bibliográficas

ALIAA, A. R. N.; MAZLINA, M. K. S.; TAIP F. S.; ABDULLAH, A. G. L. Response Surface Optimization for Clarification of White Pitaya Juice Using a Commercial Enzyme. *J. Food Process. Eng.*, 2010;33:333-347

ARAGÃO, V. C. - *Concentração dos compostos bioativos da polpa de caju através da tecnologia de separação por membranas*. Dissertação de mestrado. UNICAMP. Campinas, SP. 2010

ARNOT, T.C.; FIELD, R.W.; KOLTUNIEWICZ, A.B. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions, Part II: Mechanisms and modelling of flux decline. *J. Membr. Sci.*, 2000;169:1-15

BARROS, S. T. D. *Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: Modelagem e simulação do fluxo de permeado e determinação dos mecanismos de fouling*. Tese de doutorado. UNICAMP. Campinas-SP. 2002

BARROS, S. T. D.; MENDES, E. S.; PERES, L. Influence of depectinization in the ultrafiltration of west india cherry (*Malpighia glabra L.*) and pineapple (*Ananas comosus (L) Meer*) juices. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 2004; 24(2):194-201

BHUMKAR, DR.; POKHARKAR, V. B. Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: A technical note. *Aaps Pharmscitech*, 2006;7(2):E50

BOROVNIK, C. P. B. *Fractionamento de Polpa de Açaí e Concentração de Antocianinas utilizando Membranas Poliméricas*. Dissertação de mestrado. UNICAMP, Campinas, SP. 2010

- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, T. S. *Statistics for Experimenters*, John Wiley & Sons, Inc, 1978
- BRUJIN, J.; VENEGAS, A.; BORQUEZ, R. Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality. *Desalination*, 2006; 39: 861-871
- CARNEIRO, L.C.; SÁ, I. S.; GOMES, F. S.; MATTA, V. M. CABRAL, L. M. C. Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. *Desalination*, 2002;148:93-98
- CARTWRIGHT, P. S., 1995, Useful application of membrane technologies in precision cleaning process. *Cleaning Operation*, Carolina do Norte: Carolina Department of Environmental and Natural Resources. Disponível em <<http://www.p2pays.org/ref/02/01016.pdf>>
- CASIMIR, D. J.; KEFFORD, J. F.; WHITFIELD, F. B. Technology and flavor chemistry of passion fruit juices and concentrates. *Adv. Food Res.*, 1981;27:243-295
- CEPLAC - Comissão Executiva de Planejamento da Lavoura Cacaueira. 2007. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/maracuja.htm>>. Acessado em 06 de abril de 2011
- CERVI, A. C. O gênero *Passiflora* L. no Brasil, após 1950. *Adumbrationes Ad Summae Editionem*, 2006; 16:1-5.
Disponível em: <http://bibdigital.rjb.csic.es/PDF/Adumb_16.pdf>
- CHATTERJEE, S., CHATTERJEE, S., CHATTERJEE, B. P., GUHA, A. K. Clarification of fruit juice with chitosan. *Process Biochem.*, 2004;39:2229-2232
- CHERYAN, M. *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998

- CHERYAN, M.; ALVAREZ, J.R. Food and beverage industry applications. In: Membrane Separations Technology. *Principles and Applications*, Edited by R. D. Noble and S.A. Stern, Elsevier Science B. V. 1995.
- CLAESSON, P. M.; NINHAM, B. W. pH-Dependent Interactions between Adsorbed Chitosan Layers. *Langmuir*, 1992;8:1406-1412
- DOMINGUES, R. C. C; FARIA JÚNIOR, S. B.; SILVA, R. B.; MADRONA, G. S.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Evaluation of enzymatic pretreatment of passion fruit juice. *Chem. Eng. Trans.*, 2011;24:517-522
- DOCÊ, R. C. *Clarificação por microfiltração em membrana tubular e fibra oca da polpa de maracujá pré-tratada*. Dissertação de mestrado. UEM. Maringá, 2008
- ECHAVARRIA, A.; PAGÁN, J; IBARZ, A. Effect of previous enzymatic recirculation treatment through a tubular ceramic membrane on ultrafiltration of model solution and apple juice. *J. Food Eng.*, 2011.102;334–339
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Comercialização do Maracujazeiro. *Maracujá em foco*, nº 29, 2006
- EMBRAPA - Processamento do suco de maracujá orgânico por microfiltração. Comunicado Técnico 74, 2004
- FANG, Z. X.; ZHANG, M.; TAO, G. J.; SUN, Y. F.; SUN, J. C. Chemical composition of clarified bayberry (*Myrica rubra Sieb. et Zucc.*) juice sediment. *J. Agr. Food Chem.*, 2006;54:7710-7716
- FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B.; Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Membr. Sci.*, 1995;100:259–272
- FLOREZ, L. M.; VAILLANT, F.; HOLLANDER, H.; ARIZA-NIETO, M. Passion fruit juice sacs: biochemical characterization and enzymatic treatment. *Trop. Sci.*, 2003;42:28-34

