



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



**EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DE
CUBIU (*Solanum sessiliflorum*), CAMU-CAMU (*Myciaria dubia*) e ARAÇÁ-ROXO
(*Psidium myrtoides*) UTILIZANDO FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS COM E
SEM PROMOTORES DE TURBULÊNCIA**

FRANZ BERBERT FERREIRA

**Uberlândia - MG
2020**



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



**EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DE
CUBIU (*Solanum sessiliflorum*), CAMU-CAMU (*Myciaria dubia*) e ARAÇÁ-ROXO
(*Psidium myrtoides*) UTILIZANDO FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS COM E
SEM PROMOTORES DE TURBULÊNCIA**

Franz Berbert Ferreira

Orientadoras:

Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis

Dra. Vicelma Luiz Cardoso

Tese submetida ao Programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

**Uberlândia - MG
Janeiro de 2020**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F383 2020	<p>Ferreira, Franz Berbert, 1973- EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DE CUBIU ("Solanum sessiliflorum"), CAMU-CAMU ("Myrciaria dubia") e ARAÇÁ-ROXO ("Psidium myrtoides") UTILIZANDO FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS COM E SEM PROMOTORES DE TURBULÊNCIA [recurso eletrônico] / Franz Berbert Ferreira. - 2020.</p> <p>Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis. Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.50 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-, (Orient.). II. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p>CDU: 66.0</p>
--------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 01/2020, PPGEQ				
Data:	22 de janeiro de 2020	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	12:50
Matrícula do Discente:	11613EQU002				
Nome do Discente:	Franz Berbert Ferreira				
Título do Trabalho:	Extração e purificação de compostos bioativos de Cubiu (<i>Solanum sessiliflorum</i>), Camu-camu (<i>Myciaria dubia</i>) e Araçá-roxo (<i>Psidium myrtoides</i>) utilizando filtração por membranas com e sem promotores de turbulência				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				

Reuniu-se na sala 1K228, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Rafael Bruno Vieira - DEQ/UFPR; Euclides Antônio Pereira Lima - UNIUBE/Uberlândia; Marta Fernanda Zotarelli - FEQUI/UFU; Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, coorientadora e Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 22/01/2020, às 12:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/01/2020, às 12:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo Martins Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/01/2020, às 12:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marta Fernanda Zotarelli, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/01/2020, às 12:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Euclides Antônio Pereira de Lima, Usuário Externo**, em 22/01/2020, às 12:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RAFAEL BRUNO VIEIRA, Usuário Externo**, em 22/01/2020, às 12:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1820587** e o código CRC **D9A9A054**.

AGRADECIMENTOS

A Deus;

a minha família;

a orientação e o carinho das professoras Miria Hespanhol Miranda Reis e Vicelma Luiz Cardoso e o apoio diário de todos os integrantes da FEQUI e do laboratório NUCBIO;

ao professor Luiz Gustavo Martins Vieira e ao colega Grégori Ullmann pelo aporte na área de fluidodinâmica computacional;

a UFAM e todos meus colegas de trabalho que ficaram em Manaus torcendo e acompanhando minha trajetória;

especiais ao grupo de membraneiros, sempre dispostos a ajudar e trocar conhecimentos

e aos órgãos fomentadores CAPES, CNPq e FAPEMIG.

À minha mãe Margarida
(*in memoriam*)
DEDICO

Sumário

1	INTRODUÇÃO:	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	Objetivo Geral	5
2.2	Objetivos Específicos	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	Perspectivas na produção de alimentos funcionais	6
3.2	Extração de Compostos Bioativos	7
3.2.1	Seleção da matriz vegetal	9
3.2.2	Seleção do solvente	10
3.2.3	Fatores de ajuste externo	10
3.2.4	Técnicas de extração	11
3.3	Processo de Separação com Membrana (PSM)	14
3.3.1	Definições básicas	15
3.3.2	Tipos e classificações das membranas	17
3.3.3	Incrustações	20
3.4	Melhorias no Processo de Separação por Membranas	23
3.4.1	Ultrassom	23
3.4.2	Adição de coagulantes naturais	23
3.4.3	Melhoria na hidrodinâmica	24
3.5	Processamento de Sucos de Frutas	25
3.5.1	Processo Convencional de processamento de sucos de frutos	25
3.5.2	PSM para o processamento de suco de frutas	28
3.6	Considerações finais	30
4	MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1	Matérias-primas e reagentes	31
4.2	Características biométricas dos frutos e sementes do araçá-roxo	31
4.3	Preparo dos extratos aquosos	32
4.4	Cinética de extração	33
4.5	Planejamento Composto Central (PCC)	33
4.6	Pré-tratamento - Centrifugação	33
4.7	Filtração por membranas do extrato aquoso de araçá-roxo	34
4.7.1	Compactação da membrana	34

4.7.2	Filtração em configuração perpendicular	34
4.7.3	Filtração em configuração tangencial.....	36
4.7.4	Características das membranas utilizadas.....	38
4.8	Condições de operação para as filtrações do extrato de araçá-roxo	39
4.9	Análise da utilização dos Promotores de turbulência	40
4.10	Fluidodinâmica computacional.....	42
4.10.1	Geometria e condições de contorno.....	42
4.10.2	Abordagem utilizada na fluidodinâmica computacional	43
4.11	Ajuste matemático do decaimento de fluxo.....	45
4.12	Análises físico-químicas	45
4.12.1	Atividade antioxidante (% Inibição do DPPH)	45
4.12.2	Teor de Compostos Fenólicos (TCF)	46
4.12.3	Flavonóides (FT)	46
4.12.4	Capacidade antioxidante (FRAP):.....	47
4.12.5	Determinação da massa seca	47
4.12.6	Determinação da turbidez e cor	47
4.12.7	Análises cromatográficas.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Teor de Compostos Fenólicos (TCF) nos frutos de cubiu	49
5.2	Teor de Compostos Fenólicos (TCF) dos frutos de camu-camu	51
5.2.1	Avaliação da extração aquosa do Camu-Camu via Planejamento Composto Central (PCC).....	52
5.3	Teor de Compostos Fenólicos (TCF) dos frutos de araçá-roxo.....	54
5.3.1	Avaliação da extração aquosa do Araçá-roxo via Planejamento Composto Central (PCC)	55
5.4	Discussão geral dos TCF dos frutos de cubiu, camu-camu e araçá-roxo	57
5.5	Cinética da extração dos bioativos do araçá-roxo em função da temperatura e tempo	59
5.5.1	Flavonóides Totais (FT)	59
5.5.2	Percentual de Inibição (DPPH).....	60
5.5.3	Potencial Antioxidante (FRAP).....	61
5.6	Características físicas do extrato de araçá-roxo (<i>Psidium myrtoides</i>)	62
5.7	Resultados das análises cromatográficas do extrato aquoso de araçá-roxo	64
5.8	Características Biometrias do Araçá-Roxo (<i>Psidium myrtoides</i>)	68

5.9	Filtrações do extrato de araçá-roxo em diferentes condições	69
5.9.1	Processo 1: Filtração perpendicular com membrana de 0,22 μm	69
5.9.2	Processo 2: Filtração perpendicular com membrana de 0,05 μm	73
5.9.3	Processo 3: Filtração tangencial com membrana do tipo fibra oca	76
5.9.4	Processo 4: Filtração tangencial com membrana 10 kDa.....	79
5.10	Avaliação dos Promotores de Turbulência via Fluidodinâmica Computacional 84	
5.10.1	Filtração por membrana - Processo 4A	85
5.10.2	Filtração por membrana - Processo 4B.....	88
5.10.3	Comparativo das filtrações nos processos 4; 4A e 4B.....	90
5.10.4	Comparativo das filtrações nos processos 4; 4A e 4B utilizando a fluidodinâmica computacional	91
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
6.1	Conclusões	94
6.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	95
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Numero de publicações relacionadas ao tema de extração aquosa de compostos bioativos com aplicação em bebidas ao longo das ultimas duas décadas.	8
Figura 3.2. Ilustração esquemática do processo de extração em uma matriz com a ação de agente externo para a solubilização de bioativos de interesse.	9
Figura 3.3. Ilustração esquemática das filtrações do tipo perpendicular (“dead-end”) e tangencial (“cross-flow”).	16
Figura 3.4. Classificação das membranas sintéticas em relação à morfologia, material de fabricação e geometria.	17
Figura 3.5. Ilustração do processo de polarização que ocorre sobre a membrana durante a filtração tangencial.	20
Figura 3.6. Mecanismos de incrustação na membrana (1) Bloqueio completo dos poros (2) bloqueio parcial dos poros (3) bloqueio interno dos poros (4) formação de torta.	22
Figura 3.7. Resultado visual do processo de centrifugação aplicado ao suco de araçá-roxo.	27
Figura 4.1: Ilustração esquemática do modulo de filtração utilizando o processo em perpendicular.	34
Figura 4.2. Módulo de permeação utilizado no PSM em configuração perpendicular. .	35
Figura 4.3: Ilustração esquemática do modulo de filtração utilizando no PSM no processo tangencial.	36
Figura 4.4: Foto do módulo de filtração utilizado com as membranas planas em configuração tangencial.	37
Figura 4.5. Foto do módulo de filtração em acrílico para membranas do tipo fibra oca.	37
Figura 4.6. Detalhamento da fixação da membrana do tipo fibra oca ao modulo de permeação.	38
Figura 4.7. Morfologia da membrana cerâmica a base de alumina e dolomita do tipo fibra oca utilizada neste trabalho.	39
Figura 4.8. Detalhamento dos promotores de turbulência utilizados no módulo planar.	40
Figura 4.9. Ilustração do detalhamento das dimensões do promotor de turbulência planar.	41
Figura 4.10. Anel de vedação utilizado na filtração do Processo 3.	42
Figura 4.11. Ilustração da grade computacional gerada para o sistema convencional e com os promotores de turbulência utilizados no modulo planar.	42

Figura 4.12. Detalhamento da grade computacional na superfície de contato com a membrana	43
Figura 5.1: Cinética de extração aquosa do teor de compostos fenólicos (TCF) do fruto de cubiu em função do tempo e temperatura.	49
Figura 5.2: Cinética de extração aquosa do teor de compostos fenólicos (TCF) do fruto de camu-camu em função do tempo e temperatura.	51
Figura 5.3: Gráfico de Pareto para os efeitos estimados do PCC da extração aquosa do camu-camu.....	53
Figura 5.4: Curva de nível do PCC da extração aquosa do camu-camu.	53
Figura 5.5: Cinética de extração aquosa dos Compostos Fenólicos expresso em TCF do fruto de araçá-roxo em função do tempo e da temperatura.	54
Figura 5.6: Gráfico de Pareto para os efeitos estimados na extração aquosa do araçá-roxo.....	56
Figura 5.7: Curva de nível do PCC da extração aquosa do araçá-roxo.	57
Figura 5.8: Cinética de extração aquosa dos flavonóides do fruto araçá-roxo em função do tempo e da temperatura.....	59
Figura 5.9: Cinética de extração aquosa da Capacidade antioxidante (% de Inibição do DPPH) em função do tempo e temperatura.	61
Figura 5.10: Cinética de extração aquosa do Potencial Antioxidante (FRAP) do fruto araçá-roxo em função do tempo e temperatura.	62
Figura 5.11. Gráfico de permeabilidade de água ultrapura através da membrana 0,22 μm	69
Figura 5.12: Dados de fluxo durante a clarificação do extrato de araçá-roxo utilizando membrana 0,22 μm com pressão de 100 kPa com configuração perpendicular e modelamento matemático proposto por Hermia (1982).....	70
Figura 5.13. Gráfico de permeabilidade da membrana 0,05 μm com água ultra pura. ...	73
Figura 5.14: Dados de fluxo durante a filtração do extrato de araçá-roxo com membrana 0,05 μm na pressão de 100 kPa com configuração perpendicular e os ajustes propostos por Hermia (1982).	74
Figura 5.15. Permeabilidade da membrana do tipo fibra oca com água ultrapura	76
Figura 5.16: Filtração do extrato aquoso de araçá-roxo com membrana do tipo fibra oca e pressão de 200 kPa com os modelos de ajustes propostos Field <i>et al.</i> (1995).....	77
Figura 5.17: Resultado visual da filtração tangencial utilizando membrana do tipo tubo oco.	79

Figura 5.18. Permeabilidade da membrana de 10 kDa com água ultrapura.	80
Figura 5.19. Filtração do extrato aquoso de araçá-roxo com membrana 10 kDa com pressão de 500 kPa e com os modelos de ajustes propostos por Field <i>et al.</i> (1995).	81
Figura 5.20: Aspecto visual da membrana de 10 kDa após a filtração tangencial pressão de 500 kPa.	82
Figura 5.21: Resultado visual da filtração tangencial utilizando membrana de 10 kDa na pressão de 500 kPa. Da esquerda para direita: (a) extrato bruto do araçá-roxo; (b) extrato centrifugado, (c) extrato permeado e (d) extrato concentrado.	82
Figura 5.22: Filtração do extrato aquoso de araçá-roxo com membrana 10 kDa com pressão de 500 kPa utilizando o Promotor A e com os modelos de ajustes propostos por Field <i>et al.</i> (1995).	86
Figura 5.23: Aspecto da membrana de 10 kDa após a filtração tangencial com o Promotor A e pressão de 500 kPa.	87
Figura 5.24: Filtração do extrato aquoso de araçá-roxo com membrana 10 kDa com pressão de 500 kPa utilizando o Promotor B e com os modelos de ajustes propostos por Field <i>et al.</i> (1995).	88
Figura 5.25: Aspecto da membrana de 10 kDa após a filtração tangencial e pressão de 500 kPa com a utilização do promotor de turbulência B.	89
Figura 5.26. Comparativo entre o fluxo de permeado ao longo do tempo para a filtração dos Processos 4, 4A e 4B	90
Figura 5.27. Contornos de velocidade gerados pela fluidodinâmica computacional	92
Figura 5.28. Contornos da tensão de cisalhamento e as respectivas fotografias das membranas após o processo de filtração 4, 4A e 4B.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação dos principais processos de separação por membranas.....	19
Tabela 4.1: Reagentes utilizados nas análises e seus fornecedores.....	31
Tabela 4.2. Características das membranas comerciais hidrofílicas utilizadas na filtração do extrato aquoso de araçá-roxo.....	39
Tabela 4.3. Principais características da membrana cerâmica a base de alumina e dolomita do tipo fibra oca utilizada neste trabalho.....	39
Tabela 4.4. Condições de operação utilizadas para a filtração do extrato de araçá-roxo.	40
Tabela 4.5 Resumo das propriedades e informações utilizadas na fluidodinâmica computacional avaliando os processos 4, 4A e 4B.....	44
Tabela 5.1: Dados de Temperatura e Tempo utilizados e suas respostas (TFC) no Planejamento Composto Central (PCC) para avaliação da extração aquosa do camu-camu.	52
Tabela 5.2: Dados de Temperatura e Tempo utilizados e suas respostas (TCF) no Planejamento Composto Central (PCC) para avaliação da extração aquosa do araçá-roxo.....	55
Tabela 5.3: Propriedades do extrato aquoso de araçá-roxo obtido na concentração mássica de 15:85 e temperatura de 80°C durante 40 min.....	63
Tabela 5.4: Curva padrão dos padrões compostos analisados via cromatografia	64
Tabela 5.5: Resultados da análise cromatográfica do extrato de araçá-roxo.....	65
Tabela 5.6: Comparativo das análises cromatográficas do extrato e do permeado (membrana de 10 kDa) de araçá-roxo	67
Tabela 5.7. Características biométricas dos frutos e sementes do araçá-roxo.....	68
Tabela 5.8. Coeficientes de determinação do ajuste matemático proposto por Hermia (1982) para a filtração perpendicular do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 0,22 µm e pressão de 100 kPa.....	71
Tabela 5.9: Propriedades do permeado e do extrato inicial na filtração tipo perpendicular do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 0,22 µm com pressão de 100 kPa	72
Tabela 5.10: Coeficientes de determinação dos modelos propostos por Hermia (1982) para a filtração perpendicular do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 0,05 µm na pressão de 100 kPa.	74

Tabela 5.11: Variação das propriedades do permeado em relação ao extrato inicial para a filtração perpendicular do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 0,05 µm com pressão de 100 kPa.	75
Tabela 5.12: Coeficientes de determinação do ajuste dos modelos propostos por Field <i>et al.</i> (1995) para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana do tipo tubo oco e pressão de 200 kA.....	78
Tabela 5.13: Variação das propriedades do permeado em relação ao extrato inicial para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana do tipo fibra oca e pressão de 200 kPa	78
Tabela 5.14: Parâmetros de ajuste dos modelos propostos por Field <i>et al.</i> (1995) para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 10 kDa e pressão de 500 kPa	81
Tabela 5.15: Variação das propriedades do permeado em relação ao extrato inicial para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 10 kDa com pressão de 500 kPa	83
Tabela 5.16: Variação das propriedades do permeado em relação ao extrato inicial para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 10 kDa com pressão de 500 kPa	83
Tabela 5.17: Balanço de massa das propriedades avaliadas.....	84
Tabela 5.18: Coeficientes de determinação do ajuste dos modelos propostos por Field <i>et al.</i> (1995) para a filtração tangencial com o Promotor A do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 10 kDa e pressão de 500 kPa	86
Tabela 5.19: Coeficientes de determinação do ajuste dos modelos propostos por Field <i>et al.</i> (1995) para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando o Promotor B e membrana de 10 kDa e pressão de 500 kA.....	89
Tabela 5.20. Comparativo dos resíduos do ajuste matemático proposto por Field <i>et al.</i> (1995) dos Processos 4, 4A e 4B.....	91

RESUMO

O Brasil é o terceiro país em produção de frutas frescas no mundo; entretanto, o mercado de frutas exóticas, pouco conhecidas pelos consumidores, gera produtos mais rentáveis e atuam no crescimento e diversificação econômica trazendo alternativas para atender a necessidade de produtos mais saudáveis. O cubiu (*Solanum sessiliflorum*), o camu-camu (*Myciaria dubia*) e o araçá-roxo (*Psidium myrtoides*), com suas variações de espécies, são bons exemplos de frutas exóticas. O araçá-roxo e o camu-camu, assim como a uvaia (*Eugenia uvalha*) e a jaboticaba (*Plinia cauliflora*), pertencem à família “Mirtaceae”, que é conhecida por sua quantidade significativa de compostos bioativos. Já o cubiu pertence a família “Solanaceae” que inclui espécies com grande valor econômico, como a batata (*Solanum tuberosum*), o tomate (*Solanum lycopersicum*) e o tabaco (*Nicotiana tabacum*). Muitas técnicas têm sido exploradas para a extração de bioativos e a extração exclusivamente aquosa uma alternativa viável para a eliminação de solventes orgânicos durante o processamento. Após a etapa de extração dos bioativos é necessário realizar a fase de polimento do extrato, garantindo a manutenção dos compostos de interesse, maior tempo de prateleira e facilidade no transporte. A melhoria das características do extrato aquoso pode ser realizada pelo Processo de Separação por Membranas (PSM). Assim, neste trabalho, foi realizada uma avaliação da extração dos compostos bioativos presentes nos frutos de cubiu, camu-camu e araçá-roxo e, em sequência, foi utilizado o PSM para melhorar as características do extrato aquoso do araçá-roxo. Dos frutos avaliados, o que possui maior Teor de Compostos Fenólicos (TCF) foi o camu-camu com um valor de 732 mg EAG/100 g ff (mili gramas de Equivalente em Ácido Gálico em 100 gramas de fruto fresco) que é bem superior ao encontrado no cubiu 132 mg EAG/100 g ff e 12% maior ao encontrado no araçá-roxo 548 mg EAG/100 g ff. Avaliando as curvas de cinética da extração aquosa do araçá-roxo, observou-se um incremento médio de 25% nos compostos bioativos avaliados com a utilização da extração a 80°C por 45 min, quando comparado ao extrato inicial, atingindo os valores máximos de 291,7 mg Rutina/100 g f.f., 44,37% e 21,1 mg Sulfato ferroso/g f.f nos flavonóides, capacidade antioxidante (% DPPH) e atividade antioxidante (FRAP), respectivamente. Análises cromatográficas do extrato aquoso de araçá-roxo indicam um teor significativo de ácido gálico (132,01 µg/g ff), epicatequina (127,03 µg/g ff), epigallocatequina (EGC) (60,45 µg/g ff), kaempferol (27,69 µg/g ff) catequina (19,16 µg/g ff) e quercitina (16,13,69 µg/g ff) nos frutos. Para a redução da turbidez e dos sólidos em suspensão do extrato aquoso de araçá-roxo foi utilizada a etapa de clarificação do extrato onde foram utilizadas membranas de microfiltração comercial de 0,22 µm e 0,05 µm. Os resultados foram ainda comparados com a clarificação utilizando membrana cerâmica do tipo fibra oca produzidas no laboratório de membranas da FEQUI/UFU, onde constatou-se que não ocorreu redução significativa dos bioativos em solução. Já quando se utilizou membrana comercial de 0,05 µm ocorreu uma redução significativa do teor de bioativos no extrato clarificado. A filtração do extrato aquoso do araçá-roxo utilizando uma membrana comercial de 10 kDa e uma pressão de 500 kPa foi realizada com objetivo de concentrar o extrato e o extrato concentrado apresentou valores de 315,87 mg Rutina/100 g f.f.; 590,11 mg EAG/100 g f.f, 36,41% e 28,77 mg Sulfato ferroso/g f.f nos flavonóides, teor de compostos fenólicos, capacidade antioxidante (%DPPH) e atividade antioxidante (FRAP), respectivamente. Com a finalidade de aumentar o fluxo de permeado pela membrana, foram acoplados promotores de turbulência no módulo da célula de permeação, os quais promoveram um aumento de 78,2% no fluxo de permeado no processo de concentração do extrato de araçá-roxo com a membrana de 10 kDa. Para uma melhor avaliação do efeito dos promotores de turbulência no fluxo pela membrana, fez-se uma análise com fluidodinâmica computacional. As imagens geradas na fluidodinâmica computacional foram similares ao tipo de incrustação ocorrido durante a filtração do extrato de araçá-roxo. Por fim, tem-se que o processo de filtração por membranas é uma alternativa promissora para melhorar as características do extrato de araçá-roxo.

Palavras chave: araçá-roxo; extração aquosa; processo de separação por membranas; promotores de turbulência.

ABSTRACT

Brazil is the third fresh fruit producing country in the world; However, the exotic fruit market, little known by consumers, generates more profitable products and acts on economic growth and diversification, bringing alternatives to meet the need for healthier products. Cubiu (*Solanum sessiliflorum*), Camu-camu (*Myciaria dubia*), and Purple guava (*Psidium myrtilloides*), with their species variations, are good examples of exotic fruits. Purple guava and camu-camu, as well as uvaia (*Eugenia uvalha*) and jaboticaba (*Plinia cauliflora*), belong to the family "Mirtaceae", which is known for its significant amount of bioactive compounds. Already cubiu belongs to the family "Solanaceae" which includes species with great economic value, such as potatoes (*Solanum tuberosum*), tomatoes (*Solanum lycopersicum*) and tobacco (*Nicotiana tabacum*). Many techniques have been explored for bioactive extraction, having advantages and disadvantages, being exclusively aqueous extraction a viable alternative for the elimination of organic solvents during processing. After the bioactive extraction stage it is necessary to carry out the extract polishing phase, ensuring the maintenance of the compounds of interest, longer shelf life and ease of transport. Improvement of aqueous extract characteristics can be accomplished by the Membrane Separation Process (MSP). Thus, in this work, an evaluation of the extraction of bioactive compounds present in the fruits of cubiu, camu-camu and purple guava was performed and, afterwards, the MSP was used to improve the characteristics of the aqueous extract of purple guava. Of the fruits evaluated, the one with the highest Phenolic Compound Content (TCF) was camu-camu with a value of 732 mg EAG / 100 g ff (milli grams of Gallic Acid Equivalent in 100 grams of fresh fruit), which is much higher. that found in cubiu 132 mg EAG / 100 g ff and 12% higher than that found in the purple guava 548 mg EAG / 100 g ff. Evaluating the kinetics curves of the aquatic extraction of purple guava, there was an average increase of 25% in the bioactive compounds evaluated using the extraction at 80°C for 40 min, when compared to the initial extract, reaching the maximum values of 291, 7 mg Rutin / 100 g ff, 44.37% and 21.1 mg Ferrous sulphate / g ff in flavonoids, antioxidant capacity (% DPPH) and antioxidant activity (FRAP), respectively. Chromatographic analyzes of aqueous purple guava extract indicate significant content of gallic acid (132.01 µg / g ff), epicatechin (127.03 µg / g ff), EGC Epigallocatechin (60.45 µg / g ff), kaempferol (27.69 µg / g ff) catechin (19.16 µg / g ff) and quercetin (16.13.69 µg / g ff) in fruits. To improve the characteristics of the aqueous extract of purple guava, the clarification step of the extract was used, using commercial microfiltration membranes of 0.22 µm and 0.05 µm. The results were also compared with the clarification using hollow fiber ceramic membrane produced in the laboratory of membranes of FEQ / UFU, where it was found that there is no significant reduction of bioactive in solution. When using a commercial membrane of 0.05 µm, there was a significant reduction in bioactive content in the clarified extract. Filtration of the aqueous extract of the purple guava using a commercial 10 kDa membrane and a pressure of 500 kPa was performed to concentrate the extract and the concentrated extract had values of 315.87 mg Rutin / 100 g f.f. 590.11 mg EAG / 100 g f.f, 36.41% and 28.77 mg Ferrous sulphate / g f.f in flavonoids, phenolic compound content, antioxidant capacity (% DPPH) and antioxidant activity (FRAP), respectively. In order to increase the permeate flux through the membrane, turbulence promoters were coupled to the permeation cell module, which promoted a 78.2% increase in permeate flux in the process of concentration of the purple guava extract with 10 kDa membrane. For a better evaluation of the effect of turbulence promoters on membrane flow, a computational fluid dynamics analysis was performed. The images generated in the computational fluid dynamics were similar to the type of fouling that occurred during the filtration of the purple guava extract. Finally, the membrane filtration process is a promising alternative to improve the characteristics of purple guava extract

Keywords: purple guava; aqueous extraction; membrane separation process; promoters of turbulence

1 INTRODUÇÃO:

O Brasil é o terceiro país em produção de frutas frescas no mundo e, apesar do potencial de que dispõe para a fruticultura, a produção brasileira de frutas não apresentou o incremento de produção alcançado pela Índia e China (Fao, 2019). A comercialização de frutas nas centrais de abastecimento produção (CEASAS) foi de 5.762.832 toneladas no ano de 2018 e ocorreu uma redução de 2,71% quando comparada ao ano de 2017 (Kist *et al.*, 2019).

A laranja, banana, tomate, melancia e abacaxi são as principais frutas produzidas no Brasil (Kist *et al.*, 2019), contudo, o mercado de frutas exóticas, pouco conhecidas pelos consumidores, gera produtos mais rentáveis agregando valores às matérias-primas regionais. Frutas nativas ou exóticas são definidas como produtos agrícolas não tradicionais de uma região. Na Amazônia temos o cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal) e o camu-camu (*Myrciaria dubia*) e na mata atlântica araçá-roxo (*Psidium myrtilloides*) são bons exemplos de frutas exóticas em Minas Gerais. Alimentos exóticos atuam no crescimento e diversificação econômica trazendo alternativas agrícolas para atender a necessidade de produtos mais saudáveis de maneira regional (Kell *et al.*, 2017).

O cubiu é uma solanácea arbustiva com ciclo anual, distribuída em toda a Amazônia, sendo o fruto consumido pelas populações locais. A polpa, de coloração amarelada, apresenta alto rendimento e baixo grau de doçura. O cubiu apresenta inúmeras utilizações que podem atrair a atenção para o mercado nacional e internacional devido as suas características (Fujita, 2011). O cubiu possui ação hipoglicemiante comprovada em estudo utilizando ratos (Yuyama *et al.*, 2008), contudo, o consumo deste fruto é restringido devido à pericidade do fruto e questões culturais. A possibilidade de processamento deste fruto para uso das indústrias de alimentos e farmacêutica deverá impulsionar a comercialização desta fruta, que apresenta elevado potencial em termos de compostos bioativos.

Dentre as frutas amazônicas, o camu-camu se destaca não só pelo alto teor de vitamina C (Zapata e Dufour, 1993; Maeda *et al.*, 2006; Genovese *et al.*, 2008; Rufino *et al.*, 2010; Villanueva-Tiburcio *et al.*, 2010), mas também por possuir uma quantidade significativa de compostos fenólicos. O estudo da composição do camu-camu ainda desperta interesse na comunidade científica devido ao seu grande potencial de aplicação nas mais diversas indústrias.

O araçazeiro pertence ao gênero *Psidium* e produz uma fruta pequena, arredondada e de sementes rígidas (Pereira *et al.*, 2018). Existem várias espécies de araçá e aproximadamente 60% são encontrados nos diferentes biomas do Brasil (Tuler *et al.*, 2017). Uma das espécies de araçá encontrada no Brasil é o araçá-roxo, nativa da mata atlântica e menos conhecida que o araçá comum (*Psidium cattleianum*) e consequentemente ainda não explorada economicamente. O araçá-roxo é uma das 100 espécies do gênero *Psidium* (Landrum e Kawasaki, 1997) e, assim como a uvaia, camu-camu e a jaboticaba, pertencem família “Mirtaceae” que é conhecida por plantas com frutos de grande valor nutricional e com quantidades significativas de compostos bioativos (Neri-Numa *et al.*, 2018).

O cubiu, camu-camu e o araçá-roxo são espécies muito pouco pesquisadas em relação às espécies “ditas” tradicionais e, na última década, observa-se que apenas 0,18% dos cerca de 2200 trabalhos publicados relacionados ao tema de extração de bioativos abordam estas espécies (Plataforma Scopus, 2018), indicando uma grande lacuna de conhecimento relacionado a estas plantas e a seus frutos.

A falta de conhecimento sobre “frutos exóticos” e suas variabilidades genéticas, aspectos nutricionais e forma de processamento, entre outros aspectos, dificulta o plantio comercial destas frutas e consequente o seu consumo pela população. O consumo de frutas de maneira variada tem sido apontado como fundamental para a redução dos riscos à saúde tais como a obesidade (Bastos *et al.*, 2009), as doenças cardiovasculares, câncer, diabetes, mal de Alzheimer, catarata entre outras doenças funcionais relacionadas com a idade avançada (Hinneburg *et al.*, 2006).

O consumo de frutas atua na redução de doenças devido à presença de compostos bioativos (Rosa, 2010). Devido à sua elevada capacidade de eliminação de radicais livres associados a várias doenças o interesse em compostos fenólicos aumentou notavelmente na última década (Silva *et al.*, 2007) e a busca de antioxidantes de fontes naturais tem permanecido como o tema principal de diversas pesquisas (Neri-Numa *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018) e a extração e utilização de bioativos é de grande interesse econômico (Renard, 2018).

A forma mais usual de se extrair bioativos das frutas é a utilização de solventes orgânicos sendo que esta técnica é empregada na recuperação de uma ampla gama de compostos fenólicos (Abad-García *et al.*, 2007). Metanol, etanol e acetona e suas frações em água são os solventes mais utilizados na extração de compostos fenólicos de origem vegetal (Kim *et al.*, 2006; Sánchez-Alonso *et al.*, 2008; Breksa *et al.*, 2010).

Embora a extração por solvente seja simples e de fácil aplicação, a mesma possui rendimentos de extração baixos quando comparados com quantidade de solventes orgânicos utilizados (Herrero *et al.*, 2005) e possui o inconveniente da posterior retirada do solvente para aplicações específicas.

Muitas técnicas têm sido exploradas para a extração de bioativos possuindo vantagens e desvantagens (Renard, 2018). A extração exclusivamente aquosa possui a vantagem de não requerer etapas posteriores para retirada do solvente orgânico, que podem inativar os compostos de interesse, além de possuir rendimentos maiores quando se trata de compostos fenólicos (Vieira *et al.*, 2011). A extração aquosa, comparada com a hidro-alcoólica, obteve melhores resultados na extração de compostos bioativos em frutos tropicais (Vieira *et al.*, 2011).

Os compostos bioativos devem ser extraídos em água a 60°C devido ao aumento da interação da parcela polar do bioativo com a água (Kalt *et al.*, 2000). O aumento da temperatura aumenta a eficiência de extração porque aumenta a permeabilidade celular, diminui a viscosidade da solução e aumenta os coeficientes de difusão dos compostos facilitando a transferência de massa; entretanto, temperaturas muito altas podem causar a degradação dos compostos fenólicos (Wissam *et al.*, 2012).

A eficácia da extração é influenciada por diversos fatores como tempo de contato, tipo de solvente, pH, temperatura, relação solvente-sólido, tamanho de partícula entre outros (Silva *et al.*, 2007; Benmeziane *et al.*, 2014), a avaliação da cinética de extração e suas relações pode ser utilizada para maximizar a extração dos compostos bioativos (Bindes *et al.*, 2019; Magalhães *et al.*, 2019).

Após a etapa de extração dos bioativos é necessário realizar a fase de polimento do extrato que pode contemplar uma etapa de clarificação, concentração e/ou purificação do extrato garantindo a manutenção dos compostos de interesse e com isto um maior tempo de prateleira, facilidade no transporte e maior resistência à deterioração do que o produto original (Onsekizoglu, 2013). A fase de concentração/purificação pode ser considerada a etapa mais crítica do processo uma vez que é onde ocorrem as maiores perdas da atividade do princípio ativo (Najafabadi *et al.*, 2017). A concentração tradicional de sucos de frutas é feita por técnica de evaporação térmica, resultando em uma possível degradação dos bioativos (Maskan, 2006). Vários são os métodos utilizados na etapa de concentração/purificação, entretanto, a utilização de membranas resulta em concentrados com maior teor de bioativos uma vez que não é necessária a etapa de aquecimento da solução.

A utilização de membranas no processamento de sucos possui alto potencial de aplicabilidade sendo o foco de estudo de diversos trabalhos (Bhattacharjee *et al.*, 2017; Reis *et al.*, 2019), entretanto, a formação de incrustação sobre a membrana durante o processo continua sendo o maior impeditivo para sua aplicação industrial (Meng *et al.*, 2017; Jepsen *et al.*, 2018) e a utilização de promotores de turbulência reduz significativamente a incrustação em membranas aumentando o fluxo de filtração (Krstićs *et al.*, 2004; Bhattacharjee *et al.*, 2019; Varga *et al.*, 2019).

Promotores de turbulência são módulos estáticos introduzidos no canal de escoamento e são utilizados para aumentar a movimentação do fluido e consequentemente aumentar as interações de movimento no sistema. A aplicação de promotores de turbulência nos equipamentos de transferência de calor não é recente e sua utilização também aumenta o coeficiente convectivo de transferência de calor.

Quanto maior a turbulência do sistema maior será o fluxo crítico de permeado, entretanto, a turbulência está associada à perda de energia do fluido que é refletida na perda de pressão ao longo do escoamento resultando na diminuição do fluxo permeado ao longo da membrana (Lixin *et al.*, 2011). O conhecimento sobre a distribuição dos parâmetros locais, tais como vazão, velocidade, pressão estática, tensão de cisalhamento da parede, energia cinética e energia de dissipação na superfície da membrana são de fundamental importância no projeto de promotores de turbulência e estes parâmetros podem ser obtidos utilizando a fluidodinâmica computacional (Ahmed *et al.*, 2011).

A fluidodinâmica computacional fornece uma aproximação numérica às equações que governam o escoamento do fluido utilizando equações matemáticas que são discretizadas para produzir um análogo numérico, essas equações são aplicadas em pequenos elementos e os resultados são mostrados em formato gráfico de fácil interpretação (Zawawi *et al.*, 2018).

Diante do exposto a utilização da fluidodinâmica computacional aplicada ao escoamento sobre a membrana fornece ferramentas importantes no projeto de promotores de turbulência para melhorar a eficiência do processo de separação por membranas com baixos custos de investimento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a cinética de extração aquosa de compostos fenólicos do cubiu, camu-camu e araçá-roxo em função do tempo e da temperatura. O processo filtração por membranas foi utilizado para melhorar as características do extrato aquoso do araçá-roxo e, além disso, foram avaliados promotores de turbulência para aumentar o fluxo de permeado durante a filtração.

2.2 Objetivos Específicos

- Comparar o Teor de Compostos Fenólicos (TCF) dos frutos do cubiu, camu-camu e araçá-roxo durante a extração aquosa em diferentes tempos e temperaturas;
- Avaliar a cinética da extração aquosa do araçá-roxo (*Psidium myrtoides*) em relação aos seguintes parâmetros: TCF, Flavonóides (FT), % de inibição (DPPH) e Atividade antioxidante (FRAP);
- Definir as características biométricas do fruto e da semente do araçá-roxo (*Psidium myrtoides*);
- Utilizar o processo de filtração por membranas para melhorar as características do extrato aquoso de araçá-roxo (*Psidium myrtoides*), quantificando a perda de bioativos no processo;
- Aplicar modelos matemáticos para classificar o tipo de incrustação na membrana e avaliar visualmente o tipo de incrustação formado;
- Aumentar o fluxo de permeado com a redução no processo de incrustação na membrana utilizando de promotores de turbulência, aliado à fluidodinâmica computacional como ferramenta de projeto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Perspectivas na produção de alimentos funcionais

O consumo de alimentos funcionais aumentou em todo o mundo e isso se deve principalmente à preocupação da população com a prevenção de doenças (Corbo *et al.*, 2014). Alimentos com altas concentrações de compostos funcionais são o ponto alvo dos consumidores e esses devem conter um meio adequado para a dissolução destas moléculas e uma forma conveniente de ser consumida (Nanasombat *et al.*, 2015). Bebidas podem ser incluídas no grupo de alimentos funcionais desde que contenham compostos bioativos, tais como terpenóides, compostos fenólicos, carotenóides e alcalóides e apresentem benefícios em humanos se consumidos como parte de uma dieta balanceada (Granato *et al.*, 2015). Além do benefício nutricional, quando adicionados a alimentos, os antioxidantes podem retardar a degradação do produto final mantendo a qualidade nutricional e estender a vida útil dos produtos (Shahidi e Ambigaipalan, 2015).

Os compostos bioativos são um grupo heterogêneo e, segundo Manach *et al.* (2005), mais de 8000 moléculas foram identificadas e classificadas de acordo com sua estrutura química. Os bioativos estão divididos em cinco classes: flavonóides, ácidos fenólicos, estilbenos, lignanas e curcuminóides.

A concentração de bioativos em uma matriz vegetal é função da espécie, da parte vegetal, da maturidade da planta ou seus frutos e também pode ser associada a práticas agronômicas e climáticas. Compostos fenólicos constituem um dos mais numerosos grupos de metabólitos secundários das plantas e fazem parte integrante de dietas humanas e de animais além de possuírem um alto espectro de reações biológicas que incluem atividades antioxidantes, anti-inflamatórias, antibacterianas e antivirais. Compostos fenólicos contribuem para a redução do risco de doenças degenerativas e os seus efeitos na saúde humana foram atribuídos principalmente à sua atividade antioxidante (Plumb *et al.*, 2017).

A ingestão diária, através de uma dieta, de compostos fenólicos é de cerca de 1 g por pessoa sendo que as principais fontes são bebidas, frutas e, em menor medida, legumes e leguminosas além de que estes alimentos podem conter uma grande diversidade de polifenóis (Scalbert e Williamson, 2000).

O processo de extração dos bioativos da matriz vegetal é um ramo da ciência que ainda pode ser aperfeiçoado visto que cada bioativo a ser extraído requer cuidados específicos para evitar sua degradação já na extração, outro desafio enfrentado pelos cientistas é minimizar a degradação causada pelo processamento e armazenamento nos bioativos. Processos de secagem e congelamento são alternativas para preservar ou concentrar determinados produtos (Souza *et al.*, 2013), no entanto, ainda não há processos que mantêm totalmente as características iniciais dos produtos em relação à manutenção ou à concentração de compostos bioativos.

O processo de separação por membrana é uma alternativa promissora para processar soluções ricas em moléculas reativas mantendo os compostos bioativos para futura aplicação em bebidas sendo que o conhecimento sobre sua aplicação em determinado produto é fundamental para garantir a viabilidade técnica e econômica durante o processamento.

3.2 Extração de Compostos Bioativos

A comunidade científica está constantemente à procura de métodos mais eficientes de se obter compostos bioativos de materiais orgânicos, esses compostos são amplamente utilizados na indústria de alimentos e bebidas. A extração é uma etapa essencial para a produção de ingredientes funcionais que são utilizados em várias aplicações (Dai e Mumper, 2010; Lokesh *et al.*, 2015; Pinela *et al.*, 2016). Tecnologias de baixo custo, alta eficiência e amigáveis ao meio ambiente incluem a integração de metodologias, por exemplo, extração por micro ondas, extração assistida por ultrassom, cavitação por pressão negativa, extração assistida por enzima, extração por hidrodifusão e extração de fluido supercrítico ou até a substituição do meio de extração por alternativas adequadas que incluem líquidos iônicos, solventes eutéticos e/ou surfactantes não iônicos (Ekezie *et al.*, 2017).

O número de publicações relacionadas a este tema (extração, compostos bioativos, bebidas) aumentou exponencialmente a partir dos anos 2000, conforme é demonstrado pela Figura 3.1, e estes estudos estão associados ao interesse das indústrias.

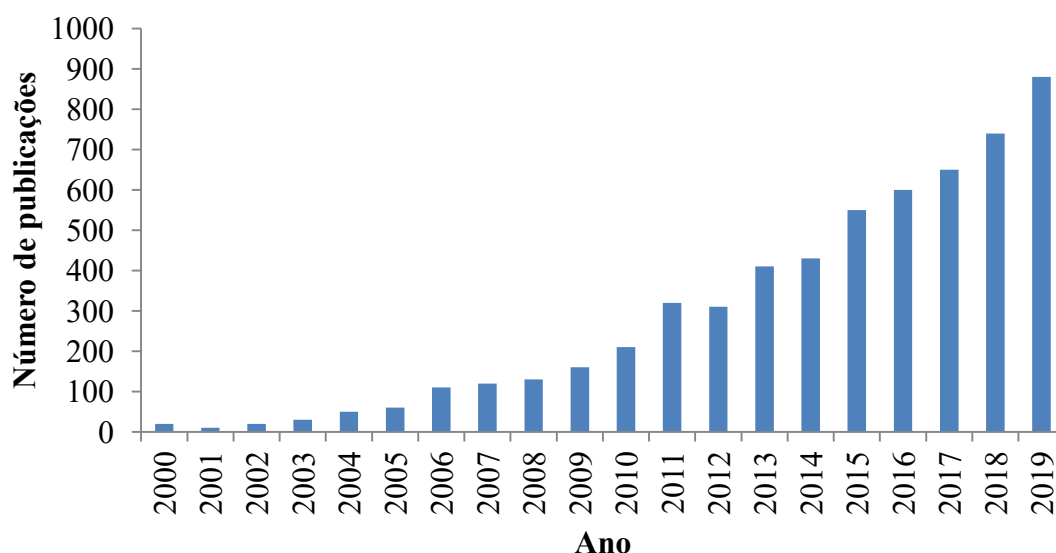


Figura 3.1 Numero de publicações relacionadas ao tema de extração aquosa de compostos bioativos com aplicação em bebidas ao longo das ultimas duas décadas.

Fonte: Plataforma Scopus 2020.

A produção de extratos naturais exige procedimentos adequados para maximizar o processo de extração das substâncias bioativas (Pinela *et al.*, 2016). Vários são os estudos relacionados a otimização das variáveis que influenciam a eficiência da extração processo (Kalil *et al.*, 2000; Bezerra *et al.*, 2008; Pinela *et al.*, 2016; Roriz *et al.*, 2017). Essa otimização pode ser realizada de maneira aleatória ou usando técnicas de otimização como o modelo de superfície de resposta. As variáveis que mais influenciam a eficiência de extração são: tipo de solvente, temperatura, pH, relação solvente/material, tamanho de partícula, técnica de extração e tempo de extração (Pasrija e Anandharamakrishnan, 2015).

Na Figura 3.2 está mostrado um esquema ilustrativo do processo de extração na qual a matriz contendo um alto teor do composto bioativo de interesse é manipulada de forma controlada no qual um ou mais agentes (solvente, temperatura, etc.) são aplicados para promover a solubilização do componente alvo.

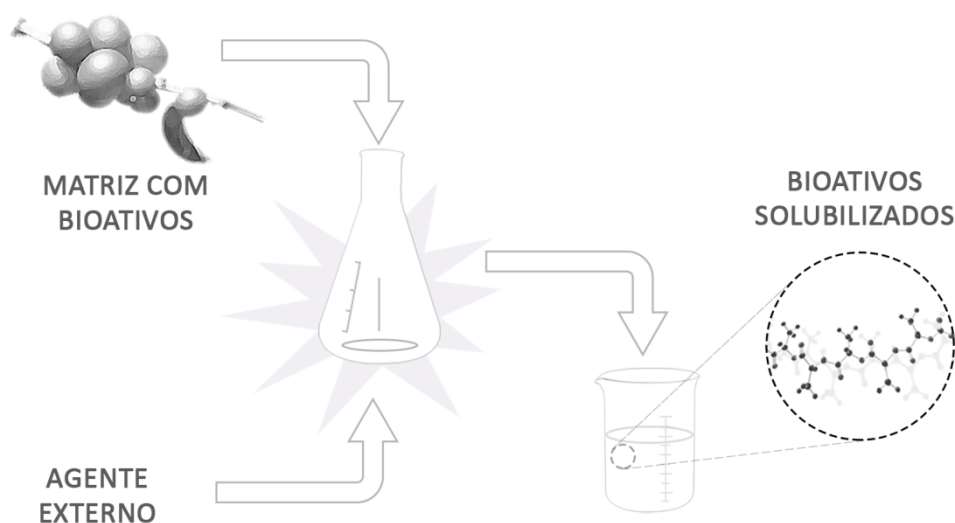


Figura 3.2. Ilustração esquemática do processo de extração em uma matriz com a ação de agente externo para a solubilização de bioativos de interesse.

Fonte: (Reis *et al.*, 2019).

Após o tempo requerido e aplicando agentes externos (físicos e/ou químicos) necessários o extrato rico no composto bioativo desejado é obtido. A estrutura da matéria-prima, além do solvente usado, afeta diretamente o transporte de massa dos compostos bioativos do material ao extrato (Both *et al.*, 2014).

3.2.1 Seleção da matriz vegetal

A seleção do material vegetal que contém maiores quantidades de bioativos desejados é uma tarefa preliminar, no entanto, outros fatores, que serão discutidos a seguir, devem ser considerados para garantir um alto rendimento de extração. A solubilidade do bioativo de interesse é o principal parâmetro considerado para alcançar a concentração desejada do bioativo no extrato. Os principais fatores que afetam a solubilidade são a temperatura, pressão, natureza e características físico-químicas do soluto e do solvente. Dados físico-químicos e as propriedades do solvente, como ponto de ebulição, polaridade, densidade específica, bem como sua toxicidade, devem ser considerados. A seleção de um solvente de extração adequado é um dos primeiros passos no método de extração (Zimmermann e Gleichenhagen, 2011).