- FRANÇA NETA L. S. F. *Clarificação de bebidas fermentadas utilizando o processo de microfiltração*. Dissertação de mestrado. UFRJ. Rio de Janeiro – RJ. 2005
- GAN, Q. Beer clarification by cross–flow microfiltration – effect of surface hydrodynamics and reversed membrane morphology. *Chem. Eng. Process.*, 2001;40:413-419
- GIRARD, B.; FUKUMOTO, L.R. Membrane process of fruit juices and beverages: a review. *Crit. Ver. Food Sci. Nutr.*, 2000;40(2):91-157
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação por membranas*. Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ. Editora epapers, 2006
- HASHIMOTO, M.;YAMAMOTO, T.; KAWACHI, T.; KUWASHIMA, J.; KITAOKA, H. *Low molecular weight chitosans for the removal of nucleic acids and/or endotoxins from liquid samples on a small or large scale*. 1987. Patente nº 240348. 19931027
- HE Y.; JI Z.; LI S. Effective clarification of apple juice using membrane filtration without enzyme and pasteurization pretreatment. *Sep. Purif. Technol.*, 2007;57:366–373
- HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws – application to power–law non-Newtonian fluids. *Trans IChemE.*, 1982; 60:183-187
- IBGE – Instituto brasileiro de geografia e Estatística, 2009. Disponível em: <<http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/Default.aspx?op=1>>. Acesso em: 06 abril 2011
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 1985, *Normas analíticas. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*, v.1, 3ªed., São Paulo

- JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. *J. Memb. Sci.*, 1996;111:39-48
- KOROS, W.J.; MA, Y. H.; SHIMIZU, T. Terminology for membranes and membrane processes – IUPAC recommendations. *J. Memb. Sci.*, 1996;120:149–159
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.*, 2000;46:1–27
- LEE, W. C.; YUSOF, S.; HAMID, N. S. A.; BAHARIN, B. S. Optimizing conditions for enzymatic clarification of banana juice using response surface methodology (RSM). *J. Food Eng.*, 2006;73:55–63
- LIMA, E. C. C. B. *Utilização de quitosana no processo de clarificação do caldo de cana para fabricação de açúcar do tipo mascavo*. Dissertação de mestrado. UFV. Viçosa-MG, 2005
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa n 12 de 4 de setembro de 2003
- MARQUEZ, L. D. S. *Produção de açúcar invertido pelo uso de invertase imobilizada em resinas*. Dissertação de mestrado. UFU. Uberlândia-MG, 2007
- MARUDOVA, M.; MACDOUGALL, A. J.; RING, S. G. Pectin-chitosan interactions and gel formation. *Carbohydr Res.*, 2004;339:1933-1939
- MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C.; SILVA, F.C.; MORETTI, R.H. Rheological behavior of West Indian cherry pulp with and without enzymatic treatment. *Braz. J. Food Technol.*, 2000; 3:59-64
- MATTA, V. M.; MORETTI, R. H.; CABRAL, L. M. C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. *J. Food Eng.*, 2004;61, 477-482

- MONDAL S.; CASSANO A.; TASSELLI F.; DE S.A generalized model for clarification of fruit juice during ultrafiltration under total recycle and batch mode. *J. Memb. Sci.*, 2011 366 295–303
- MULDER, M.; *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, USA; 1996
- OSZMIANSKI, J; WOJDYLO, A. Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice. *Eur. Food Res. Technol.*, 2007;224:755-762
- OLIVEIRA, R. C. *Comparação entre centrifugação e microfiltração na clarificação de suco tropical de maracujá*. Dissertação de mestrado. UEM. Maringá-PR. 2008
- PAULA, B.; MORAES, I.V.M.; CASTILHO, C.C; GOMES; F.S; MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C. Melhoria na eficiência da clarificação de suco de maracujá pela combinação dos processos de microfiltração e enzimático. *CEPPA – Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, Curitiba, v.22, n.2, p. 311-324, 2004
- PEDROLI, D. B. *Caracterização Físico-Química de Pectinases Extracelulares Purificadas de Aspergillus giganteous*. Dissertação de mestrado. UNESP, Rio Claro, SP. 2008
- PRATO, A. M. *Clarificação da polpa de acerola utilizando processos de separação com membranas visando a recuperação da fração péctica*. UEM. Tese de Doutorado. Maringá - PR. 2007
- RAI, P; DE, S. Clarification of pectin-containing juice using ultrafiltration. *Curr. Sci.*, 2009;96:1361-1371
- RAI, P.; MAJUMDAR, G. C.; DAS GUPTA, S.; DE; S. Effect of various pretreatment methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice. *J. Food Eng.*, 2007;78:561–568