3.2.2 Seleção do solvente

A água e solventes orgânicos, ou mesmo misturas de ambos, são amplamente utilizados como solventes e é relevante analisar os benefícios e limitações de cada um. Os solventes orgânicos são os mais comumente aplicados nos procedimentos de extração nas indústrias (Todd e Baroutian, 2017) e a literatura apresenta vários estudos sobre a aplicação de etanol, misturas de metanol, acetona e solventes orgânicos com água para extrair compostos bioativos de matrizes vegetais (Hu *et al.*, 2016; Náthia-Neves *et al.*, 2017; Ngo *et al.*, 2017). Hu *et al.* (2016) compararam a eficiência de água pura, etanol absoluto e soluções aquosas de etanol na extração de catequinas e cafeína de folhas de chá verde e concluíram que as misturas aquosas de etanol eram mais eficientes que o etanol absoluto.

A água é um solvente de baixo custo e não deixa resíduos tóxicos, portanto, a fim de evitar a uma possível etapa posterior de remoção do solvente orgânico e garantir um produto final completamente livre de vestígios de solventes indesejáveis a água é o solvente adequado especialmente em aplicações alimentares e farmacêuticas (Kumar *et al.*, 2012).

3.2.3 Fatores de ajuste externo

Diversos são os fatores externos de ajuste do meio que podem influenciar diretamente no processo de extração, sendo os principais: tempo, temperatura, pH, tamanho de partícula e relação solvente-material.

O tempo de extração é um fator significativo que pode influenciar o rendimento da extração sendo este parâmetro dependente do método de extração uma vez que tempos longos elevam o custo do processo e, no outro extremo, tempos curtos possuem baixos rendimentos (Horžić *et al.*, 2009; Plaza, 2013; Domingues *et al.*, 2014; Cheng *et al.*, 2016).

A elevação da temperatura pode aumentar a solubilidade e a difusão de compostos bioativos, no entanto, altas temperaturas podem causar degradação de biomoléculas ativas (Xia *et al.*, 2006). Temperaturas na faixa de 80° C são sugeridas para maximizar a difusão de compostos bioativos sem alcançar a temperatura de degradação (Liang *et al.*, 2007).

O pH da solução pode influenciar a solubilidade do soluto e pode impactar a eficiência de extração. A extração também depende do componente alvo desejado uma

vez que compostos hidrofílicos ou lipofílicos apresentam solubilidades diferentes em cada valor de pH (Recharla *et al.*, 2017). Segundo Zimmermann e Gleichenhagen (2011), o pH na faixa de 3,0 facilita a extração de flavonóis da folha de chá verde.

O tamanho de partícula do material vegetal a ser extraído é outra variável considerável na extração de biomoléculas. Estudos anteriores relataram o impacto do tamanho da partícula no rendimento de extração de compostos bioativos (Asep *et al.*, 2008; Sari e Velioglu, 2011; Vuong *et al.*, 2011; Hu *et al.*, 2016). A redução do tamanho das partículas a serem extraídas geralmente favorece a extração, entretanto, partículas muito pequenas podem formar aglomerados desfavorecendo o processo de extração (Sari e Velioglu, 2011; Vuong *et al.*, 2011).

A relação solvente-material pode influenciar a extração de biomoléculas de materiais vegetais (Jovanović *et al.*, 2017; Rezende *et al.*, 2017). O aumento da relação solvente-material tende a aumentar a eficiência da extração, mas diminui a concentração dos compostos bioativos em solução e pode ser uma preocupação a mais, uma vez que o processo de concentração passa a ser obrigatório. A quantidade de solvente usado deve ser suficiente para garantir a extração dos compostos bioativos.

3.2.4 Técnicas de extração

A técnica mais comum de extração para compostos bioativos naturais são as convencionais extrações sólido-líquido ou líquido-líquido, enquanto, as tecnologias avançadas tais como extrações subcríticas e supercríticas, extração com líquido pressurizado e extrações assistidas por ultrassom e micro-ondas estão ganhando campo (Joana *et al.*, 2013). Maceração, percolação, infusão, decocção e extração a quente continuam sendo as técnicas de extração mais convencionais e apesar do surgimento de técnicas alternativas de extração as convencionais ainda são amplamente aplicadas principalmente devido ao seu baixo custo e fácil instalação (Alexandre *et al.*, 2018).

3.2.4.1 Maceração

A maceração consiste em colocar o substrato rico no princípio ativo de interesse em contato com o solvente, por um período que varia de três horas até três semanas, em temperatura ambiente. Na maceração a movimentação do material se faz necessária em tempos determinados e, ao final do tempo estipulado é necessário realizar o processo de filtragem com a prensagem do material sólido para um maior rendimento.

O processo de maceração é não seletivo e é considerado lento e muitas vezes inviável para extrair todo o princípio ativo do material.

3.2.4.2 Percolação ou lixiviação

A percolação é um dos métodos de extração mais utilizados devido à facilidade técnica, ao custo efetivamente baixo e do menor risco de reações químicas entre soluto e solvente sendo realizada a temperatura ambiente. A técnica de percolação nada mais é do que o aprimoramento da técnica de maceração na qual o processo inicia-se com a imersão do substrato rico em bioativos em um solvente escolhido e o conjunto é deixado em maceração por um período de 2 a 4 horas. Após este período, o macerado é drenado e uma nova quantidade de solvente puro é acrescida ao percolador e o processo se repete. O processo de lavagem do substrato geralmente é realizado por 3 vezes até que a quantidade de bioativos presente na matriz a ser extraída se torne praticamente nula.

3.2.4.3 Infusão

A infusão é um processo de diluição do soluto por um solvente em ebulição, mantendo em um recipiente fechado por aproximadamente 30 minutos. Após este período, filtra-se o conjunto e utiliza-se a parte líquida. A técnica é utilizada em substâncias voláteis.

3.2.4.4 Decocção

Na decocção o solvente é adicionado ao soluto e ambos são aquecidos e mantidos em fervura por aproximadamente 15 minutos. Após o resfriamento, filtra-se e a parte líquida é utilizada para o preparo do extrato. Utiliza-se esse processo para a extração de substâncias termo-resistentes. A diferença entre decocção e infusão é o fato de que na infusão ocorre em um sistema fechado enquanto que na decocção o sistema é aberto.

3.2.4.5 Extração a quente (soxhelt)

O soxhelt é um aparelho utilizado para extrair compostos que requerem um esgotamento total, devido à limitação da solubilidade e utilização de pequena quantidade do solvente. A matriz rica em bioativos é colocada em um cartucho e o solvente em um balão aquecido. O solvente sofre ebulição, evapora e passa por um

condensador e retorna a matriz rica em bioativos e novamente a percola retirando-se os metabólitos secundários.

3.2.4.6 *Extração assistida por ultrassom*

A aplicação de ultrassom durante a extração não é nova e sua aplicação na indústria tem aumentado e esta técnica pode ser considerada uma tecnologia sustentável (Vilkhu *et al.*, 2008). No processo assistido por ultrassom o fenômeno de cavitação fornece altas pressões e temperaturas promovendo a ruptura da membrana celular e favorecendo a penetração de solventes e consequentemente aumenta o transporte entre os materiais sólidos e fase líquida (Caldas *et al.*, 2018). Comparado com métodos clássicos, a extração assistida por ultrassom tornou-se uma vantagem devido à sua baixa exigência de energia, menor tempo de extração e menor consumo de solventes (Jovanović *et al.*, 2017). Extrações assistidas por ultrassom são recomendadas como técnica de extração a ser realizada a temperaturas mais baixas evitando perdas com evaporação, bem como para evitar a degradação térmica de compostos bioativos (Xia *et al.*, 2006). A extração assistida por ultrassom emergiu como um método adequado para a recuperação de vários compostos ativos de matrizes vegetais (Vinatoru, 2001).

3.2.4.7 *Extração assistida por micro-ondas*

Na extração por micro-ondas as ondas são absorvidas e convertidas em energia térmica enquanto transitam através do meio (Joana *et al.*, 2013). Micro-ondas fornecem um aumento rápido de temperatura fazendo com que a água se vaporize perturbando a parede celular do meio vegetal e, assim aumentando a permeabilidade do solvente através da biomassa, o que consequentemente aumenta o rendimento de extração dos bioativos (Banerjee e Chatterjee, 2015). Comparado com a extração convencional de compostos bioativos a extração assistida por micro-ondas apresenta algumas vantagens, como um sistema facilmente automatizado, operação livre de solvente, transferência de energia acelerada que faz aquecimento mais seletivo e eficaz diminuindo o tempo de extração (Al-Mamoori, 2018). Devido à natureza da bioatividade existente dos compostos, a extração assistida por micro-ondas pode apresentar baixa eficiência para algumas as matrizes vegetais, assim, para obter o efeito desejado é essencial escolher os parâmetros de extração e otimizar as condições de operação.

3.2.4.8 Extração supercrítica

O método de extração por fluídos supercríticos consiste na elevação da temperatura e da pressão de um gás ou líquido, alterando seu estado de agregação de partículas para líquido-gás. Este líquido-gás ao entrar em contato com a matriz rica em bioativos penetra em seus poros e solubiliza as biomoléculas por meio de ligações físico/químicas e arrasta o material de interesse para um gaseificador com pressão mais baixa, precipitando os compostos bioativos e gaseificando o solvente de arraste que retorna novamente para reiniciar o processo. A utilização de vários tipos de solventes é uma vantagem; porém, a desvantagem está no alto custo dos equipamentos.

3.2.4.9 Extração subcrítica

A extração subcrítica utilizando água é uma técnica eficiente para a extração de biomoléculas. Este método é rápido e mais seguro porque evita o uso de solventes orgânicos e pode ser facilmente empregado na indústria (Ko *et al.*, 2014). Água subcrítica consiste de água pressurizada na fase líquida na faixa de temperatura entre 100 e 374 °C, aumentando assim a temperatura acima do ponto de ebulição fazendo com que a água apresente valores de constante dielétrica semelhantes a de solventes orgânicos (Lee *et al.*, 2017).

3.3 Processo de Separação com Membrana (PSM)

Os egípcios foram os primeiros a registrar em documentos (datados de 3000 a 1000 a.C.) o processo da vinificação no qual já era utilizado um tipo de malha de argila cerâmica para sua clarificação, essas placas cerâmicas podem ser consideradas as primeiras membranas utilizadas no processamento de bebidas (Cuperus e Nijhuis, 1993). Atualmente, existe um grande número de aplicações utilizando o Processo de Separação por Membranas (PSM) pela indústria alimentícia tais como a concentração de leite e soro, o processamento de vinho e cerveja e a clarificação e a concentração de sucos de frutas (Castro-Muñoz *et al.*, 2018).

Somente no final da década de cinquenta foi comprovada a viabilidade técnica e econômica dos processos de separação por membrana para dessalinização de água por osmose inversa e o desenvolvimento de membranas se tornou um campo de crescente interesse em diversas áreas industriais (Strathmann, 1981).

O PSM pode se utilizado como uma alternativa ao processo convencional para o desenvolvimento de novos ingredientes e alimentos. O grande interesse da indústria alimentícia pelo PSM está relacionado ao fato do projeto ser compacto e modular e à

possibilidade deste poder ser operado em baixas temperaturas o que garante a preservação de componentes sensíveis ao calor demandando baixa carga energética.

O maior limite para a utilização do PSM continua sendo a formação de incrustação na membrana. Durante a operação, a membrana é submetida à ação de partículas que são depositadas na membrana (superfície e/ou poros). Segundo Shi e colaboradores (2014) o conhecimento sobre o tipo de incrustação (orgânico, inorgânico) e o mecanismo de incrustação são as chaves para o sucesso da aplicação do PSM e para a eficácia do processo de limpeza.

3.3.1 Definições básicas

Embora conceitos fundamentais sobre filtração por membrana possam ser encontrados na literatura (Fried, 1997), na sequência serão apresentadas as principais definições.

Membrana é definida como uma barreira semipermeável que permite a passagem de um ou mais componentes para o fluxo de permeado enquanto outros componentes da solução são retidos no retentado ou no fluxo de concentrado. No PSM a solução a ser filtrada pode estar estática a membrana (processo perpendicular ou “dead-end”) ou em movimento na direção tangencial à membrana (processo tangencial ou “cross-flow”). Os processos de filtração do tipo perpendicular (“dead-end”) e tangencial (“cross-flow”) estão ilustrados na Figura 3.3. Nas operações sem a promoção de movimentação da solução (processo perpendicular), o fluxo de alimentação é perpendicular à superfície da membrana e deste modo a formação de torta sobre a superfície da membrana é mais acentuada e contribui de maneira significativa para o declínio de fluxo nos primeiros estágios de filtração, entretanto, a camada de torta formada também pode contribuir para a seletividade do processo.

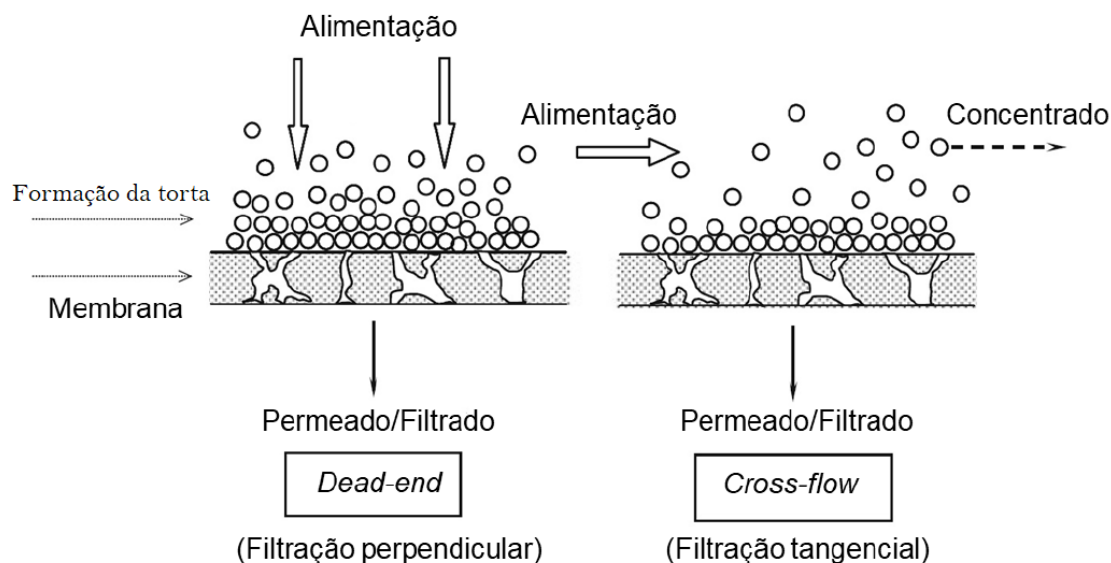


Figura 3.3. Ilustração esquemática das filtrações do tipo perpendicular (“dead-end”) e tangencial (“cross-flow”).

Fonte: (Ferreira, 2018).

Filtrações do tipo perpendicular são geralmente realizadas em escala de laboratório e para pré-tratamentos antes do processo de microfiltração (MF). Nas operações utilizando o processo tangencial o fluxo de alimentação é paralelo a superfície da membrana de modo que a velocidade da solução contribui para uma limpeza constante da superfície da membrana. O declínio do fluxo na operação em tangencial é menos acentuado do que em operações utilizando o processo perpendicular. No processo tangencial a fração de alimentação que não permea a membrana é recirculada para o sistema e retorna ao sistema por meio de um sistema de bombeamento.

As variáveis mais importantes a serem consideradas durante o PSM são: tamanho e tipo do poro da membrana, seletividade da membrana, pressão transmembrana e temperatura. O desempenho do processo é geralmente ditado pelas seguintes variáveis: fluxo de permeado, rejeição de determinado soluto e a razão de concentração.

A capacidade seletiva da membrana nos processos pode ser calculada através do coeficiente de rejeição R , definido como a fração de soluto retida pela membrana, para uma dada concentração de alimentação (Equação 1):

$$R(\%) = \left[\frac{c_a - c_p}{c_a} \right] \times 100 \quad (1)$$

em que: c_a é a concentração de soluto na alimentação e c_p é a concentração de soluto no permeado

3.3.2 Tipos e classificações das membranas

As membranas sintéticas podem ser produzidas a partir de materiais orgânicos (polímeros), materiais inorgânicos (cerâmicas e metais) ou a mistura dos dois. Membranas poliméricas geralmente são economicamente mais viáveis que as membranas inorgânicas, entretanto, as membranas inorgânicas possuem maior tempo de vida, pois apresentam maior resistência física e química. A membrana composta possui as vantagens e desvantagens associadas às membranas poliméricas e inorgânicas.

De uma maneira geral, as membranas sintéticas podem ser classificadas de acordo com três parâmetros: morfologia, material de fabricação e geometria. Na Figura 3.4 está apresentado um esquema com os tipos de membranas.

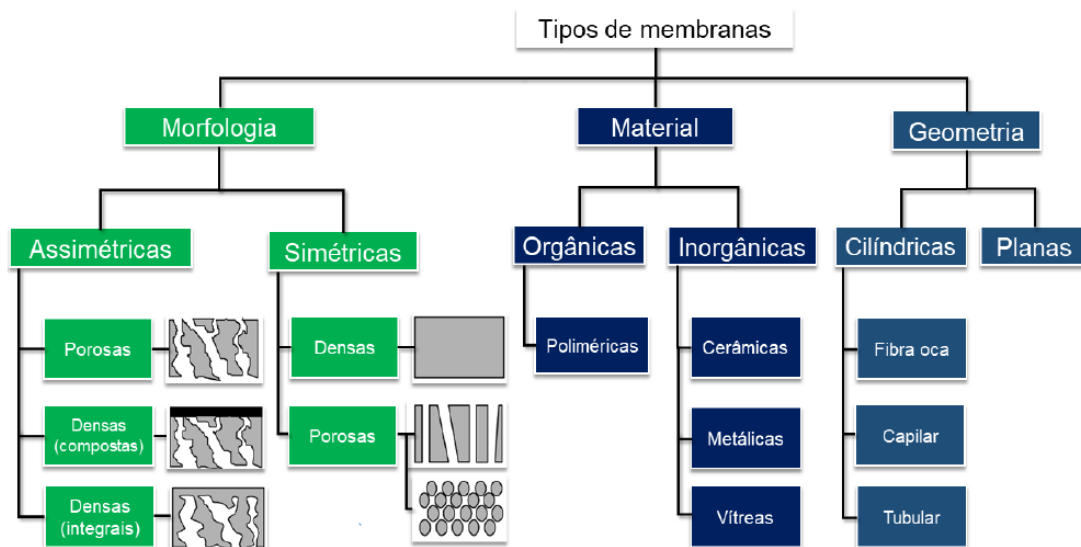


Figura 3.4. Classificação das membranas sintéticas em relação à morfologia, material de fabricação e geometria.

Fonte: (Ferreira, 2018).

Com relação à geometria, as membranas podem ser classificadas como planas ou cilíndricas. As primeiras membranas sintetizadas eram planas, porém os módulos de permeação com este tipo de membrana apresentam custos elevados. Membranas do tipo

tubular apresentam facilidades para controle da hidrodinâmica, podendo processar suspensões com elevado teor de sólidos. No caso das fibras ocas, as principais vantagens são: maior relação entre área de membrana e volume do equipamento e por ser autossustentável, possibilita trabalhar sob pressão sem a necessidade de suporte adicional (Berk, 2013).

Outra classificação é de acordo com a *European Society of Membrane Science and Technology* (ESMST) na qual as membranas classificam-se em:

- **Membranas de primeira geração:** membranas isotrópicas ou simétricas com poros regulares, quase cilíndricos, que atravessavam toda a espessura da membrana. Este tipo de membrana possuía varias limitações devido à pressão e são pouco utilizadas em aplicações industriais, pois as perdas de carga são consideráveis. Essas membranas são sensíveis aos ataques de microrganismos. Dos principais inconvenientes são um fraco fluxo do permeado ligado às fortes perdas de carga devido à grande espessura e de uma duração de vida relativamente curta, devido a sua sensibilidade à hidrólise e aos ataques bacterianos.
- **Membranas de segunda geração:** membranas assimétricas ou anisotrópicas são caracterizadas por um gradiente de porosidade interno no qual uma fina película fica situada sobre uma superfície mais grossa. Estas membranas são constituídas geralmente de um único tipo de polímero. Apresentam boas propriedades mecânicas e proporcionam um melhor fluxo de permeado, resistem bem aos ataques químicos e bacterianos, não suportando, porém, altas temperaturas e valores extremos de pH.
- **Membranas de terceira geração:** a membrana filtrante é depositada na forma de um filme fino sobre a estrutura de suporte, que geralmente é uma membrana assimétrica, esta formação gera uma membrana composta. Estas membranas são as mais utilizadas devido à redução do custo operacional que geram. São as mais recentes e que apresentam melhor desempenho como boa resistência aos agentes químicos ($1 < \text{pH} < 14$), aos solventes, aos oxidantes, a fortes pressões e altas temperaturas.

Os processos de micro, ultra e nanofiltrações são baseados em um mecanismo de exclusão de tamanho e, a pressão transmembrana é a força impulsionada para obter o fluxo de permeado. Esses processos são geralmente aplicados para remoção de

microrganismos, clarificação, concentração e purificação. A pressão transmembrana também é a força impulsionada nos processos de osmose inversa, mas, neste processo, a pressão aplicada deve ser maior que a pressão osmótica da solução para que o solvente flua através da membrana da solução mais concentrada para a solução menos concentrada assim o fluxo na osmose inversa é oposto ao fluxo osmótico normal.

Na Tabela 3.1 está mostrada a classificação dos processos de separação por membranas com base na força motriz e mecanismo de transporte citando as principais aplicações.

Tabela 3.1. Classificação dos principais processos de separação por membranas

Processo de separação	Força motriz	Mecanismo de transporte	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão (0,5-2 bar)	Exclusão	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão (1-7 bar)	Exclusão	Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão (5-25 bar)	Exclusão/ Difusão	Purificação de enzimas, biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de pressão (15-80 bar)	Difusão	Dessalinização de águas, concentração de suco de frutas, desmineralização de águas.
Diálise (D)	Gradiente de concentração	Difusão	Hemodiálise, rim artificial, recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	Gradiente de potencial elétrico	Migração em um campo elétrico	Concentração de soluções salinas, purificação de águas.
Permeação de gases (PG)	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade/ Difusão	Recuperação de hidrogênio, separação de CO ₂ /CH ₄ , fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Solubilidade/ Difusão	Desidratação de álcoois, eliminação de compostos voláteis da água.

Fonte (Habert, 2006).

Os processos de evaporação baseiam-se na vaporização parcial de uma mistura líquida para que uma corrente de vapor seja permeada através da membrana devido à baixa pressão parcial aplicada no lado do permeado. A eletrodialise é baseada no potencial elétrico e por isto este processo pode ser aplicado apenas na separação de componentes com diferentes cargas elétricas. No processo de eletrodialise as membranas com e cargas positivas são montadas alternadamente e o transporte das espécies iônicas ocorre por difusão. No processo de destilação por membrana o gradiente de temperatura é a força impulsionadora e o transporte de vapor de água ocorre através de uma membrana hidrofóbica porosa seca.

3.3.3 Incrustações

Antes de examinar a formação da incrustação sobre a membrana é importante entender as maneiras pelas quais o fluxo através da membrana pode ser reduzido tomando como referência o fluxo do solvente puro sob as mesmas condições.

A redução do fluxo de permeado pode ser associada a dois processos: o primeiro é a polarização da concentração que é uma consequência natural da seletividade de uma membrana, a polarização leva a um acúmulo de partículas ou solutos em uma camada limite de transferência de massa adjacente à superfície da membrana. Devido ao processo de permeação as moléculas dissolvidas se acumulam na superfície da membrana reduzindo a atividade do solvente e consequentemente reduzindo o fluxo de solvente através da membrana. A polarização é um fenômeno inevitável e reversível e é ilustrado através da Figura 3.5.

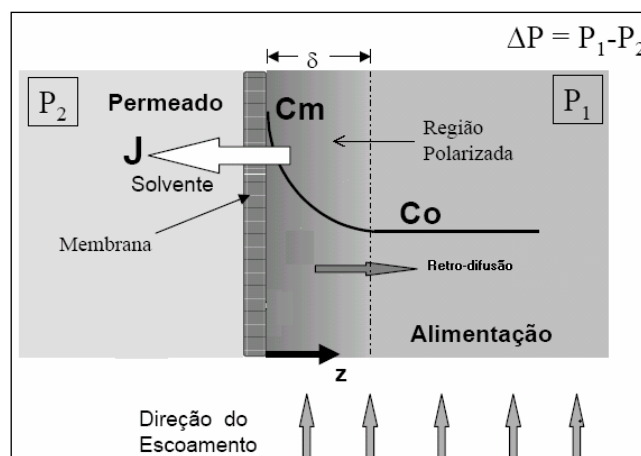


Figura 3.5. Ilustração do processo de polarização que ocorre sobre a membrana durante a filtração tangencial.

Fonte: (Habert, 2006).

O segundo processo que causa a redução do fluxo permeado é a incrustação da membrana propriamente dita, isto é, durante a filtração ocorre um acúmulo de material na membrana. A incrustação pode assumir as seguintes formas:

- **Adsorção:** ocorre quando interações específicas entre a membrana e o soluto ou entre a membrana e as partículas existentes na solução. Uma monocamada de partículas ou de soluto pode se formar mesmo na ausência de fluxo de permeado levando a uma resistência hidráulica adicional. Se o grau de adsorção for depende concentração, então a polarização da concentração aumenta o fenômeno de adsorção.
- **Bloqueio dos poros:** quando o solvente permeia através da membrana este leva solutos com dimensão semelhante as dos poros da membrana onde pode ocorrer o bloqueio dos poros levando a uma redução de fluxo devido ao fechamento (total, parcial ou interno) dos poros.
- **Deposição:** durante a permeação do solvente através da membrana pode ocorrer a deposição de partículas formando uma camada adicional e a deposição destas partículas camada por camada na superfície da membrana leva a uma importante resistência adicional. Isso é geralmente chamado de resistência do tipo torta.
- **Formação de gel:** para certas macromoléculas o nível de polarização de concentração pode levar à formação de um gel na vizinhança imediata da superfície da membrana, um exemplo é a solução de proteínas concentradas.

Os fenômenos de bloqueio são descritos em três mecanismos distintos: bloqueio total dos poros, bloqueio parcial dos poros ou bloqueio interno dos poros. O bloqueio completo dos poros ocorre quando as partículas atingem um poro aberto de tamanho menor que o tamanho da partícula fazendo com que este poro seja completamente bloqueado por uma partícula individual. Se o poro da membrana não estiver completamente bloqueado por uma partícula individual, o fenômeno de incrustação é chamado de bloqueio parcial dos poros. No bloqueio interno dos poros as partículas são depositadas na parede do poro da membrana.

Além dos mecanismos de bloqueio de poros uma camada de torta pode ser formada na superfície da membrana, essa torta é formada por diferentes tipos de soluto. Embora a formação da torta reduza o fluxo através da membrana a sua formação pode ser benéfica se uma camada de torta inerte for formada e atuar como um auxiliar da

filtração protegendo a superfície da membrana de outro material com um maior poder de incrustação ou até mesmo diminuindo a formação da torta devido ao fato do material ser pouco aderente à superfície da membrana. Na Figura 3.6 está apresentado um esquema ilustrativo dos mecanismos de incrustação.

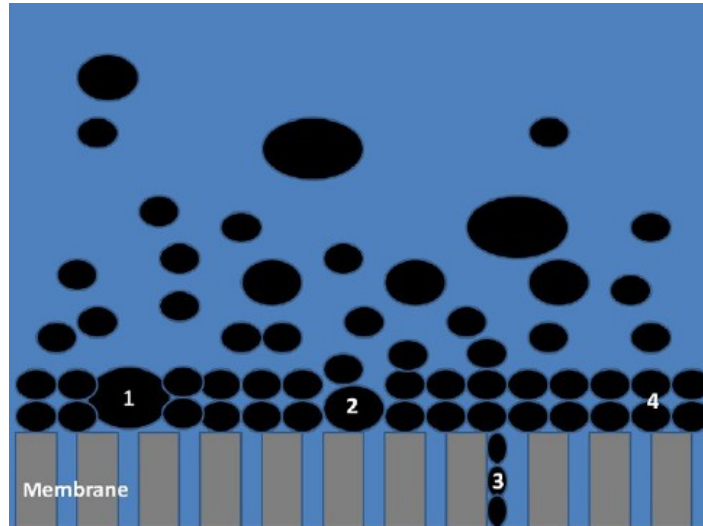


Figura 3.6. Mecanismos de incrustação na membrana (1) Bloqueio completo dos poros (2) bloqueio parcial dos poros (3) bloqueio interno dos poros (4) formação de torta.

Fonte: (Reis *et al.*, 2019).

Modelos matemáticos foram estudados por Hermia (1982) para filtração em configuração perpendicular e por Field *et al.* (1995) para filtrações tangenciais em que as equações encontradas na forma diferencial são mostradas através das Equações 2 e 3 respectivamente.

$$-\frac{dJ}{dt} = KJ^{3-n} \quad (2)$$

$$-\frac{dJ}{dt} J^{n-2} = K(J - J_c) \quad (3)$$

Nas Equações (2) e (3) o J é o fluxo mássico, t é o tempo de filtração, K é a constante da equação, J_c é o fluxo mássico no estado estacionário e n é o índice que está associado ao tipo de mecanismo de incrustação.

Os valores do índice n nas Equações (2) e (3) são fixados de acordo o mecanismo de incrustação: n = 0 para formação de torta, n = 1 para bloqueio parcial dos poros, n = 1,5 para bloqueio interno dos poros e n = 2 para o bloqueio total dos poros.

As Equações (2) e (3) podem ser resolvidas numericamente e os dados experimentais podem ser equacionados, o valor de (n) no melhor ajuste indica o tipo de incrustação predominante. Esses modelos são amplamente aplicados em estudos científicos para verificar a ocorrência de incrustações para tratamentos de bebidas por filtração por membranas. Nandi *et al.* (2012) aplicaram o modelo de Hermia (1982) para verificar que a formação de torta foi a predominante incrustação durante a filtração de suco de laranja.

3.4 Melhorias no Processo de Separação por Membranas

Algumas alternativas de pré-tratamento e de configurações são propostas para melhorar a eficiência do processo de separação por membrana, estas melhorias estão sempre relacionadas ao aumento do fluxo de permeado.

3.4.1 Ultrassom

A aplicação de ultrassom durante a filtração é uma promessa para reduzir ocorrências de incrustação (Kobayashi *et al.*, 1999; Kyllönen *et al.*, 2005). A utilização de um banho ultrassônico com frequência de 28 a 32 kHz e potência de 80 a 150 W acoplando ao módulo de filtração com uma membrana hidrofílica de 0,45 µm diminuiu o efeito da incrustação durante a clarificação do suco de romã diminuindo a formação da torta (Aliasghari *et al.*, 2015). O ultrassom age como agente de limpeza durante a operação e o aumento de temperatura causada pelo ultrassom também contribui para o aumento do fluxo de permeado.

3.4.2 Adição de coagulantes naturais

A adição de coagulantes para reduzir a turbidez e os sólidos em suspensão em bebidas é amplamente utilizada na indústria de alimentos e a busca por coagulantes naturais é um requisito recorrente em pesquisas. A capacidade coagulante do extrato das sementes de moringa (*M. oleifera*), Nirmali (*Strychnos potatorum*) e feijão (*Phaseolus vulgaris*) foram capazes de reduzir a turbidez da água, entretanto, o extrato da semente de moringa apresentou o melhor desempenho (Muthuraman e Sasikala, 2014). Diferentes materiais são apresentados na literatura com alto potencial para serem utilizados no processo de coagulação (Choy *et al.*, 2013) e a aplicação destes adsorventes naturais no tratamento macroscópico de bebidas é certamente uma área importante a ser estudada. A avaliação da concentração de quitosana e do extrato das

sementes de moringa (integral e desengordurada) foi objeto do estudo para a clarificação do extrato de pequi ("*Caryocar brasiliense Camb.*") onde se obteve uma redução significativa da turbidez, sólidos solúveis e um aumento do fluxo de permeado com a utilização deste pré-tratamento. Assim, o processo sequencial foi proposto para aumentar a eficiência na clarificação do extrato aquoso de pequi (Magalhães *et al.*, 2018).

3.4.3 Melhoria na hidrodinâmica

Espaçadores entre as membranas, escoamento pulsante, módulos vibracionais, promotores de turbulência e a inserção de chicanas são diferentes formas para promover o aumento do fluxo permeado procurando reduzir a camada polarizada.

Os espaçadores são componentes essenciais nos módulos de folhas planas quando estas são enroladas no formato espiral. No elemento filtrante em espiral o espaçador serve para definir a altura do canal de alimentação e também apresenta um obstáculo ao fluxo o que consequentemente aumenta a perda de carga no sistema. O design do espaçador requer correlações adequadas para transferência de massa e coeficiente de atrito e o estudo de sua geometria é fundamental para a melhoria do fluxo de permeado (Costa *et al.*, 1991)

A utilização de módulos vibratórios é uma forma de aumentar a taxa de cisalhamento e o aumento da taxa de cisalhamento sobre a superfície da membrana pode reduzir ou até evitar a formação de incrustações. A utilização de módulos vibratórios com membranas do tipo fibra oca para permeação de uma suspensão contendo *Saccharomyces cerevisiae* aumentou o fluxo permeado em aproximadamente 325% (Beier *et al.*, 2006). O movimento vibracional induz o aumento da taxa de cisalhamento sobre a superfície da membrana o que torna possível uma filtração com baixa velocidade e baixa pressão (Beier *et al.*, 2006). O fluxo de permeado aumenta proporcionalmente com o aumento da frequência de vibração em membranas planas na microfiltração e ultrafiltração de albumina sérica bovina (Akoum *et al.*, 2002).

O fluxo pulsante consiste em uma variação do tipo degrau da vazão de alimentação ao longo do tempo. O desempenho de filtração utilizando membranas tubulares foi aprimorado usando a técnica de fluxo pulsante onde o fluxo de permeado foi aumentado significativamente usando este modo operacional (Howell *et al.*, 1993; Jaffrin *et al.*, 1994).

A utilização de promotores de turbulência (PT) é outra forma de se aumentar a turbulência do escoamento no PSM quando se utiliza a configuração tangencial. PT são obstáculos no escoamento e sua inserção é uma alternativa para melhorar as condições hidrodinâmicas no escoamento em processos de filtração por membrana sem aumentar significativamente os custos de investimento e o consumo de energia uma vez que a utilização de promotores de turbulência gera o aumento da tensão de cisalhamento sobre a membrana e é eficaz para reduzir o processo de incrustação sobre a membrana (Tsai *et al.*, 2019).

Outro ponto que merece destaque foi o advento da impressão 3D que está revolucionando os meios produtivos com a possibilidade da impressão de diferentes formatos utilizando uma gama de materiais com um custo extremamente baixo (Chen, 2016). Promotores de turbulência podem ser confeccionados utilizando a tecnologia de impressão 3D (Krstić *et al.*, 2006; Armbruster *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2018).

3.5 Processamento de Sucos de Frutas

3.5.1 Processo Convencional de processamento de sucos de frutas

O processo convencional para o processamento de sucos de frutas consiste de na utilização de enzimas e na adição de agentes coagulantes com o objetivo de clarificação. Após a etapa de clarificação o suco de fruta passa para a etapa de concentração na qual geralmente são usados evaporadores.

As enzimas pectinase e amilase são as mais utilizadas no tratamento de suco de frutas, elas tem a finalidade de reduzir a viscosidade e reduzir as substâncias que formam gomas. O tratamento enzimático é importante para reduzir a turbidez e a viscosidade antes do processo de clarificação. Os agentes coagulantes (gelatina, bentonite, etc.) são assim adicionados ao suco para aglutinar e decantar as substâncias formadoras de turbidez entre outras. Na filtração convencional é utilizada terra diatomácea (kieselguhr) como meio filtrante para remover os sólidos suspensos e partículas coloidais entre outros. O processo de clarificação convencional geralmente é operado em batelada e durante o processamento também são adicionados agentes de estabilização e conservantes.

Após a etapa de clarificação o suco é concentrado por meio de evaporação. O suco de maçã geralmente é concentrado de 11,5 °Brix para mais de 70 °Brix. A concentração de bebidas na indústria é feita principalmente por evaporação térmica. A

evaporação térmica apresenta desvantagens quando aplicada a bebidas como sucos de frutas e chás. A aplicação de altas temperaturas, mesmo sob altas pressões ou vácuo, pode causar deterioração do produto como mudanças na cor, perda de valores nutricionais e desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis. Mudanças na cor e sabor podem ser ocasionadas pela reação Maillard na qual açúcares e aminoácidos reagem formando as melanoidinas que são substâncias com pigmentação marrom. Durante processos de aquecimento os bioativos presentes podem ser degradados.

A maioria das bebidas não-alcoólicas, como sucos de frutas *in natura* possuem altos valores de turbidez e viscosidade. Essas bebidas contêm componentes de baixa massa molecular (açúcares, ácidos, sais e compostos aromáticos), quantidades significativas de macromoléculas (100–1000 ppm) (pectinas, celulose, hemicelulose e amido) e componentes formadores de turbidez (sólidos suspensos, partículas coloidais, proteínas e polifenóis) (Girard e Fukumoto, 2000). Essas características de sucos de frutas *in natura* podem comprometer sua comercialização e alguns pré-tratamentos macroscópicos são propostos para clarificação de suco, principalmente, a fim de impedir o desenvolvimento de turbidez e sedimentação durante o armazenamento (Onsekizoglu, 2013).

O processo de clarificação depende principalmente da natureza da dispersão coloidal e do tipo de moléculas dissolvidas em solução (Rocha *et al.*, 2017). Métodos convencionais de clarificação envolvem tratamento enzimático, filtração simples e centrifugação sendo que a aplicação de coagulantes naturais, como a quitosana e sementes de *Moringa oleifera*, é uma área importante ainda a ser explorada na clarificação de bebidas não alcoólicas.

A centrifugação e decantação podem ser usadas para separar partículas sólidas de um meio líquido. Os princípios físicos que governam estes processos são os mesmos, mas a decantação ocorre sob o efeito da gravidade, enquanto a separação acelerada é possível pelo efeito de forças rotacionais. A separação do leite desnatado da nata é uma das técnicas mais antigas e difundidas da aplicação da centrifugação na indústria alimentícia. O processo a centrifugação separa sólidos suspensos de um meio líquido, como apresentado na Figura 3.7, neste processo a centrifugação foi realizada a 7000 rpm por 15 min para produzir um suco da fruta de araçá-roxo (*Psidium myrtilloides*) clarificado. O suco de fruta *in natura* foi preparado na concentração de 15% em peso em água.



Figura 3.7. Resultado visual do processo de centrifugação aplicado ao suco de araçá-roxo.

Fonte: (Reis *et al.*, 2019).

A centrifugação é um método útil para pré-tratar sucos antes do PSM, a fim de reduzir o teor de polpa em sucos de frutas. A centrifugação, como pré-tratamento, aumentou a o fluxo de permeado no processo de MF do suco de beterraba vermelha e de romã e não comprometeu seus valores nutricionais (Yousefnezhad *et al.*, 2017).

Tratamentos enzimáticos podem reduzir os valores de turbidez e viscosidade de sucos e também melhorar a eficiência do processo de filtração. No processamento de suco de frutas a taxa de hidrólise enzimática depende de vários fatores tais como o tempo de incubação, temperatura e concentração de enzima (Cerreti *et al.*, 2016). As enzimas pectinase são amplamente utilizadas nas indústrias de bebidas, especialmente para reduzir a viscosidade do suco de fruta (Sandri *et al.*, 2011). A pectina é uma molécula complexa que atua como polissacarídeo estrutural sendo a principal responsável pela viscosidade e turbidez em sucos *in natura* (Jayani *et al.*, 2005; Tapre e Jain, 2014).

A ação redutora de turbidez das pectinases é realizada principalmente via desestabilização eletrostática da pectina. A pectina é um ácido poligalacturônico parcialmente esterificados com grupos metoxila e suas ramificações carregadas positivamente reagem com a pectina que é carregada negativamente formando partículas aglomeradas que podem ser removidas da solução (Pinelo *et al.*, 2010). Cerreti *et al.* (2016) examinaram a utilização de enzimas na clarificação de suco de romã e concluíram que a combinação de pectinase e protease apresentaram os melhores resultados. A centrifugação após a adição de preparações contendo enzima pectinolítica

e ácido gálico foi eficaz na clarificação do suco de groselha preta e após o processo o suco apresentou uma redução da turbidez de aproximadamente 95% e também foi observada a diminuição do desenvolvimento de turbidez durante o seu armazenamento em câmara fria sem comprometer significativamente a quantidade de compostos fenólicos (Landbo *et al.*, 2006).

O processo clássico de clarificação industrial de sucos de frutas envolve enzimas, entretanto, a aplicação de agentes coagulantes como gelatina, sílica e bentonita para realizar a precipitação de sedimentos vem ganhando espaço (Pinelo *et al.*, 2010). O principal efeito da bentonite na clarificação é remover proteínas e coloides carregados positivamente enquanto que a gelatina, carregada positivamente, é usada para a remoção de moléculas carregadas negativamente de alto peso molecular como os taninos (Türkyılmaz *et al.*, 2012; Bagci, 2014). A gelatina quando é adicionada à solução forma pedaços de gel insolúveis que sedimentam lentamente sendo que durante o processo de gelificação e sedimentação também é possível remover o material insolúvel e particulado reduzindo a turbidez do produto final (Landbo *et al.*, 2006).

Bagci (2014) estudou um pré-tratamento no suco de romã para melhorar o desempenho de uma UF. Os parâmetros avaliados foram: acidez total, pH, compostos fenólicos totais, antocianinas, ácidos fenólicos individuais, atividade antioxidante total e características de cor. O aumento no fluxo de permeado de aproximadamente 50% foi observado com a inserção de uma etapa de pré-clarificação utilizando agentes coagulantes antes da etapa de UF.

Os coagulantes naturais são de grande interesse industrial uma vez que são biodegradáveis e não tóxicos sendo assim uma tecnologia verde (Ndabigengesere *et al.*, 1995; Muthuraman e Sasikala, 2014; Choy *et al.*, 2016). A quitosana é obtida a partir da desacetilação da quitina, sendo de natureza policatiónica e tem sido utilizada como um agente coagulante eficaz ajudando na separação de partículas suspensas de bebidas (Bough e Landes, 1976; Chatterjee *et al.*, 2004; Taştan e Baysal, 2017).

3.5.2 PSM para o processamento de suco de frutas

A clarificação do suco de fruta por MF e UF foi utilizada na década de 1970 como um processo alternativo para processos tradicionais de filtração. Embora alguns pré-tratamentos ainda sejam necessários antes da MF e da UF o suco obtido apresenta uma qualidade superior do que quando se usa agentes coagulantes. Os processos de MF e UF representam processos alternativos para a clarificação/concentração fazendo com

que o produto resultante apresente alta qualidade e apresentando o sabor fresco e natural da fruta. O principal objetivo da MF e UF de sucos de frutas é reter compostos de alta massa molecular e para permitir a permeação de compostos de baixa massa molecular, como açúcares, ácidos e sais com água. A MF também é usada pela indústria de processamento de suco de frutas para produzir um suco clarificado livre de microrganismos enquanto o fluxo de retentado consiste de uma polpa fibrosa concentrada. As características físico-químicas (cor, índice de escurecimento, pH e teor de sólidos suspensos) do suco de abacaxi microfiltrado durante o armazenamento em várias temperaturas não se alterou e o crescimento microbiano foi detectado após 6 meses de armazenamento (Laorko *et al.*, 2013).

A nanofiltração (NF) é um processo de separação acionado por pressão que tem propriedades que estão entre os de ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI), e pode separar partículas muito pequenas. A NF é amplamente utilizada na indústria de bebidas para a separação de contaminantes (Warczok *et al.*, 2004; Bhattacharjee *et al.*, 2017; Cassano *et al.*, 2018). A concentração de carotenóides e polifenóis do extrato aquoso de pequi (*Caryocar brasiliense*) pode ser aumentada utilizando o processo de NF com membranas de 200–300 Da, ensaios experimentais foram realizados na configuração perpendicular e tangencial e a retenção de bioativos no concentrado foi de quase 100% (Machado *et al.*, 2015). Na concentração de compostos bioativos de suco de morango por NF (membrana de difluoreto de polivinilideno (PVDF) com MWCO variando entre 150 e 300 Da e 6 bar de pressão transmembrana) com a utilização da MF como pré-tratamento para remoção do sólidos (membrana de poliamida com poro de 0,4 µm e 3 bar de pressão transmembrana) observou-se a retenção de até 95% dos compostos bioativos no concentrado e constatou-se que a atividade antioxidante pode ser correlacionada diretamente com os compostos retidos (Arend *et al.*, 2017). A NF é uma alternativa efetiva para a concentração dos bioativos em sucos naturais garantindo a manutenção da cor vermelha e dos compostos fenólicos do suco de morango.

A osmose inversa é aplicada pelas indústrias de processamento de alimentos para se concentrar, purificar e recuperar componentes valiosos. A principal vantagem de usar a osmose inversa para concentração de sucos de frutas em vez de evaporação é a preservação de compostos termo-sensíveis é economia de energia. O processo de osmose inversa é geralmente aplicado para remover altas quantidades de água alcançando concentrações na faixa de 20 a 25 °Brix e então se inicia o processo de evaporação onde então se atinge a concentração final de 75 °Brix. O processo

combinado (osmose inversa + evaporação) permite uma redução de energia economizando de 60% a 75% em relação à evaporação direta (Lipnizki, 2010).

A aplicação de eletrodialise pela indústria alimentícia ainda é limitada, entretanto, algumas aplicações potenciais podem ser citadas, como a desmineralização de leite e soro de leite (Andrés *et al.*, 1995) e desacidificação do suco de frutas (Vera *et al.*, 2007). A pervaporação, assim como a eletrodialise, é usada em poucas aplicações pela indústria alimentícia mas apresenta grande potencial para uso da remoção de álcool do vinho (Takács *et al.*, 2007) e na recuperação de aroma de cerveja, ervas e extratos (Catarino *et al.*, 2009; Jyoti *et al.*, 2015). A destilação utilizando membrana também é aplicada para a concentração de suco, incluindo maçã (Gunko *et al.*, 2006), groselha preta (Kozák *et al.*, 2009) e pera (Diban *et al.*, 2009).

3.6 Considerações finais

Os processos utilizando membrana são uma alternativa para o processamento de bebidas. Os processos de micro e ultrafiltração podem ser bem sucedidos e aplicados para a clarificação de bebidas como sucos de frutas e chás. Os processos de nanofiltração e osmose inversa são alternativas promissoras para a concentração de bebidas economizando energia e não comprometendo os aspectos sensoriais da bebida garantindo a completa remoção de microrganismos e mantendo o conteúdo nutricional. Processos de separação por membrana também são técnicas importantes para a concentração de compostos bioativos dos extratos de plantas, entretanto, uma das principais preocupações para a aplicação de processos utilizando membrana está nas ocorrências de incrustação na membrana que diminuem o fluxo de permeado ao longo do processo (Field *et al.*, 1995; Song, 1998; Guo *et al.*, 2012; Bhattacharjee *et al.*, 2017).