- RUNGSARDTHONG, V.; WONPUTTANAKUL, N.; KONGPIEN, N.; CHOTIWARANON, P. Application of fungal chitosan for clarification of apple juice. *Process Biochem.* 2006;41:589-593
- SANTIN, M. M. *Aplicação de tratamento enzimático combinado a microfiltração na clarificação de suco de pêssego*. Dissertação de Mestrado. URI Erechim - RS. 2004
- SEBRAE – Serviço brasileiro de apoio às micro e pequenas empresas. disponível em <http://www.sebrae.com.br/setor/fruticultura/o-setor/frutas-de-g-a-z/maracuja/integra_bia?ident_unico=1042> acessado em 06 de abril de 2011
- SHAHIDI, F; ARACHCHI, J. K. V; JEON, Y. J. Food applications of chitin and chitosans. *Trends Food Sci Tech.*, 1999;10:37-51
- SILVA, T. T.; MODESTA, R. C. D.; PENHA, E. M.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. Suco de Maracujá orgânico processado por microfiltração. *Pesq. Agropec.*, 2005. 40(4), 419-422
- SIPOLI, C. C. *Concentração de suco de maracujá por osmose inversa*. Dissertação de Mestrado. UEM. Maringá – PR. 2010
- SOTO-PERLATA, N. V; MULLER, H; KNORR, D. Effects of Chitosan Treatments on the Clarity and Color of Apple Juice. *J Food Sci.*, 1989;54:495-496
- TODA FRUTA, 2009. Disponível em <<http://www.todafruta.com.br>>. Acessado em 06 de abril de 2011
- UENOJO, M.; PASTORE, G. M; Pectinases: Aplicações industriais e perspectivas. *Quim. Nova.*, 2007;2:388-394
- USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice. *J. Memb. Sci.*, 2007;288:61–66

- VAILLANT, F.; MILLAN, P.; O'BRIEN, G.; DORNIER, M.; REYNES, M. Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction. *J. Food Eng.*, 1999;42:215-224
- VELA, M.C.V.; BLANCO, S.A.; GARCIA, J.L.; RODRIGUES, E.B. Prediction of flux decline in the ultrafiltration of macromolecules. *Desalination*, 2006;192, 323-329
- WANG, L.; SONG, L. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: experimental verification of fouling dynamics. *J. Memb. Sci.*, 1999;160:41-50
- WANKAT, P. C. *Separation Process Engineering*. Prentice Hall. 2006
- WEIR, S.; RAMSDEN, D.K.; HUGHES, J.; LETHOMAS, F. The flocculation of yeast with chitosan in complex fermentation media: the effect of biomass concentration and mode of flocculant addition. *Biotechnol. Tech.*, 1993;7(3):199-204
- WIBOWO, A.; VELAZQUEZ, G.; SAVANT, V.; TORRES, J. A. Effect of chitosan type on proteis and water recovery efficiency from surimi wash water treated with chitosan-alginate complexes. *Bioresource Technol.*, 2007;98(3):539-545.
- YAZDANSHENAS M., TABATABAEE-NEZHAD S. A. R., SOLTANIEH M., ROOSTAAZAD R.; KHOSHFETRAT, A. B. Contribution of fouling and gel polarization during ultrafiltration of raw apple juice at industrial scale. *Desalination.*, 2010(a);258:194–200
- YAZDANSHENAS, M.; TABATABAEE-NEZHAD, S. A. R.; SOLTANIEH, M.; ROOSTAAZAD, R.; FILLAUDEAU, L. Cross-flow microfiltration of rough non-alcoholic beer and diluted malt extract with tubular ceramic membranes: Investigation of fouling mechanisms. *J. Memb. Sci.*, 2010(b); 362:306–316
- YU, Z. R.; CHIANG, B. H. Passion fruit concentration by ultrafiltration and evaporation. *J Food Sci.*, 1986;51(6):1501-1505

Capítulo 7

7 Anexos

Anexo 1 – Algoritmo da implementação da análise canônica para o Planejamento Composto Central durante a otimização do tratamento enzimático com enzima Pectinex 3XL para redução de viscosidade do suco de maracujá.

```
clear
mode(-1)
clc

//Planejamento Composto Central
//Equação do modelo ajustado: parâmetros obtidos pelo STATISTICA 7.0

//y=48.5218+4.4632*X1+3.6407*X2-2.9991*X1^2-3.1092*X2^2+0.1250*x1*x2
// X1 - Temperatura
// X2 - Concentração Enzimática

//matriz dos termos de 2 ordem
B=[-2.9991,0.125/2;0.125/2,-3.1092]
invB=inv(B)

//matriz dos coeficientes lineares
b=[4.4632;3.6407]

//Ponto Estacionário
x0=-0.5*invB*b

//Autovalores - Indicam se x0 é ponto de máximo ou de mínimo
auto=spec(B)

disp('Os autovalores da matriz dos coeficientes de 2 ordem são')
disp('lambda=')
disp(auto)

disp('O ponto estacionário é:')
disp('x0=')
disp(x0)
```