O processo global deve contemplar a etapa de extração e melhoria do extrato utilizando o PSM, assim, embora existam vários desafios, a tecnologia de extração aquosa associada ao processo de separação por membranas é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos produtos e processos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são descritos o material e as metodologias empregados para a preparação dos extratos de araçá-roxo, cubiu e camu-camu e definição da cinética de extração e as etapas para melhoria do extrato aquoso utilizando o processo de separação por membranas. Todos os ensaios e as análises foram realizados nos Laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal FEQUI/UFU, Uberlândia/MG.

4.1 Matérias-primas e reagentes

Os frutos de cubiu e camu-camu foram adquiridos na feira do produtor de Manaus e os frutos de araçá-roxo foram adquiridos no Pomar do Sítio Jardim Estância Brasil (Estrada Brasília 208 Atibaia SP, Brazil). Os frutos foram higienizados em água corrente, embalados em sacos plásticos de 200 g e mantidos em freezer comercial a -20°C até o momento de sua utilização. Os reagentes utilizados e seus fornecedores são especificados na Tabela 2.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados nas análises e seus fornecedores

Reagente	Fornecedor
2,2-Difenyl-1-picrylidrazyl (DPPH)	Sigma-Aldrich
Folin ciocalteu 2N	Dinâmica, Brasil
Ácido gálico 99,5%	Vetec, Brasil
Carbonato de Sódio Anidro	Dinâmica, Brasil
Cloreto de Alumínio PA	Dinâmica, Brasil
Rutina PA	Meta Química, Brasil
2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina TPTZ	Sigma-Aldrich
Álcool Metílico 99,8%	ISO FAR, Brasil
Ácido Clorídrico 36,5%	HEXIS, Brasil
Cloreto Férrico PA Hexahidratado	SYNTH, Brasil
Acetato de sódio anidro PA	SYNTH, Brasil
Ácido Acético PA	Anidrol, Brasil
Nitrito de sódio PA	Dinâmica, Brasil
Hidróxido de sódio PA	SYNTH, Brasil

4.2 Características biométricas dos frutos e sementes do araçá-roxo

A biometria dos frutos e sementes é uma ferramenta para detectar a variabilidade genética dentro de populações de uma mesma espécie (Dutra *et al.*, 2019). Para as análises biométricas foram utilizados 90 frutos do araçá-roxo retirados aleatoriamente

da amostra inicial. As características métricas foram obtidas com o auxílio de um paquímetro digital (modelo MTX-316119) com precisão de 0,01 mm. As características mássicas foram obtidas com auxílio de uma balança analítica (Shimadzu, modelo AX 200).

Foram avaliadas as seguintes características: (DP) diâmetro polar do fruto (mm); (DE) diâmetro equatorial do fruto (mm); relação DE/DP (%); massa do fruto (g); massa da semente (g); número de sementes por fruto (un); relação entre a massa de polpa e casca em relação ao peso do fruto (%) e a relação entre a massa de sementes em relação ao peso do fruto (%).

4.3 Preparo dos extratos aquosos

Os extratos aquosos das frutas foram preparados respeitando a proporção mássica definida de frutos e água destilada de 15:85 (Barros *et al.*, 2017). No processo de extração foram utilizados os frutos de maneira integral (casca, polpa e sementes). A água destilada foi adicionada aos frutos, previamente descongelados, na temperatura estipulada de cada extração. A mistura inicial de água e frutos foi triturada em mixer doméstico por 3 min e então submetida ao processo de extração na temperatura e tempo estipulados com agitação magnética a 450 rpm. Uma chapa de aquecimento com o sensor de temperatura dentro da solução foi utilizada para manutenção da temperatura de extração.

Um teste de extração inicial foi realizado a fim de verificar o rendimento da polpa, bem como outras características do extrato (turbidez e massa seca). Para o fruto araçá-roxo, foram realizadas seis extrações aquosas na temperatura de 80°C durante 40 min e ao final da extração a amostra foi submetida ao resfriamento rápido em banho de gelo garantindo assim a inativação enzimática. O extrato foi filtrado com auxílio de uma peneira de nylon comercial sendo a massa retida na peneira prensada manualmente e o sólido residual designado de “Torta”. A relação entre a massa do fruto solubilizada e a massa de frutos inicial foi definida como Rendimento da Polpa, conforme apresentado na Equação 4.

$$\text{Rendimento da Polpa (\%)} = \frac{\text{Massa de frutos inicial} - \text{Torta}}{\text{Massa de frutos inicial}} * 100 \quad (4)$$

4.4 Cinética de extração

Para a avaliação da cinética de extração dos bioativos foram definidas as seguintes temperaturas de extração: 40, 60, 80 e 90°C. Amostras de 5 mL foram coletadas a cada 10 min durante a extração sendo que o extrator foi mantido na temperatura em estudo durante todo o processo de extração e a manutenção da temperatura foi garantida por uma placa aquecedora com agitação (IKA C-MAG HS7) dotada de controlador de temperatura (ETS D5). O volume total de amostragem foi de 25 mL que foi 6% do volume total da amostra inicial garantindo assim a homogeneidade do processo durante todo o tempo de extração. As amostras coletadas foram mantidas em banho de gelo até o momento das análises. A diferença do tempo de espera entre a primeira e a última amostra foi de 80 min. Para a realização das análises foi necessária a etapa preliminar de centrifugação das amostras que ocorreu por 20 min a 8000 rpm garantindo a sedimentação das partículas em suspensão. Para as amostras de cubiu e camu-camu foi analisado somente o teor de compostos fenólicos e para o araçá-roxo as amostras foram avaliadas com relação ao % de inibição (DPPH), flavonóides totais (FT), teor de compostos fenólicos (TCF) e compostos antioxidantes (FRAP).

4.5 Planejamento Composto Central (PCC)

A influência da temperatura e do tempo de extração no teor de compostos fenólicos totais dos extratos de araçá-roxo e camu-camu foram verificadas de acordo com um planejamento composto central (PCC) sendo o Tempo (30 ~ 120 min) e a Temperatura (35 ~ 90°C) as variáveis independentes e o TCF a variável dependente. Os planejamentos foram iguais para as duas frutas e consistiu de 14 corridas experimentais com cinco réplicas no ponto central cada. As respostas do TCF obtidas no PCC foram aplicadas na metodologia de superfície de resposta, e os dados foram analisados utilizando o *software* STATISTICA[®] versão 7.

4.6 Pré-tratamento - Centrifugação

A etapa de centrifugação foi utilizada como pré-tratamento físico do extrato aquoso do araçá-roxo sendo o sobrenadante utilizado nos processos de clarificação/concentração. A centrifugação foi realizada com o auxílio de uma centrífuga Beckman Coulter Avanti J25. O extrato foi centrifugado por 20 min a 8000 rpm.

4.7 Filtração por membranas do extrato aquoso de araçá-roxo

4.7.1 Compactação da membrana

Antes da etapa de clarificação/concentração realizou-se o processo de compactação da membrana a ser utilizada através da passagem de água ultrapura na pressão de operação por 20 min para que as membranas tivessem sua estrutura adaptada ao sistema. Em seguida realizou-se a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana. A permeabilidade hidráulica correspondeu ao coeficiente angular da reta obtida no gráfico de fluxo permeado em função da pressão de operação.

4.7.2 Filtração em configuração perpendicular

Os testes de clarificação/concentração do extrato aquoso de araçá-roxo foram realizados em operação do tipo perpendicular. Na Figura 4.1 está apresentado um esquema do processo perpendicular de filtração empregado.

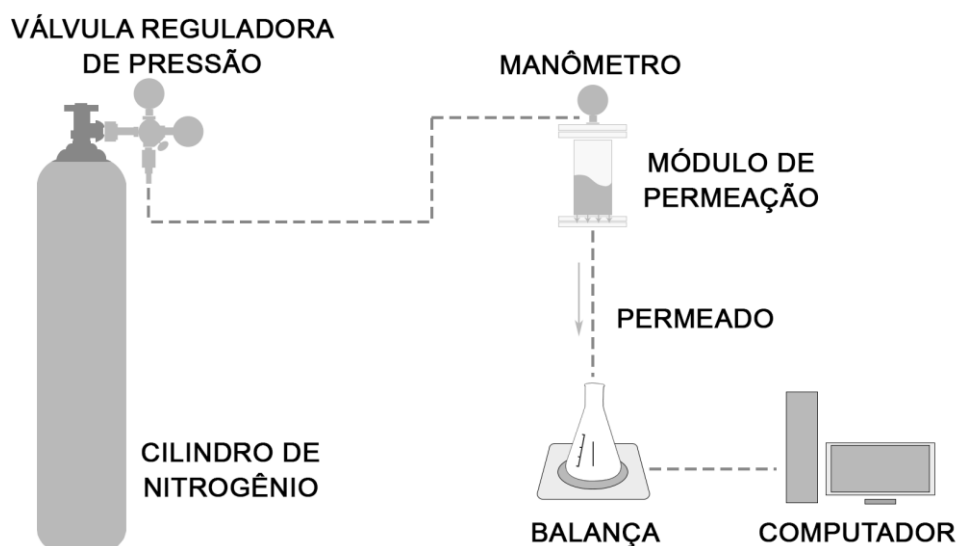


Figura 4.1: Ilustração esquemática do módulo de filtração utilizando o processo em perpendicular

Fonte: o autor

No sistema perpendicular, o processo de filtração foi composto por um cilindro de nitrogênio dotado de válvula reguladora de pressão para ajuste da pressão no módulo de permeação (MP). No MP foram acopladas as diferentes membranas comerciais. O módulo de permeação utilizado no processo em perpendicular era composto de uma câmara de alimentação que se localizava acima da membrana planar, na parte superior

da câmara era ligada a linha de gás onde a pressão de filtração era ajustada de acordo com a pressão desejada. Foram utilizados dois módulos de permeação (maior para clarificação e menor para concentração). O módulo pequeno utilizado no processo de concentração é mostrado através da Figura 4.2 e se diferenciava do módulo apresentado na Figura 4.4 pela menor área de filtração e por possuir uma câmara de alimentação própria.



Figura 4.2. Módulo de permeação utilizado no PSM em configuração perpendicular.

Fonte: o autor.

4.7.3 Filtração em configuração tangencial

A configuração em tangencial foi utilizada na etapa de concentração do extrato de araçá-roxo. Na Figura 4.3 está apresentado um esquema do processo de filtração em operação tangencial empregado para o tratamento do extrato de araçá-roxo.

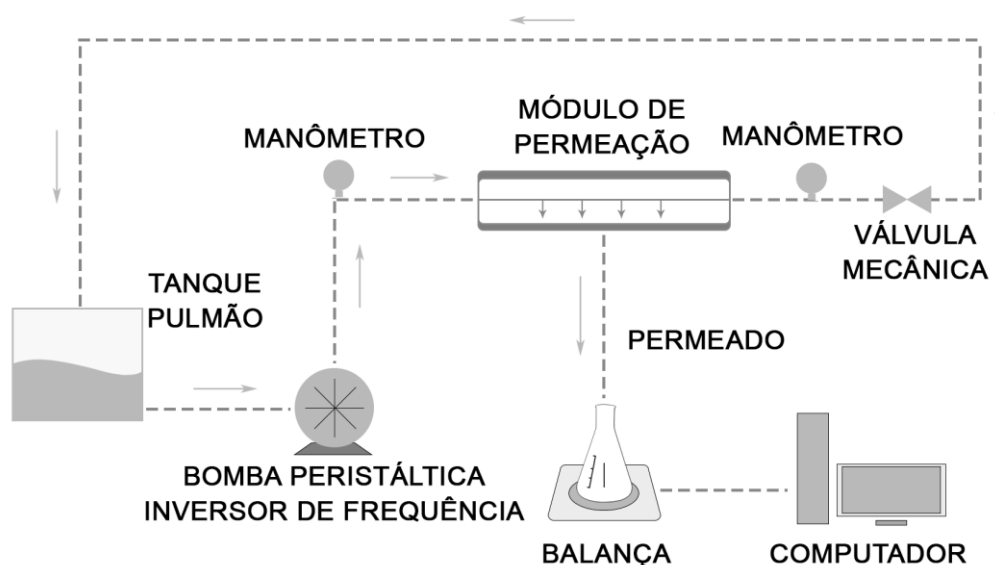


Figura 4.3: Ilustração esquemática do módulo de filtração utilizando no PSM no processo tangencial.

Fonte: o autor.

No processo de filtração tangencial, apresentado na Figura 4.3, foi utilizada uma bomba peristáltica com um inversor de frequência que garantia uma vazão constante que poderia ser ajustada de acordo com a necessidade. Uma válvula do tipo alívio de pressão mecânica (DECA DN20) foi colocada após a membrana e a abertura ou fechamento desta garantia a pressão desejada no módulo de filtração. O módulo de filtração utilizado do processo tangencial era composto da junção de dois discos em aço inox onde a membrana era acoplada na parte central, na parte superior eram acopladas os dutos de entrada do extrato e saída do concentrado e na parte inferior era acoplada o duto de saída de permeado.

Na Figura 4.4 é mostrado o módulo de filtração utilizado na configuração tangencial.

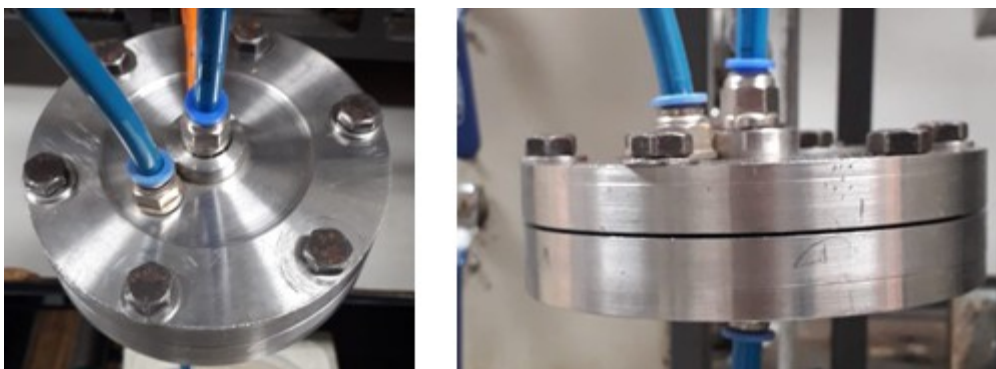


Figura 4.4: Foto do módulo de filtração utilizado com as membranas planas em configuração tangencial.

Fonte: o autor.

Além das membranas planas comerciais, avaliou-se também a eficiência de membranas cerâmicas com geometria do tipo fibra oca para o tratamento do extrato de araquá-roxo. As filtrações com as fibras ocas foram realizadas somente em operação tangencial. Para o acoplamento da membrana do tipo fibra oca ao sistema foi utilizado um módulo de acrílico desenvolvido na FEQUI/UFU cuja a foto é mostrada na Figura 4.5, o módulo foi acoplado ao sistema apresentado na Figura 4.3 em substituindo o módulo planar apresentado na Figura 11.

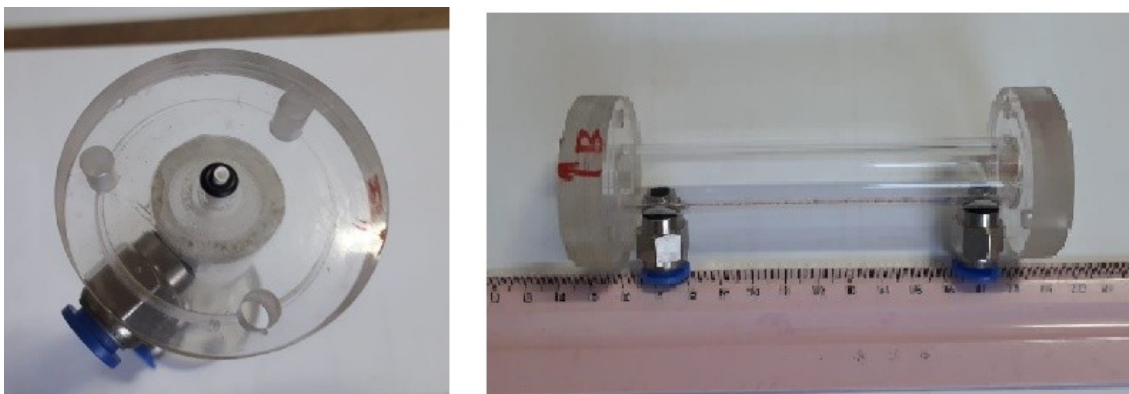


Figura 4.5. Foto do módulo de filtração em acrílico para membranas do tipo fibra oca.

Fonte: o autor.

A Figura 4.5 apresenta uma visão geral do módulo de filtração para membranas do tipo fibra oca desenvolvido no Laboratório de Filtração por Membranas da FEQUI/UFU. O módulo foi confeccionado em acrílico transparente de tal forma que era possível identificar possíveis imperfeições na membrana durante o processo de filtração.

O comprimento útil para a filtração é de 13,8 cm e o diâmetro externo máximo da fibra do tipo tubo oco a ser utilizada é de 3 mm. O módulo desenvolvido permite a filtração em configuração tangencial e perpendicular, entretanto, neste trabalho somente foi utilizada a configuração tangencial sendo o escoamento realizado na parte interna da membrana. A estanquidade do módulo é garantida pelo aperto das extremidades onde um anel flexível de borracha, ilustrado na Figura 4.6, foi utilizado como vedante do sistema.

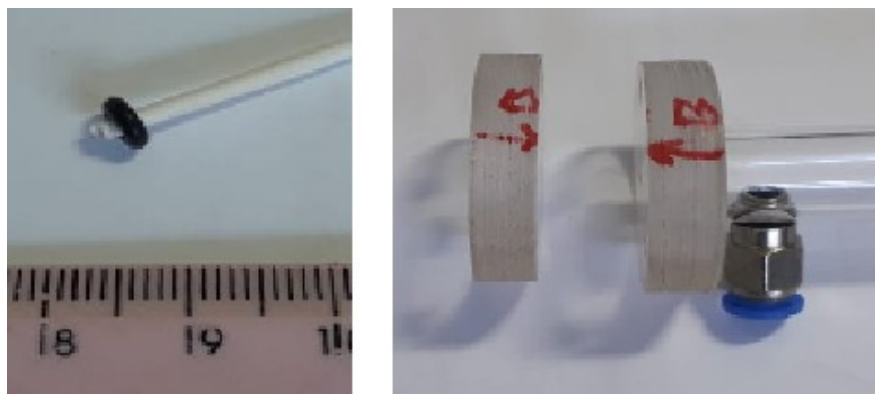


Figura 4.6. Detalhamento da fixação da membrana do tipo fibra oca ao módulo de permeação.

Fonte: o autor.

4.7.4 Características das membranas utilizadas

Para os testes utilizando o módulo planar tanto em operação perpendicular como em tangencial foram utilizadas membranas comerciais de diferentes materiais e porosidades, conforme apresentado na Tabela 4.2.

Para os testes utilizando as membranas cerâmicas produzidas a base de alumina e dolomita e geometria do tipo fibra oca foi utilizada somente a configuração tangencial do lado interno da membrana. A membrana cerâmica foi produzida no Laboratório de Separação por Membranas da FEQUI/UFU e foram gentilmente cedidas para essa pesquisa. Bessa *et al.* (2019) apresentaram as características da fibra produzida a partir de 25% de dolomita e 75% de alumina (base mássica), que quando sinterizada a 1350°C produziu um novo composto, espinélio. A morfologia da membrana cerâmica utilizada é apresentada na Figura 4.7 e a Tabela 4.3 apresenta as principais características dessa membrana.

Tabela 4.2. Características das membranas comerciais hidrofílicas utilizadas na filtração do extrato aquoso de araçá-roxo.

Aplicação	Fabricante	Material	Tamanho de poro/MWCO
Microfiltração	Millipore™	Mistura de acetato e nitrato de celulose	0,22 µm
Ultrafiltração	Millipore™	Mistura de acetato e nitrato de celulose	0,05 µm
Ultrafiltração	Microdyn-Nadir®	Polipropileno	10 kDa

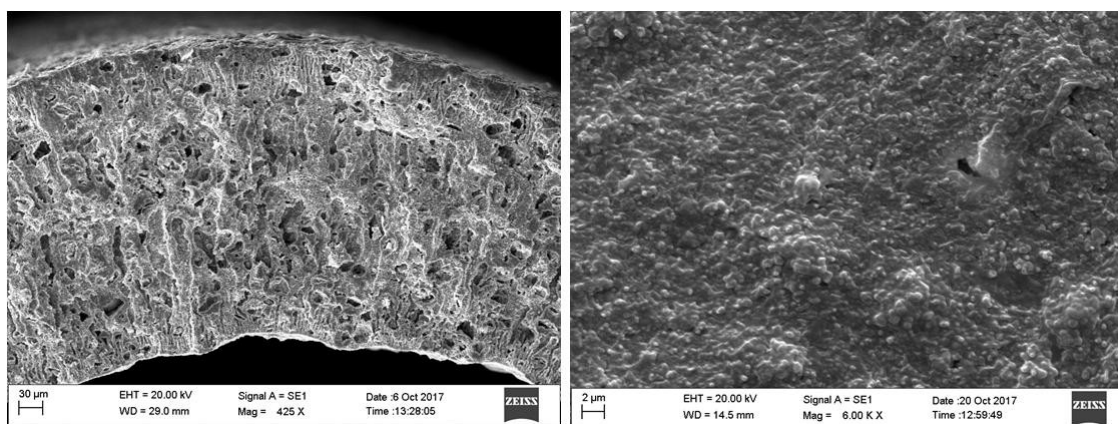


Figura 4.7. Morfologia da membrana cerâmica a base de alumina e dolomita do tipo fibra oca utilizada neste trabalho.

Fonte (Bessa *et al.*, 2019).

Tabela 4.3. Principais características da membrana cerâmica a base de alumina e dolomita do tipo fibra oca utilizada neste trabalho.

Parâmetro	Valor
Diâmetro externo	0,24 cm
Diâmetro interno	0,19 cm
Resistência mecânica	54,88 MPa

Fonte: (Bessa *et al.*, 2019).

4.8 Condições de operação para as filtrações do extrato de araçá-roxo

Para os processos de filtração com membranas foi utilizado o sobrenadante da centrifugação do extrato do fruto de araçá-roxo obtido na extração com temperatura de 80°C e tempo de 45 min que foi submetido a diversos processos de filtração por membranas. Os processos de filtração estão mostrados na Tabela 4.4, em cada processo o objetivo era de se clarificar ou concentrar o extrato aquoso de araçá-roxo.

Nas filtrações em configuração tangencial foi estabelecida uma vazão constante de alimentação do extrato de araçá-roxo com um fator de concentração fixo em 1,5 sendo que os demais parâmetros operacionais avaliados nos diferentes tratamentos do extrato de araçá-roxo com o processo de separação por membranas estão mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Condições de operação utilizadas para a filtração do extrato de araçá-roxo.

Processo	Tipo	Objetivo	Pressão relativa [kPa]	Membrana	Área de filtração [10^3 m^2]
1	DE	Clarificação	100	0,22 μm	3,850
2	DE	Clarificação	100	0,05 μm	3,850
3	CF	Clarificação	200	Fibra oca	0,823
4	CF	Concentração	500	10 kDa	5,540
4A	CF	Concentração	500	10 kDa	4,900
4B	CF	Concentração	500	10 kDa	4,900

4.9 Análise da utilização dos Promotores de turbulência

A fim de aumentar o fluxo de permeado nos processos de filtração foram projetados dois promotores de turbulência que foram acoplados no módulo de filtração planar e utilizados na configuração tangencial. A alteração no fluxo volumétrico ao longo do tempo com a utilização de promotores de turbulência foi comparada com a da filtração realizada no Processo 4 e foram realizadas com as mesma vazão e pressão de alimentação. As filtrações comparativas ao Processo 4 foram designadas como Processo 4A e Processo 4B e utilizaram os promotores de turbulência A e B, respectivamente. Os promotores de turbulência, desenvolvidos no laboratório de membranas da FEQUI/UFU, foram produzidos em impressora 3D (Sethi S2) utilizando filamento flexível da 3Dlab serão detalhados a seguir e estão ilustrados na Figura 4.8.

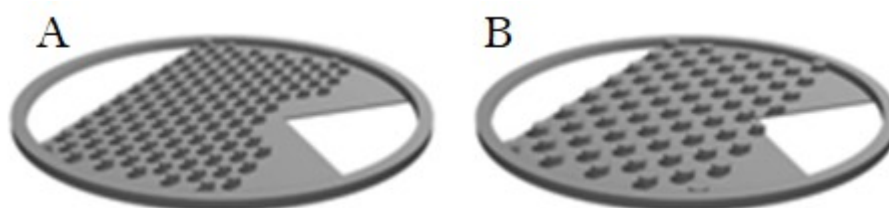


Figura 4.8. Detalhamento dos promotores de turbulência utilizados no módulo planar.

Fonte: o autor.

Os promotores de turbulência foram projetados com uma altura de pino (L_p) de 1,8 mm distribuídos ao longo da área circular central de filtração de maneira uniforme com espaçamento (d) constante. Os modelos foram nomeados como A e B.

- Modelo A: Espaçamento (d) 10 mm, 160 pinos e (ϕ_p) de 2,5 mm de diâmetro.
- Modelo B: Espaçamento (d) 6 mm, 67 pinos e (ϕ_p) de 3,5 mm de diâmetro.

A diferença entre os promotores A e B esta no diâmetro do pino (ϕ_p) e no espaçamento entre eles (d). Estes parâmetros podem ser melhor observados no detalhamento da Figura 4.9. A área de filtração sem a utilização dos promotores (filtração convencional. Processo (4)) era de 0,0054m² e no projeto dos promotores foi estabelecida uma redução da área de filtração de 12% com a utilização em ambos os promotores, essa redução de área de filtração foi devido ao contato dos pinos sobre a membrana. A área de filtração com a utilização dos promotores foi de 0,0049 m².

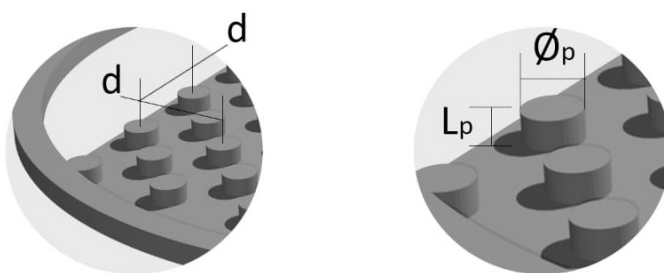


Figura 4.9. Ilustração do detalhamento das dimensões do promotor de turbulência planar.

Fonte: o autor.

Os promotores de turbulência foram utilizados de maneira comparativa ao processo de concentração do extrato de araquá-roxo (Processo 3, designado como processo convencional) onde foi avaliado o comportamento do fluxo de permeado ao longo do tempo. Na filtração convencional (Processo 3) foi utilizado um anel circular de vedação com altura de 1,8 mm que é melhor detalhado na Figura 4.10.



Figura 4.10. Anel de vedação utilizado na filtração do Processo 3.

Fonte: o autor.

4.10 Fluidodinâmica computacional

A fim de avaliar o efeito dos promotores de turbulência projetados no fluxo pela membrana utilizou-se a fluidodinâmica computacional.

4.10.1 Geometria e condições de contorno

Para aplicar o método do volume finito foram criadas, usando o *software* Gambit, modelos 3-D com as medidas do módulo de permeação, para a geometria foram utilizadas grades híbridas com elementos hexaédricos e tetraédricos não estruturados. Células mais refinadas foram aplicadas na região próxima à superfície da membrana a fim de obter um melhor detalhamento dos efeitos de parede e melhorar as respostas avaliadas. Na Figura 4.11 está mostrada as grades geradas para os modelos convencional, promotor de turbulência A, promotor de turbulência B respectivamente.

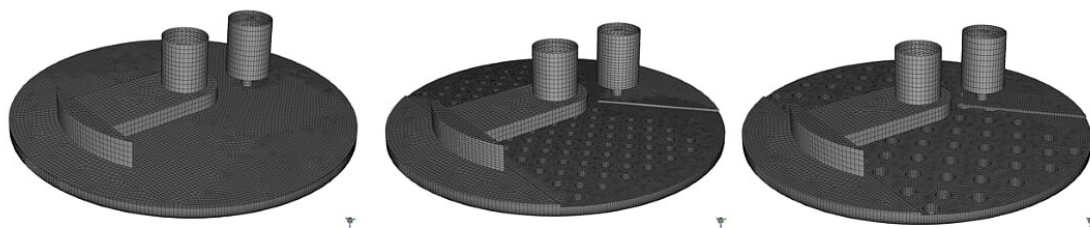


Figura 4.11. Ilustração da grade computacional gerada para o sistema convencional e com os promotores de turbulência utilizados no módulo planar

Fonte: o autor.

Para uma melhor definição dos parâmetros de saída da fluidodinâmica computacional foi realizado um refinamento da grade computacional na região que fica em contato com a membrana, esse detalhamento é mostrado na Figura 4.12.

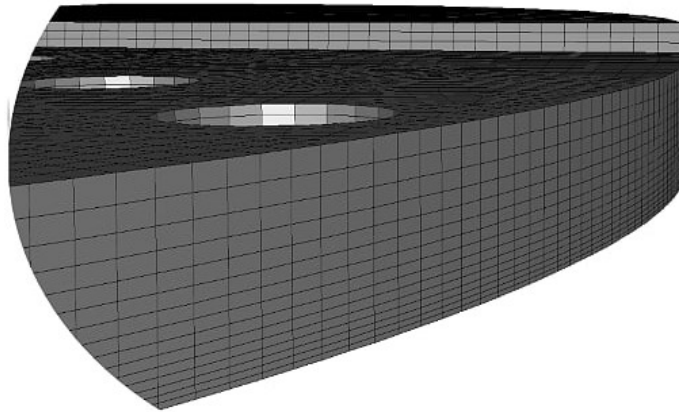


Figura 4.12. Detalhamento da grade computacional na superfície de contato com a membrana

Fonte: o autor.

É importante reforçar que a grade computacional gerada é a porção do módulo na qual o fluido irá escoar durante o processo de filtração. No o processamento o líquido a ser permeado entra no domínio através do orifício de entrada e se move em um canal guia até alcançar o bocal de alimentação e em seguida se espalha pela placa circular onde a membrana está localizada em sua base e finalmente o fluido deixa o domínio de estudo através do orifício de saída.

4.10.2 Abordagem utilizada na fluidodinâmica computacional

Foram utilizadas as equações de Navier-Stokes para fluidos incompressíveis com densidade e viscosidade constantes para determinar o comportamento do fluxo. As Equações 5 e 6 são as equações da continuidade e do momento, respectivamente.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \nabla \cdot (\rho v v) = -\nabla P + \nabla \cdot (\tau) + \rho g + S \quad (6)$$

Em que ρ é a densidade do fluido, v é o vetor de velocidade, t é o tempo, P é a pressão, τ é a tensão de cisalhamento, g é a aceleração gravitacional e S é o termo da fonte de energia.

O modelo de turbulência empregado foi a versão padrão do modelo k- ϵ , amplamente consolidado para escoamentos turbulentos e que não revelam grandes gradientes de pressão além de que no sistema estudado o fluido não sofre a influência de movimentos rotacionais.. Uma condição de velocidade nula foi aplicada às células dos limites de contato com o módulo de filtração e a vazão mássica utilizada nas simulações foi a vazão experimental com o valor de 0,01687 kg.s⁻¹. A pressão relativa de entrada utilizada para todos os procedimentos de simulação foi de 500 kPa, obtida experimentalmente, assim como as pressões relativas de saída medidas em 500, 480 e 450 kPa para os modelos convencional, Promotor A e Promotor B, respectivamente, que também foram obtidas experimentalmente.

O *software* FLUENT foi utilizado para a simulação e o dado de saída foi o contorno de tensão de cisalhamento sobre a membrana. Os métodos de solução aplicados para o acoplamento pressão-velocidade foi o algoritmo SIMPLE. O critério absoluto de convergência para os resíduos foi de 10⁻⁵ e o tamanho do intervalo de tempo utilizado foi de 10⁻⁵ s. As simulações foram realizadas em regime transiente até atingir 1,5 s que é o dobro do tempo médio de permanência do fluido no domínio de estudo que foi calculado em 0,75 s, o resumo das propriedades e informações é demonstrado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Resumo das propriedades e informações utilizadas na fluidodinâmica computacional avaliando os processos 4, 4A e 4B

Propriedade	Informação
Vazão mássica de alimentação [kg.s ⁻¹]	0,01687
Pressão de entrada [kPa]	500
Pressões de saída Convencional [kPa]	500
Pressões de saída Promotor A [kPa]	450
Pressões de saída Promotor B [kPa]	480
Condição nas paredes	No-slip (Não deslizamento)
Acoplamento Pressão-Velocidade	SIMPLE
Gradientes	Least Squares Cell Based
Pressão	PRESTO!
Momento	<i>Second Order Upwind</i>
Energia Cinética Turbulenta	<i>Second Order Upwind</i>
Taxa de dissipação turbulenta	<i>Second Order Upwind</i>
Critério de convergência (Resíduos)	10 ⁻⁵
Tamanho do passo (<i>Time-step size</i>)	1 10 ⁻⁵ s
Tempo total simulado (Flow time)	1,5 s

As geometrias 3D e a malha foram criadas usando o *software* Gambit® 2.4.6 onde foram utilizadas estruturas híbridas com elementos hexaédricos e tetraédricos não estruturados com o número de elementos do módulo de filtração com geometrias convencional, promotor A e promotor B de 241773, 360919 e 250450 respectivamente. Células mais finas foram aplicadas na região próxima à superfície da membrana, a fim de considerar os efeitos da parede e melhorar os resultados das tensões de cisalhamento.

4.11 Ajuste matemático do decaimento de fluxo

Para todas as filtrações realizadas fez-se a modelagem matemática do decaimento de fluxo ao longo do tempo de filtração conforme equações apresentadas por Hermia (1982), para filtração em configuração perpendicular, e por Field *et al.* (1995) para filtrações tangenciais. O modelamento matemático utilizado correlaciona o fluxo de permeado em função do tempo.

Para a resolução das equações foi utilizado o método de Runge-Kutta de quarta ordem onde o valor do coeficiente de regressão aliado com o gráfico e o aspecto visual da membrana foi utilizado para se determinar o tipo predominante de incrustação.

4.12 Análises físico-químicas

As seguintes análises físico-químicas, descritas a seguir, foram realizadas a fim de verificar a concentração de bioativos durante o processo de filtração do arará-roxo nas frações de alimentação, permeado e concentrado.

4.12.1 Atividade antioxidante (% Inibição do DPPH)

A determinação da atividade antioxidante pode ser avaliada em termos de potencial de inibição da oxidação do radical DPPH (Pavithra e Vadivukkarasi, 2015). Em ambiente escuro foram homogeneizados 0,125 mL do extrato, previamente diluído em água destilada 2:50 (v/v), com 4,5 mL de DPPH 0,06 mM (diluído em metanol). Foram utilizados como padrões o Álcool metílico PA (Branco) e uma solução de 4,5 mL de DPPH 0,06 mM com 0,125 mL de água destilada (Controle). Após 40 min foram realizadas as leituras em triplicata utilizando um espectrofotômetro (UVmini – 1240 Shimadzu), a 515 nm. Os resultados foram expressos em porcentagem de inibição conforme Equação 7.

$$\% \text{ Inibição} = \left[\frac{\text{Leitura do Controle} - \text{Leitura da Amostra}}{\text{Leitura do controle}} \right] * 100 \quad (7)$$

4.12.2 Teor de Compostos Fenólicos (TCF)

A determinação de teor de compostos fenólicos foi conduzida conforme procedimento colorimétrico (Singleton e Rossi, 1965) com modificações. Uma alíquota de 0,125 mL das amostras dos extratos, previamente diluído em água destilada 2:50 (v/v), foi misturada com 0,125 mL do reagente de Folin Ciocalteu. Após 5 min, um volume de 2,25 mL de solução de carbonato de sódio (28 g/L) foi adicionada e a mistura foi mantida em ambiente escuro por 60 min. Toda a análise foi realizada a temperatura ambiente. A absorbância a 725 nm foi determinada em espectrofotômetro UV/Visível utilizando o espectrofotômetro UVmini – 1240 Shimadzu. Todas as amostras foram analisadas em triplicata, e o conteúdo de fenólicos totais foi calculado por meio de curva-padrão de ácido gálico, previamente confeccionada, gerando os resultados em equivalente em ácido gálico por 100 g de fruto fresco (mg EAG)/(100 g f.f.).

4.12.3 Flavonóides (FT)

A concentração de flavonóides no extrato pode ser determinada por titulações das amostras com adaptações nos volumes reacionais e realizando a construção de curva padrão específica (Karadeniz *et al.*, 2005). Soluções de rutina de diferentes concentrações (20 - 80 µg mL⁻¹) foram utilizadas para construção da curva de calibração. Para cada concentração coletou-se um volume de 0,5 mL de amostra de extrato, previamente diluído em água destilada 1:5 (v/v). Em seguida, 0,3 mL de solução de NaNO₂ (5%) foram adicionados em cada tubo. Depois de passados 5 min, adicionou-se 0,6 mL de AlCl₃ (10%) e, finalmente, após 6 min, um volume de 2 mL da solução de NaOH (1 M) foi adicionado em cada tubo. A solução foi agitada vigorosamente e a absorbância foi lida imediatamente no comprimento de onda de 510 nm. Os resultados foram expressos em mg de Rutina por 100 g de fruto fresco (mg Rutina / 100 g f.f.).

4.12.4 Capacidade antioxidante (FRAP):

A capacidade antioxidante de cada amostra foi estimada pelo método redução do ferro (FRAP) (Rufino, 2006). O reagente FRAP é obtido a partir da combinação de 25 mL de tampão acetato 0,3 M, 2,5 mL de uma solução de TPTZ 10 mM e 2,5 mL de uma solução aquosa de cloreto férrico 20 mM, devendo ser usado imediatamente após sua preparação. A solução de TPTZ 10 mM foi preparada dissolvendo-se 0,0780 g de TPTZ em 5 mL de HCl 40 mM e completado o volume para 25 mL em um balão volumétrico com HCl 40 mM. Esta solução foi homogeneizada e transferida para um frasco de vidro âmbar devidamente etiquetado que foi armazenado sob refrigeração por até um mês. Uma alíquota de 1,250 mL da amostra de extrato, previamente diluído em água destilada 2:50 (v/v), foi transferida para um tubo de ensaio onde foram adicionados 2,25 mL do reagente FRAP. A mistura foi homogeneizada e mantida em banho-maria a 37°C por 30 min. As leituras de absorbância foram então realizadas a 595 nm usando o espectrofotômetro UVmini – 1240 Shimadzu. O reagente FRAP com 1,250 mL de água destilada foi utilizado como branco para calibrar o espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em mg de sulfato ferroso por g de fruto fresco.

4.12.5 Determinação da massa seca

A determinação da massa seca das amostras foi determinada por método gravimétrico. Inicialmente, cápsulas de porcelana foram secas na estufa (Biomatic, Brasil) a 105°C por 1 h. Em seguida, as cápsulas de porcelana secas e de massa conhecida, contendo 5 g de amostra, foram colocadas na estufa a 105°C até peso constante. Posteriormente, a amostra foi resfriada no dessecador até a temperatura ambiente e pesada na balança analítica (Shimadzu AX 200, Brasil). O procedimento, de aquecimento e resfriamento, foi repetido até que a amostra atingisse massa constante.

4.12.6 Determinação da turbidez e cor

As medidas das cores foram expressas em termos de luminosidade L^* e os parâmetros de cromaticidade a^* e b^* usando um colorímetro (Konica Minolta Chroma Meter CR-5) no modelo de transmitância. A turbidez foi verificada em um turbidímetro calibrado (Nova Organica HD 114). Todas as análises foram realizadas em triplicado e os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão.

4.12.7 Análises cromatográficas

Para a determinação dos compostos foi utilizada a técnica de cromatografia de alta eficiência (CLAE). O equipamento foi um cromatógrafo (marca Shimatzu modelo LC-20A Prominence) dotado de um amostrador automático e a coluna uma Discovery HS C18, 5 μm de dimensão 25 cm por 4,6 mm.

A amostra a ser analisada foi submetida a um pré-tratamento que consistiu de uma etapa de liofilização seguida da resuspensão da amostra em solução de água-metanol (70:30 (v/v)) com posterior centrifugação (5000 rpm por 10 min) e filtração (filtro para seringa de 0,22 μm) (Santos *et al.*, 2017; Magalhães *et al.*, 2018)

Para a determinação de ácido gálico, cafeína, Galato de -(-) epigallocatequina (EGCG), Catequina, Epicatequina e Epigalo catequina (EGC) foi empregada a metodologia descrita por Wang *et al.* (2000) onde foi aplicada uma vazão da fase móvel de 1,0 mL min^{-1} , temperatura de 30°C, comprimento de onda de 270 nm e uma injeção de um volume de 20 μL de amostra preparada. A fase móvel única utilizada foi metanol/água/ ácido ortofosfórico na proporção de 20/79,9/0,1 em volume.

Para a determinação da concentração de rutina, quercitina e kaempferol foi empregada a metodologia adaptada de Yang *et al.* (2011) onde foi aplicada uma vazão da fase móvel de 0,7 mL min^{-1} , temperatura de 40°C, comprimento de onda de 320 nm com injeção um volume de 10 μL de amostra preparada. As fases móveis utilizadas neste método foram água acidificada com ácido fosfórico 1% (fase A) e metanol (fase B). A eluição dos compostos fenólicos foi realizada através de um gradiente entre as duas fases móveis como se segue: 0-15 % B em 2 min, 15-25 % B em 5 min, 25-30 % B em 10 min, 30-35 % B em 15 min, 35-50 % B em 25 min, 50-60 % B em 30 min, 60-80 % B em 35 min, 80-100 % B em 45 min e 100-5 % B em 60 min.

A determinação da concentração ácido caféico, genipina, ácido ferúlico, ácido clorogênico e ácido elágico foi obtida utilizando a metodologia descrita por Ribeiro *et al.* (2015) onde foi aplicada uma vazão da fase móvel de 0,7 ml min^{-1} , temperatura de 40°C, comprimento de onda de 280 ou 320 nm com injeção um volume de 10 μL de amostra preparada. As fases moveis consistiam de 2% (v/v) ácido acetico em água (fase A) e 0.5% ácido acetico em água e acetonitrila (50:50, v/v; fase B) e o metodo seguiu o seguinte gradiente: de 10 a 24% B (20 min), de 24 a 30% B(20 min), de 30 a 55% B (20 min), de 55 to 100% B (15 min),100% B isocratico (8 min), de 100 a 10% B (2 min).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de Compostos Fenólicos (TCF) nos frutos de cubiu

Os resultados do teor de compostos fenólicos (TCF) das amostras coletadas ao longo do tempo em diferentes temperaturas de extração são mostrados em forma gráfica da Figura 5.1.

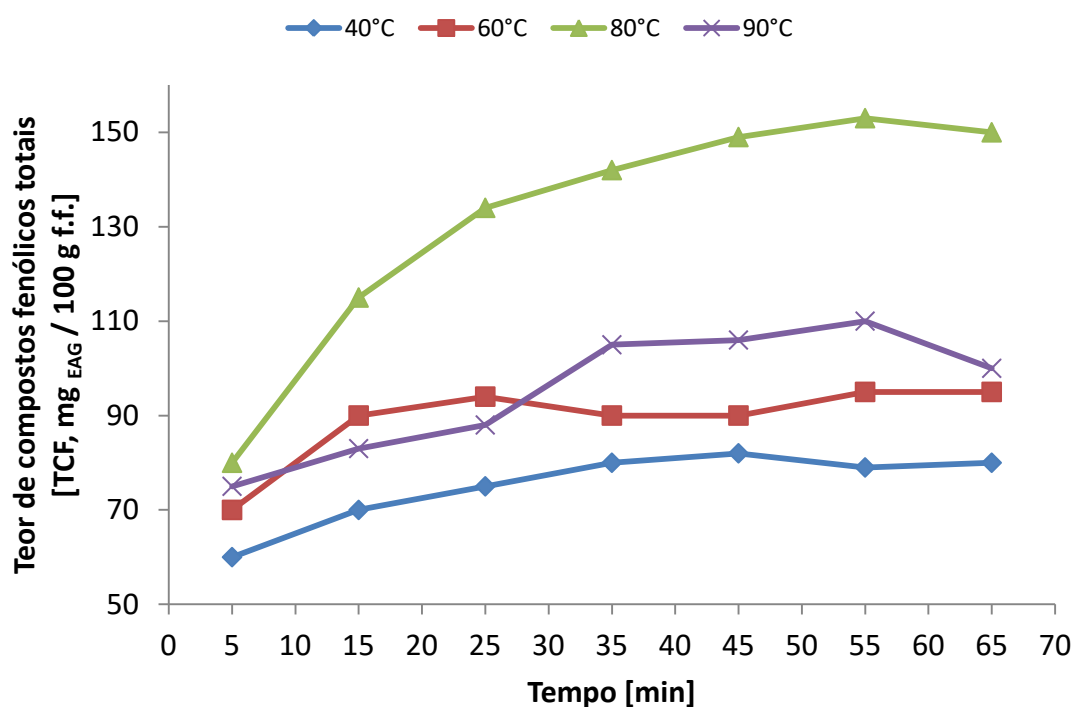


Figura 5.1: Cinética de extração aquosa do teor de compostos fenólicos (TCF) do fruto de cubiu em função do tempo e temperatura.

De acordo com a Figura 5.1, observa-se que o tempo e a temperatura influenciam diretamente na extração de compostos fenólicos do fruto de cubiu. A análise dos resultados experimentais comprova que o aumento da temperatura favorece a solubilidade dos compostos fenólicos até a temperatura de 80°C e, após 45 min de extração, não houve incremento significativo na concentração de compostos fenólicos em solução.

O aquecimento de extratos vegetais na faixa de temperatura entre 52°C e 67°C pode amolecer o tecido da parede celular e hidrolisar os compostos fenólicos ligados, consequentemente aumentando sua solubilidade (Tabaraki *et al.*, 2012). O aumento da temperatura auxilia de forma positiva a extração de compostos fenólicos, no entanto

algumas classes são termossensíveis, sendo necessário manter a temperatura de extração abaixo de 65,2°C (Silva *et al.*, 2007). Na extração do cubiu observou-se que somente na temperatura de 90°C e após 55 min de extração ocorre o decaimento da concentração dos compostos fenólicos. Comparando as curvas de 80 e 90°C observa-se um maior teor de compostos fenólicos durante a extração a 80°C indicando que ocorre a inativação destes compostos a uma temperatura de 90°C.

A temperatura e o tempo influenciaram diretamente na extração de compostos fenólicos do cubiu (*Solanum sessiliflorum*). Após 45 min de extração obteve-se a uma estabilização na concentração de compostos fenólicos e após este período observou-se o decaimento destes somente na temperatura de 90°C indicando uma possível degradação destes bioativos. A maior concentração de compostos fenólicos em solução foi obtida na temperatura de 80°C após 55 min de extração com o valor de 153,65±4,11 mg EAG/100 g ff.

O extrato aquoso de cubiu apresentou teor de compostos fenólicos semelhantes a outras frutas exóticas, tais como bacuri (*Platonia insignis*) (23,8 mg EAG 100 g⁻¹), cajá (*Spondias mombin*) (72,0 mg EAG /100 g), umbu (*Spondias tuberosa*) (90,4 mg EAG 100 g⁻¹), mangaba (*Hancornia speciosa*) (169,0 EAG 100 g⁻¹) e uvaia (*Eugenia pyriformis*) (127,0 mg EAG / 100 g) (Rufino *et al.*, 2010), ou mesmo quando comparado com outras frutas tradicionais como abacate (*Persea americana*) (106 mg EAG / 100 g) e manga (*Mangifera indica*) (121 mg EAG / 100 g) (Gregoris *et al.*, 2013).

5.2 Teor de Compostos Fenólicos (TCF) dos frutos de camu-camu

Os resultados do teor de compostos fenólicos (TCF) das amostras coletadas ao longo do tempo de extração são mostrados em forma gráfica na Figura 5.2.

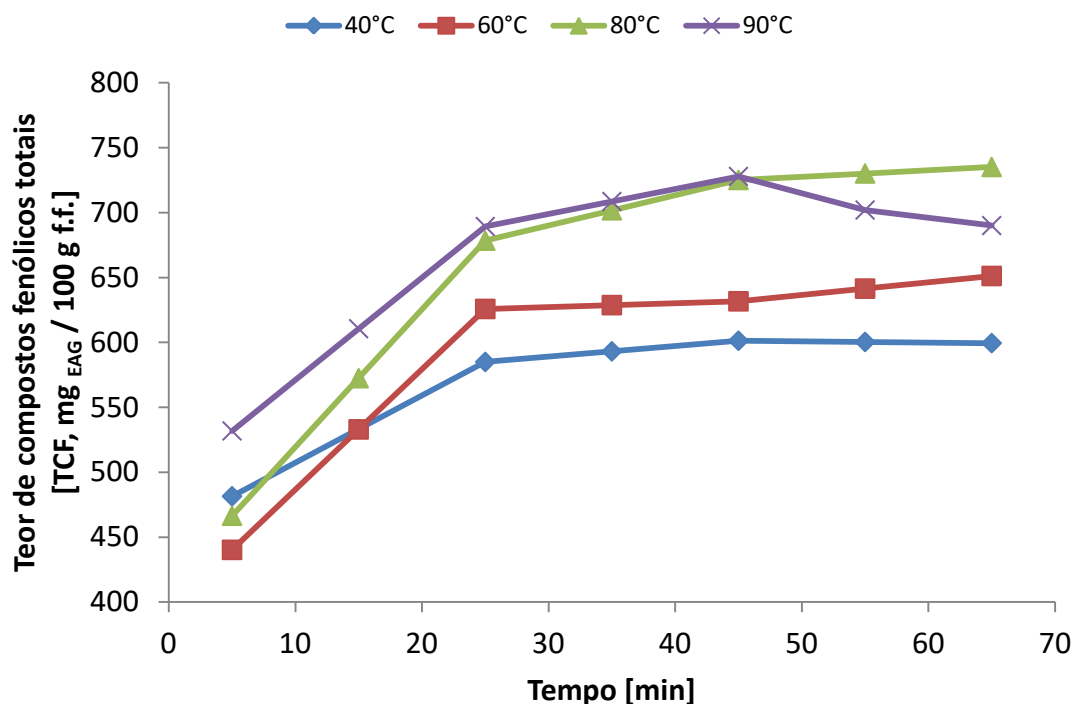


Figura 5.2: Cinética de extração aquosa do teor de compostos fenólicos (TCF) do fruto de camu-camu em função do tempo e temperatura.

De acordo com a Figura 5.2 observa-se que o tempo e a temperatura influenciam diretamente na extração de compostos fenólicos do camu-camu. A análise dos resultados experimentais comprova que o aumento da temperatura favorece a solubilidade dos compostos fenólicos até a temperatura de 80°C e após 45 min de extração não houve incremento significativo na concentração de compostos fenólicos em solução.

O maior valor do TCF encontrado foi $732 \pm 6,34$ EAG / 100 g ff que ocorreu após 65 min de extração na temperatura de 80°C entretanto, este valor é apenas 1% maior do valor encontrado após 45 min de extração na mesma temperatura indicando que tempos superiores a 40 min não alteram significativamente o teor de compostos fenólicos na solução.

Na extração utilizando metanol e água foram encontrados valores na ordem de 1800 EAG/100 g ff (Jáuregui *et al.*, 2007; Chirinos *et al.*, 2010) que são bem superiores

ao encontrado neste trabalho entretanto na retirada posterior do solvente orgânico pode ocorrer uma redução significativa dos bioativos em solução.

5.2.1 Avaliação da extração aquosa do Camu-Camu via Planejamento Composto Central (PCC)

A execução dos experimentos do PCC foi conduzida em ordem aleatória e os resultados consolidados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Dados de Temperatura e Tempo utilizados e suas respostas (TFC) no Planejamento Composto Central (PCC) para avaliação da extração aquosa do camu-camu.

Ensaio	Tempo [min]	Temperatura [°C]	TCF [mg EAG/100 g f.f.]
1	43	43,0	567,54
2	107	43,0	614,73
3	43	82,0	595,69
4	107	82,0	585,42
5	75	62,5	642,83
6	75	62,5	636,77
7	75	62,5	623,97
8	30	62,5	553,94
9	120	62,5	630,37
10	75	35,0	522,46
11	75	90,0	521,62
12	75	62,5	588,96
13	75	62,5	613,71
14	75	62,5	609,16

Os ajustes do modelo aos dados experimentais foi verificado pela metodologia da ANOVA ($p > 0,1$). Observa-se que no gráfico de Pareto, mostrado na Figura 5.3, o efeito de Temperatura quadrático é o mais significativo dos efeitos seguido pelo Tempo linear, os demais efeitos podem ser desprezados.

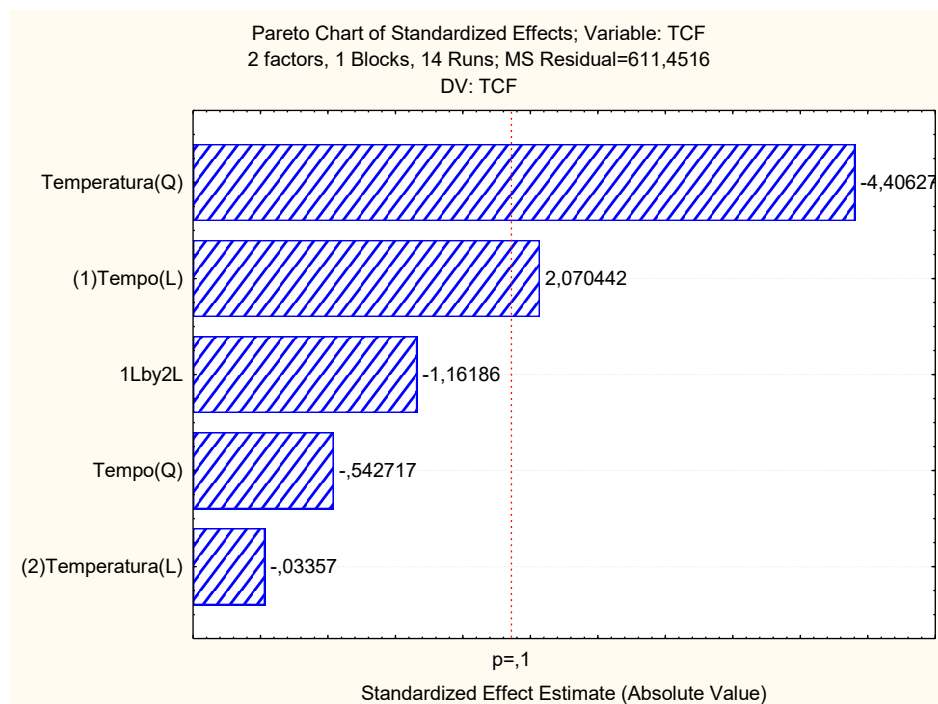


Figura 5.3: Gráfico de Pareto para os efeitos estimados do PCC da extração aquosa do camu-camu.

Na curva de nível mostrada na Figura 5.4 observa-se que tempos superiores a 120 min com temperaturas na faixa de 50 a 60°C maximizam a extração dos compostos fenólicos sendo o ponto de 153,75 min e temperatura de 53,86°C o ponto de máximo no valor de 641,54 mg EAG/100 g ff.

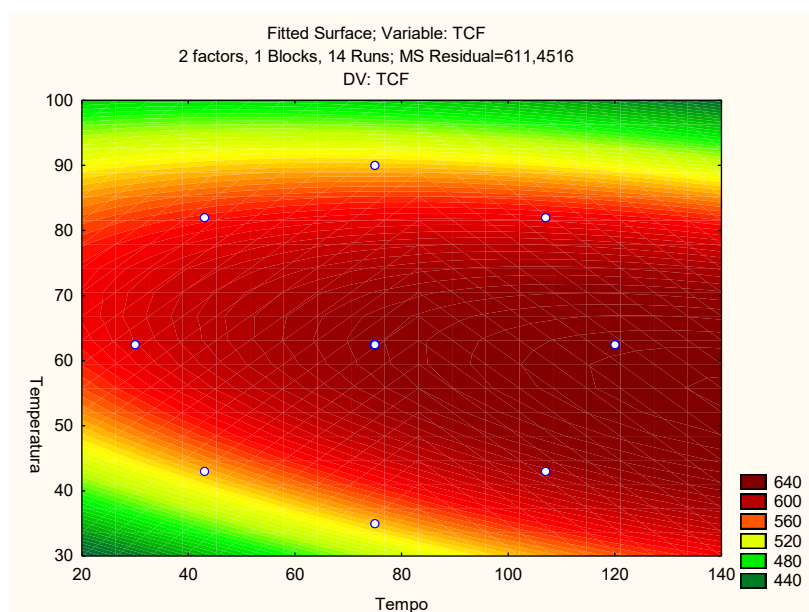


Figura 5.4: Curva de nível do PCC da extração aquosa do camu-camu.

A extração aquosa do camu-camu para obtenção de compostos fenólicos é influenciada por um componente quadrático de temperatura e por um componente linear do tempo. Com a utilização de um PCC foi possível determinar teoricamente o valor do TCF em função da temperatura e do tempo, entretanto, o modelo deve ser utilizado com cautela uma vez que coeficiente de determinação encontrado foi de 0,76. No estudo também foi possível traçar a superfície de resposta de TCF onde é se pode determinar uma faixa otimizada das variáveis utilizadas.

5.3 Teor de Compostos Fenólicos (TCF) dos frutos de araçá-roxo

Os resultados do teor de compostos fenólicos (TCF) das amostras coletadas ao longo do tempo de extração são mostrados em forma gráfica na Figura 5.5.

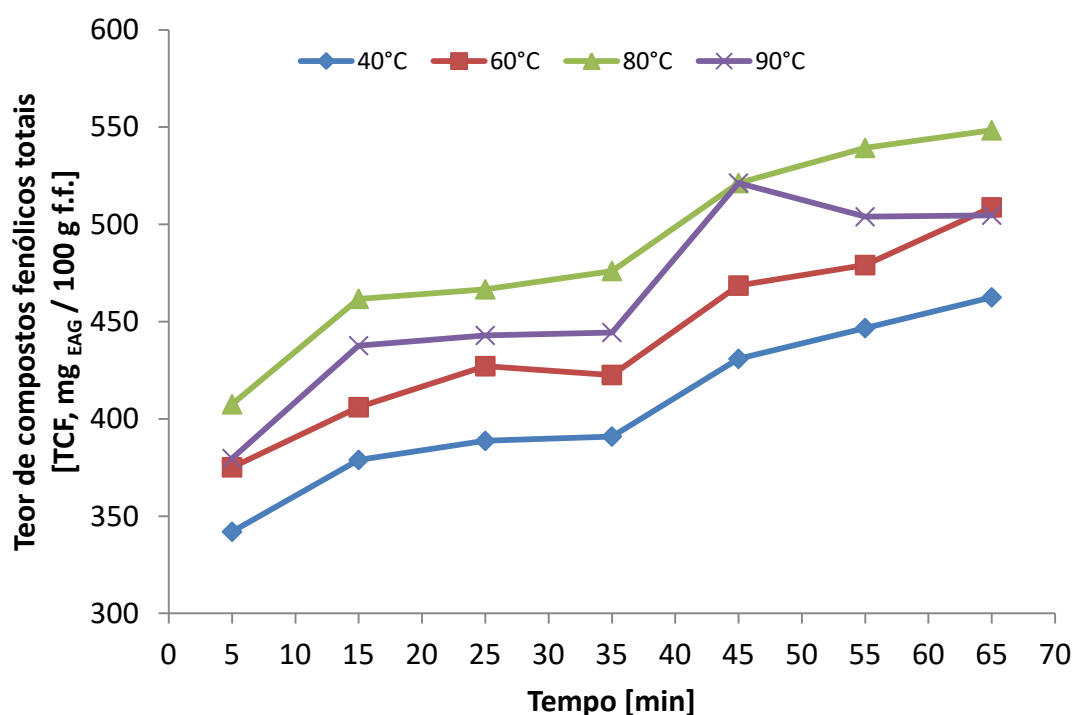


Figura 5.5: Cinética de extração aquosa dos Compostos Fenólicos expresso em TCF do fruto de araçá-roxo em função do tempo e da temperatura.

Observa-se na Figura 5.5 um incremento dos compostos fenólicos ao longo do tempo nas temperaturas de 40, 60 e 80°C durante todo o experimento entretanto, na temperatura de 90°C, após 45 min de extração, houve o decréscimo desta resposta. O maior valor encontrado nesta análise foi de 548,4 mg EAG/100g f.f. que ocorreu após 65 min de extração na temperatura de 80°C. Contudo, este valor foi 4,9% maior do que

o encontrado no tempo de 45 min de extração na mesma temperatura, indicando uma estabilidade no processo de extração após 45 min. Não foi observado nas curvas de 40°C e 60°C uma tendência de estabilização ou decréscimo ao longo do tempo indicando que com o aumento do tempo de extração pode ocorrer uma maior solubilização dos bioativos nestas temperaturas.

Observa-se que a concentração de compostos fenólicos no araçá-roxo é bastante significativa, sendo bem superior que o teor encontrado na goiaba (*Psidium guajava*) (104,76 mg EAG/100 g de polpa) (Vieira *et al.*, 2011) que também é do gênero *Psidium*. Contudo, a concentração de compostos fenólicos no araçá-roxo é menor que na acerola (835,25 mg EAG/100 g de polpa) (Vieira *et al.*, 2011) que é do gênero “*Malpighia*” e do camu-camu ($732 \pm 6,34$ mg EAG / 100 g ff) avaliado neste trabalho.

5.3.1 Avaliação da extração aquosa do Araçá-roxo via Planejamento Composto Central (PCC)

A execução dos experimentos foi conduzida em ordem aleatória e os resultados consolidados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Dados de Temperatura e Tempo utilizados e suas respostas (TCF) no Planejamento Composto Central (PCC) para avaliação da extração aquosa do araçá-roxo.

Ensaio	Tempo [min]	Temperatura [°C]	TCF [mg EAG/100 g f. f.]
1	43	43,0	499,66
2	107	43,0	543,58
3	43	82,0	528,66
4	107	82,0	515,40
5	75	62,5	565,12
6	75	62,5	556,01
7	75	62,5	550,21
8	30	62,5	485,57
9	120	62,5	551,86
10	75	35,0	459,89
11	75	90,0	461,54
12	75	62,5	513,75
13	75	62,5	539,44
14	75	62,5	536,95

O ajuste do modelo aos dados experimentais foi verificado pela metodologia da ANOVA ($p > 0,1$). Observa-se que no gráfico de Pareto, mostrado na Figura 5.6, que o efeito de temperatura quadrático é o mais significativo dos efeitos, seguido pelo tempo linear. Já os demais efeitos podem ser desprezados.

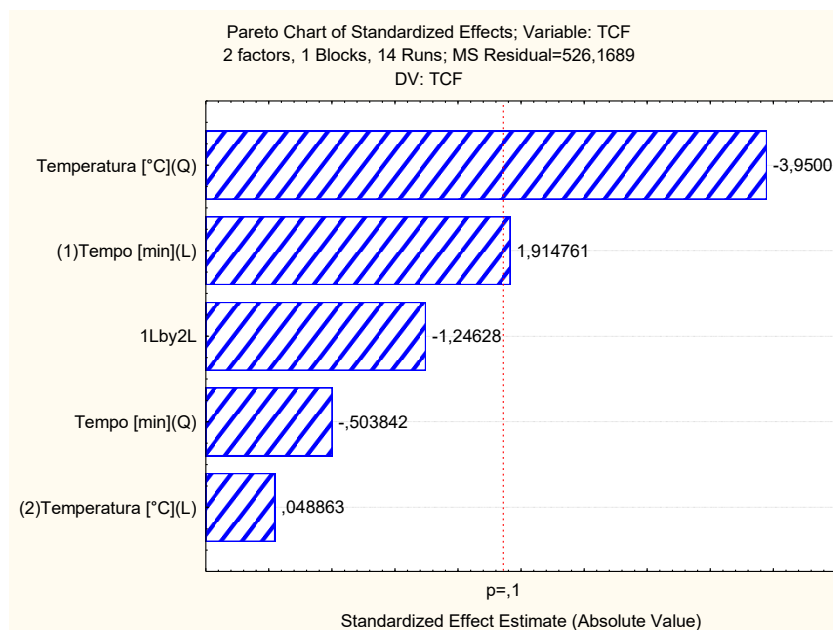


Figura 5.6: Gráfico de Pareto para os efeitos estimados na extração aquosa do araçá-roxo.

Na curva de nível mostrada na Figura 5.7 podemos observar que para obter o maior valor para o TCF pode ser utilizado uma temperatura de 60°C e um tempo de 80 min que foi similar aos valores encontrados na extração aquosa do Camu-camu (*Myrciaria dubia McVaugh*). Entretanto, para o valor de TCF observou-se que o araçá-roxo possui uma concentração 12% menor quando comparando ao camu-camu.

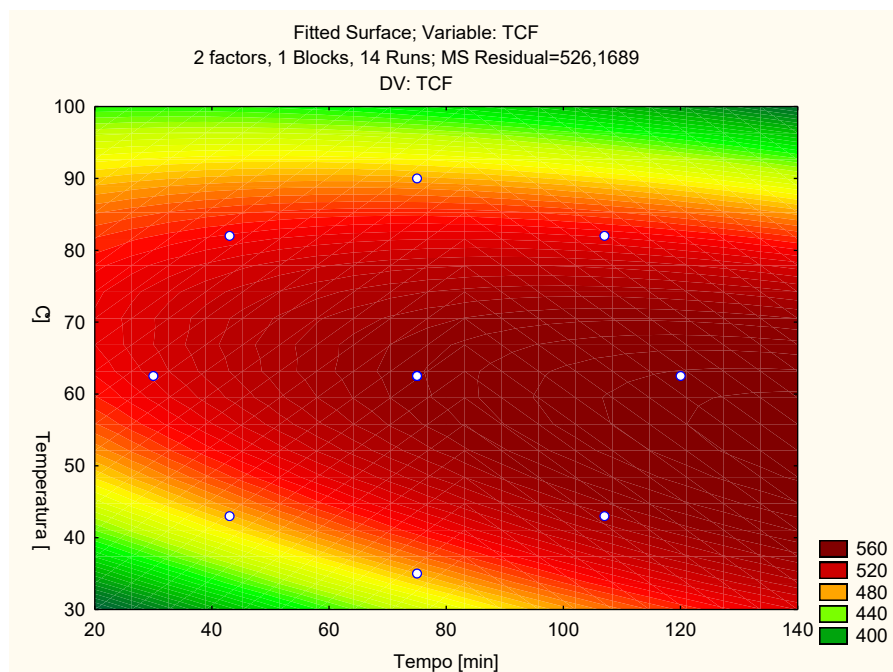


Figura 5.7: Curva de nível do PCC da extração aquosa do araçá-roxo.

A extração aquosa do araçá-roxo para obtenção de compostos fenólicos é influenciada por um componente quadrático de temperatura e por um componente linear do tempo. Com a utilização de um PCC foi possível determinar teoricamente o valor do TCF em função da temperatura e do tempo, entretanto, o modelo deve ser utilizado com cautela uma vez que coeficiente de determinação encontrado foi de 0,72. Foi possível traçar a superfície de resposta de TCF onde se pode determinar uma faixa otimizada das variáveis utilizadas. De acordo com a superfície de resposta, a melhor interação entre tempo e temperatura foi de 165 min e 51°C, obtendo o valor teórico máximo de 560 mg EAG / 100 g fruto fresco.

5.4 Discussão geral dos TCF dos frutos de cubiu, camu-camu e araçá-roxo

Para os frutos avaliados nas curvas do TCF em função do tempo e da temperatura observa-se que os gráficos possuem comportamento similar do aumento do teor de bioativos ao longo da extração até o limite de temperatura de 80°C. Esse limite de temperatura de extração dos bioativos é reportado na literatura (Kim *et al.*, 2006; Renard, 2018; Zhang *et al.*, 2018), sendo que temperaturas superiores a 80°C causam a degradação dos compostos bioativos.

Analisando a cinética de extração dos bioativos representados pelas curvas de TCF do cubiu, camu-camu e araçá-roxo observa-se que o fruto com maior potencial de

bioativos é o camu-camu ($732 \pm 6,34$ EAG / 100 g ff) seguido do araçá-roxo (548,4 EAG/100g ff), sendo que o fruto com menor TCF foi o cubiu ($153,65 \pm 4,11$ mg EAG/100 g ff).

Ao se avaliar o estudo da extração aquosa de compostos fenólicos do camu-camu e do araçá-roxo utilizando o planejamento composto central observa-se uma forte influência da temperatura durante a extração. Entretanto, os dados devem ser utilizados com cautela uma vez que o coeficiente de regressão médio do ajuste matemático foi de 0,74 (0,72 para o camu-camu e 0,72 para o araçá-roxo) e os dados de ponto de máximo teóricos não estão dentro da faixa de estudo do PCC.

A necessidade da etapa de inativação enzimática (branqueamento) é um fator importante a ser observado durante o processamento do extrato aquoso de frutas. Enzimas encontradas em frutas como peroxidase, pectinesterase e polifenoloxidase são termorresistentes e também são responsáveis pelas mudanças indesejáveis nos produtos além de estarem relacionadas diretamente ao processo de diminuição da ação antioxidante ao longo do tempo (Oms-Oliu *et al.*, 2010).

Durante o processamento do extrato é necessário garantir a estabilidade dos bioativos, sendo que a etapa de inativação enzimática é fundamental para se evitar reações indesejadas. O processo de inativação enzimática ocorre quando o produto passa por uma etapa de aquecimento seguido da etapa de resfriamento rápido que é realizado geralmente com um banho de gelo. Por ser muito resistente, a atividade da peroxidase é muito usada como indicador de branqueamento e de outros tratamentos térmicos envolvendo vegetais e frutas. O tempo e a temperatura de aquecimento para a inativação enzimática são objetos de diversos estudos sendo que tempos e temperaturas superiores a 65°C por 15 min indicam sua completa desnaturação.

Diante dos resultados encontrados e do exposto optou-se por padronizar as extrações em 80°C por 45 min para maximizar o processo de extração e em paralelo realizar a etapa de inativação enzimática.

Apesar do camu-camu apresentar maior potencial de bioativos refletido no TCF ocorreu a indisponibilidade desta fruta para este estudo, uma vez que esta foi obtida em Manaus. Portanto, para a continuidade deste estudo, utilizou-se a fruta com maior disponibilidade que foi o araçá-roxo, que também possui grande potencial de bioativos.

5.5 Cinética da extração dos bioativos do araçá-roxo em função da temperatura e tempo

Para o fruto araçá-roxo foram avaliados, além do teor de compostos fenólicos totais, os parâmetros flavonoides totais, percentual de inibição (DPPH) e potencial antioxidante (FRAP) em função da temperatura e do tempo de extração, conforme será apresentado a seguir.

5.5.1 Flavonóides Totais (FT)

Na construção da curva de calibração dos Flavonóides Totais (FT) utilizando a Rutina como padrão foi gerada a reta expressa por $y=522,44x$, em que a ordenada é a concentração de Rutina em $\mu\text{g/mL}$ e a abscissa é a absorbância (AU) obtendo um coeficiente de regressão quadrático (R^2) de 0,9925.

Os resultados do teor de FT das amostras coletadas ao longo do tempo de extração são mostrados em forma gráfica através da Figura 5.9.

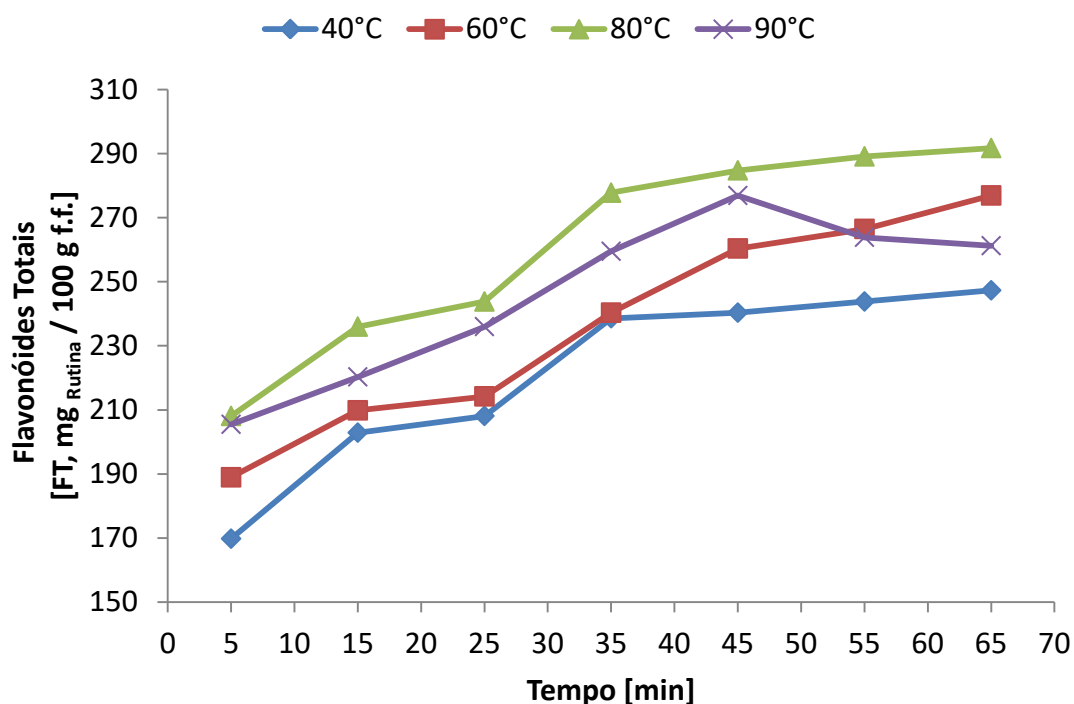


Figura 5.8: Cinética de extração aquosa dos flavonóides do fruto araçá-roxo em função do tempo e da temperatura.

Ao se analisar a Figura 5.8 observa-se um incremento do teor de flavonóides ao longo do tempo nas temperaturas de 40, 60 e 80°C durante todo o período de análise. Entretanto, na temperatura de 90°C, após 45 min de extração, houve o decréscimo desta resposta. O maior valor encontrado nesta análise foi de 291,7 mg de Rutina/100 g f.f. que ocorreu após 65 min de extração na temperatura de 80°C. Contudo, este valor foi apenas 2,3% maior do que o encontrado na extração no tempo de 45 min na mesma temperatura, indicando que após 45 min de extração há uma tendência de estabilidade. Não foi observado na curva de 60°C uma tendência de estabilização ou decréscimo ao longo do tempo indicando que, nesta temperatura, com o aumento do tempo de extração pode ocorrer uma maior solubilização dos bioativos mesmo após o tempo de 65 min.

A quantidade de flavonóides presente no extrato bruto de goiaba (*Psidium guajava* L.) foi reportada no valor de $0,55 \pm 0,05$ mg de equivalente de Rutina/100 mg de extrato bruto (Chiari *et al.*, 2012) que convertido em função da massa seca de 10% em relação a massa inicial obtém o valor de 32,74 mg de Rutina/100 g f.f., indicando que o araçá-roxo apresenta cerca de 9 vezes mais flavonóides do que os valores encontrados na goiaba.

Na extração aquosa do fruto da palmeira egípcia Doum (*Hyphaene thebaica*) por 12 h em água a 22°C foi encontrado teores de flavonóides equivalentes a $3,60 \pm 0,06$ mg de Rutina /100 g da polpa comestível (Aamer, 2016), indicando que há uma concentração de 80 vezes maior por grama no fruto do araçá-roxo quando comparado a esta fruta egípcia.

5.5.2 Percentual de Inibição (DPPH)

O percentual de inibição foi determinado de maneira adimensional e diversos trabalhos associam este valor a quantidade de bioativos solubilizados, sendo que quanto maior for a capacidade antioxidante maior será a concentração de bioativos (Rufino *et al.*, 2010).

Os resultados DPPH das amostras coletadas ao longo do tempo de extração são mostrados em forma gráfica na Figura 5.9.

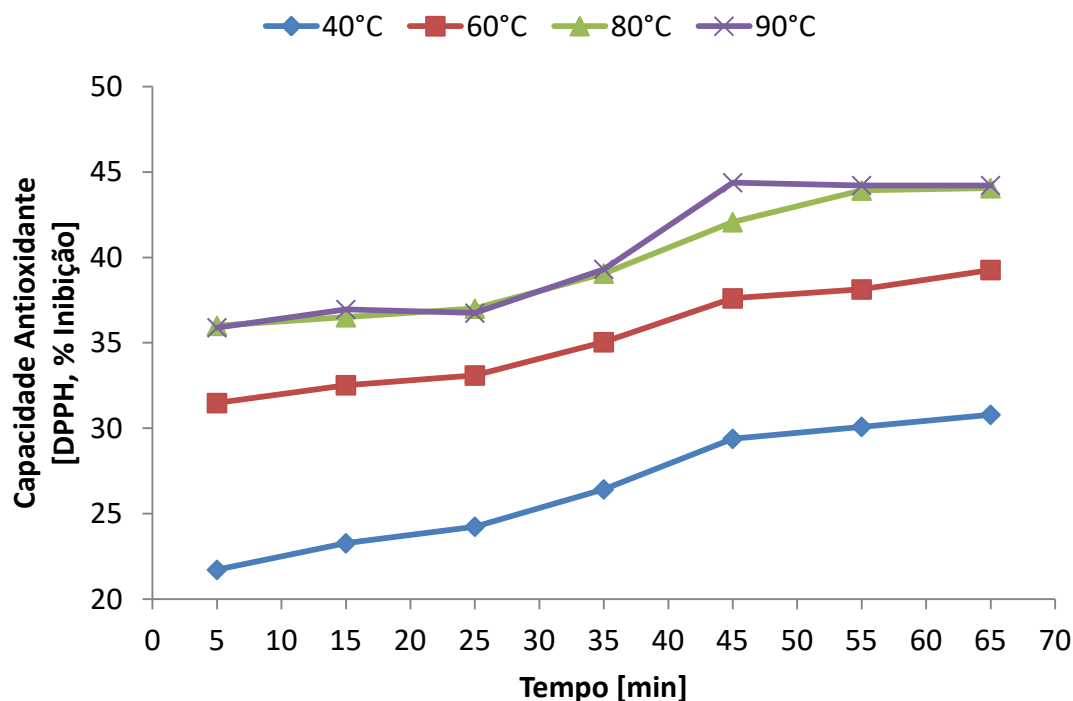


Figura 5.9: Cinética de extração aquosa da Capacidade antioxidante (% de Inibição do DPPH) em função do tempo e temperatura.

Ao se avaliar a Figura 5.9 observa-se um incremento na capacidade antioxidante ao longo do tempo nas temperaturas de 40, 60, 80 e 90°C durante todo o processo de extração. O maior valor encontrado nesta análise foi de 44,4% que ocorreu após 45 min de extração na temperatura de 90°C. Este valor foi 5,20% maior do que o encontrado na extração de no tempo de 45 min de extração na temperatura de 80°C.

5.5.3 Potencial Antioxidante (FRAP)

A curva de calibração para o potencial antioxidante (FRAP) foi obtida pela equação da reta expressa por $y = 8866 x$, em que y é a concentração de Sulfato Ferroso em mg/L, com R^2 de 0,9885.

Os resultados para o potencial antioxidante (FRAP) das amostras coletadas ao longo do tempo de extração são mostrados em forma gráfica na Figura 5.10

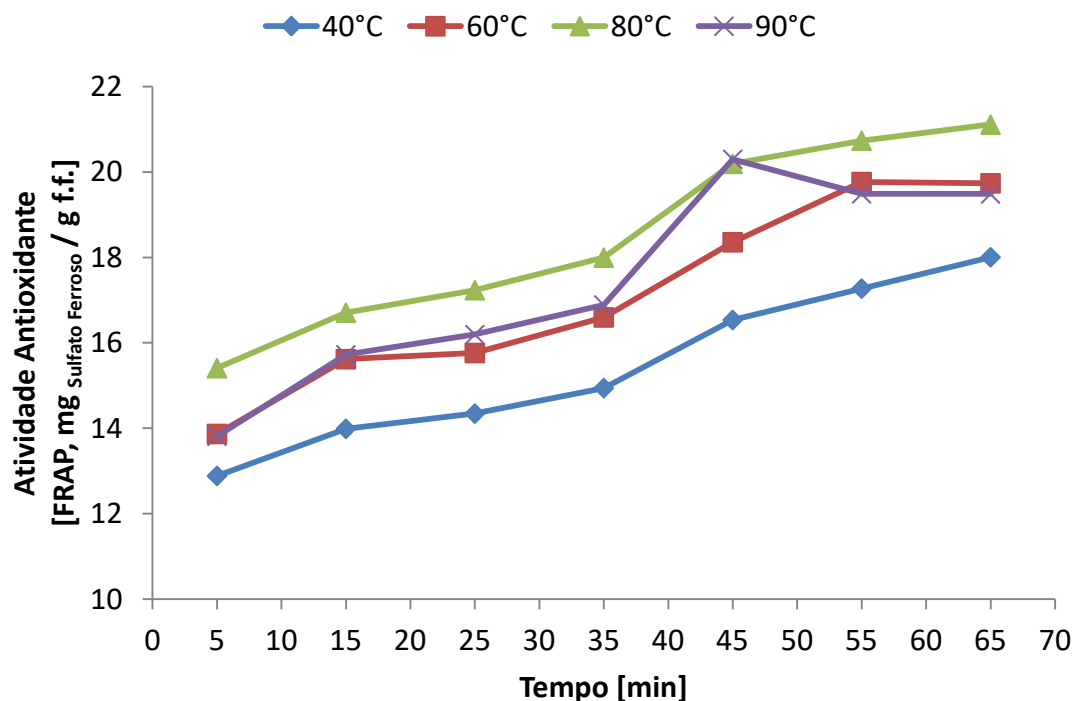


Figura 5.10: Cinética de extração aquosa do Potencial Antioxidante (FRAP) do fruto araçá-roxo em função do tempo e temperatura.

Observa-se um incremento no potencial antioxidante ao longo do tempo nas temperaturas de 40, 60 e 80°C durante todo o experimento. Entretanto, na temperatura de 90°C, após 45 min de extração, houve o decréscimo desta resposta. O maior valor encontrado nesta análise foi de 21,1 mg de Sulfato ferroso / g f.f. que ocorreu após 65 min de extração. Este valor foi 4,4% maior do que o encontrado na extração no tempo de 45 min de extração indicando uma estabilização na extração após 45 min.

Assim, os resultados encontrados para fenólicos totais, flavonoides totais, percentual de inibição (DPPH) sugerem as condições de extração a 80°C durante 45 min para uma concentração mássica de 15% de araçá-roxo em água para maximização da concentração de bioativos no extrato.

5.6 Características físicas do extrato de araçá-roxo (*Psidium myrtilloides*)

Na Tabela 5.3 podem ser observadas propriedades do extrato aquoso de araçá-roxo obtido na concentração mássica de 15:85 e temperatura de 80°C durante 40 min antes e após a centrifugação.

Tabela 5.3: Propriedades do extrato aquoso de araçá-roxo obtido na concentração mássica de 15:85 e temperatura de 80°C durante 40 min.

Propriedade	Unidade	Média \pm desvio padrão
Rendimento da Polpa	%	57,12 \pm 3,43
Turbidez do extrato cru	NTU	920 \pm 46
Turbidez extrato centrifugado	NTU	57 \pm 13
Massa seca extrato cru	%	5,8313 \pm 0,1219
Massa seca extrato centrifugado	%	2,4254 \pm 0,1376

A relação entre a massa do fruto solubilizada e a massa de frutos inicial, que foi definida como Rendimento da Polpa (RP), pode ser classificada como baixo teor de polpa (RP de 0 a 40%), médio teor de polpa (RP de 41 a 80%) e alto teor de polpa (RP de 81 a 100%). Observa-se no parâmetro de Rendimento da Polpa (RP) um percentual de aproximadamente 57%, indicando que a fruta de araçá-roxo possui um médio teor de polpa solúvel. O teor de polpa do araçá-roxo pode ser comparado ao teor de fruto solubilizado durante a extração do camu-camu (*Myrciaria dúbia*) e ao do taperabá (*Spondias mombin*). O médio teor de polpa também é evidenciado pela alta turbidez do extrato bruto que foi determinado em 920 NTU. O processo de centrifugação utilizado se mostrou bastante eficiente na redução da turbidez onde, após a execução deste processo unitário, o valor da turbidez teve uma redução de aproximadamente 95%.

5.7 Resultados das análises cromatográficas do extrato aquoso de araçá-roxo

Na Tabela 5.4 estão mostrados a consolidação dos dados obtidos com a injeção dos padrões.

Tabela 5.4: Curva padrão dos padrões compostos analisados via cromatografia

Composto	Tempo de retenção (min)	Equação	Metodologia / comp. de onda [nm]
Rutina	20,5	$y = 7E-08x$ $R^2 = 0,999$	(Yang <i>et al.</i> , 2011) 320
Quercitina	45,5	$y = 2E-08x$ $R^2 = 0,9977$	(Yang <i>et al.</i> , 2011) 320
Kaempferol	50,5	$y = 8E-09x + 0,0123$ $R^2 = 0,9997$	(Yang <i>et al.</i> , 2011) 320
Ácido cafeico	15,6	$y = 2E-08x + 0,0123$ $R^2 = 0,9992$	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2015) 280
Genipina	20,1	$y = 7E-07x - 0,2744$ $R^2 = 0,9303$	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2015) 280
Ácido ferúlico	40,5	$y = 2E-08x$ $R^2 = 0,9999$	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2015) 280
Ácido clorogênico	16,5	$y = 2E-08x - 0,0061$ $R^2 = 0,9999$	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2015) 320
Ácido elágico	15,8	$y = 7E-08x - 0,0754$ $R^2 = 0,9796$	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2015) 320
Ácido gálico	3,9	$y = 3E-08x$ $R^2 = 0,9996$	(Ribeiro <i>et al.</i> , 2015) 280
EGC	8,8	$y = 1,973E-07x$ $R^2 = 0,994$	(Wang <i>et al.</i> , 2000) 270
Epigallocatequina	9,3	$y = 1,192E-07x$ $R^2 = 0,999$	(Wang <i>et al.</i> , 2000) 270
Catequina	13,9	$y = 2,034E-08x$ $R^2 = 0,981$	(Wang <i>et al.</i> , 2000) 270
EGCG Galato de epigallocatequina	17,1	$y = 4,466E-08x$ $R^2 = 0,9964$	(Wang <i>et al.</i> , 2000) 270
EC Epicatequina	21,9	$y = 1,818E-07x$ $R^2 = 0,998$	(Wang <i>et al.</i> , 2000) 270

Na Tabela 9 estão mostradas a equação correlacionando a área e o tempo de retenção para os padrões avaliados, a concentração das amostras variou de 0,015 a 1,5 g/L. Na equação para a determinação dos compostos, a abscissa (x) é a área definida pela análise cromatográfica e a ordenada (y) é a concentração em g/L do composto.

Na Tabela 5.5 estão correlacionados os compostos analisados com sua concentração em microgramas por grama de fruto fresco, com o valor das áreas encontradas na análise dos compostos.

Tabela 5.5: Resultados da análise cromatográfica do extrato de araçá-roxo

Composto	Área (Metodologia)	Concentração no Extrato (mg/L)	Concentração na Fruta (µg/g ff)
Ácido gálico	1320080 (Ribeiro et al., 2015)	39,60	132,01
EC	209625,1		
Epicatequina	(Wang et al., 2000)	38,10	127,03
EGC	91921,9 (Wang et al., 2000)	18,13	60,45
Kaempferol	1038601 (Yang et al., 2011)	8,3	27,69
Catequina	48237,6 (Wang et al., 2000)	5,74	19,16
Quercitina	2085,2 (Yang et al., 2011)	4,84	16,13
Rutina	3742,8 (Yang et al., 2011)	0,26	0,86
Cafeína	5734,6 (Wang et al., 2000)	0,12	0,39
Ácido caféico	ND (Ribeiro et al., 2015)	0	0
Genipina	ND (Ribeiro et al., 2015)	0	0
Ácido ferúlico	ND (Ribeiro et al., 2015)	0	0
Ácido clorogênico	ND (Ribeiro et al., 2015)	0	0
Ácido elágico	ND (Ribeiro et al., 2015)	0	0
EGCG	ND (Wang et al., 2000)	0	0

ND. Não detectado

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.5 observa-se que, dos compostos avaliados, o que possui maior concentração por grama de fruto fresco é o ácido gálico (132 µg/g ff) ,seguido pela epicatequina (127,03 µg/g ff), EGC

Epigallocatequina (60,45 µg/g ff), kaempferol (27,69 µg/g ff), catequina (19,18 µg/g ff), quercitina (16,13 µg/g ff) e pequenas concentrações de rutina e cafeína.

Medina *et al.* (2011) avaliaram a concentração de epicatequina, ácido gálico, ácido cumárico, ácido ferrulico, mircetina e quercitina no extrato aquoso do araçá vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine) em diferentes lotes de frutas e foram encontrados no extrato aquoso da fruta as seguintes concentrações em µg / g ff: ácido gálico (426,33 ± 254), epicatequina (617,3 ± 254), quercitina (2,73 ± 2,79) e ácido ferrulico (4,8 ± 0,9). Os altos valores do desvio padrão indicam uma grande variabilidade dos lotes avaliados. Entretanto, observa-se quantidades significativas de ácido gálico e epicatequina fato que também ocorreu neste trabalho.

No fruto da goiaba (*Psidium guajava* L.) foram encontradas as seguintes concentrações em µg/g ff: ácido gálico (4,6); ácido clorogênico (6,29); ácido elágico (18,16); catequina (6,45) e rutina (25,05) (Santos *et al.*, 2017). Observa-se que, dentre os compostos avaliados por Santos *et al.* (2017), a goiaba apresentou maior concentração de rutina, seguida pelo ácido elágico. A concentração de ácido gálico no araçá é 29 vezes maior do que o encontrado na goiaba, evidenciando o alto teor deste composto neste fruto.

Na determinação de compostos fenólicos no extrato etanólico do araçá (*Psidium cattleianum*) foi encontrado uma concentração em µg/(g de extrato) de 3818± 94 de ácido elágico e 1510± 37 de ácido gálico e 32± 5 de quercitina (Ribeiro *et al.*, 2014) entretanto não foi detectado a presença de ácido elágico nos frutos de araçá-roxo avaliados neste trabalho.

Dos compostos avaliados no trabalho de Silva *et al.* (2014), que avaliou o fruto de araçá comum (*Psidium cattleianum*), o composto de maior concentração foi o ácido gálico com um valor de 122,0 ± 9 µg/g ff, valor similar ao encontrado neste trabalho.

Após o processo de filtração com membrana de 10 kDa o permeado foi analisado para avaliar os compostos presentes bem como o percentual de redução em relação ao extrato inicial e os dados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Comparativo das análises cromatográficas do extrato e do permeado (membrana de 10 kDa) de araçá-roxo

Composto	Concentração no Extrato (mg/L)	Concentração no Permeado (mg/L)	% de retenção
Ácido gálico	39,60	7,70	80,54
Epicatequina	38,10	ND	100
EGC	18,13	0,75	95,89
Kaempferol	8,3	ND	100
Catequina	5,74	0,18	96,86
Quercitina	4,84	ND	100
Rutina	0,26	0,06	78,84
Cafeína	0,12	0,5	58,33

ND. Não detectado

As análises cromatográficas do permeado, quando se utiliza a membrana de 10 kDa, mostram que houve uma retenção média de 88,8% dos compostos bioativos avaliados. O processo de nanofiltração possui alta eficiência na retenção de compostos fenólicos avaliados. No processo de nanofiltração foi possível reter mais de 95% dos compostos fenólicos das águas residuais do moinho de azeitona utilizando membrana de 200 MWCO (Paraskeva *et al.*, 2007), tal fato também é evidenciado neste trabalho.

5.8 Características Biometrias do Araçá-Roxo (*Psidium myrtiloides*)

Por fim, as características biométricas dos frutos e sementes foram realizadas de acordo com metodologia especificada na seção 4.2 e os resultados estão ilustrados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Características biométricas dos frutos e sementes do araçá-roxo.

Propriedade	Unidade	Média \pm desvio padrão
Diâmetro polar DP	mm	$19,3 \pm 1,5$
Diâmetro equatorial DE	mm	$20,6 \pm 2,1$
Esfericidade		$0,93 \pm 0,09$
Peso do fruto	g	$4,2321 \pm 0,8211$
Peso da semente	g	$0,0594 \pm 0,0183$
Sementes por fruto	Unidade	$6,7 \pm 1,5$
% de polpa e casca em massa	%	$90,6 \pm 0,25$
% semente em massa	%	$9,4 \pm 0,25$

Com o diâmetro polar (DP) similar ao diâmetro equatorial (DE) o fruto de araçá-roxo pode ser considerado redondo e possui dimensões semelhantes ao fruto da jaboticabeira (“*Plinia cauliflora*”) que possui DP de $23,8 \pm 0,76$ mm e DE igual a $19,79 \pm 0,66$ mm (Porto, 2018). O peso do fruto de araçá-roxo é similar ao peso do fruto da jaboticaba mensurado em $4,80 \pm 0,50$ g (Porto, 2018), entretanto, a semente da jaboticaba é única e com mais massa ($0,49 \pm 0,05$ g) e cerca de 8,3 vezes maior que a encontrada na semente de araçá-roxo.

5.9 Filtrações do extrato de araquá-roxo em diferentes condições

5.9.1 Processo 1: Filtração perpendicular com membrana de 0,22 μm

Como etapa preliminar foi realizada a compactação da membrana pela filtração de água ultrapura em diferentes condições de pressão transmembrana. Com estes ensaios, fez-se também a medição da vazão de água pela membrana de acordo com a pressão transmembrana. Fez-se então o ajuste linear dos dados de fluxo em função da pressão transmembrana, conforme apresentado na Figura 5.11. O coeficiente angular dessa reta passando pela origem determina a permeabilidade hidráulica da membrana no valor de 27,33 L/(h m²kPa), com um coeficiente de regressão quadrático de 0,950. O valor encontrado da permeabilidade tem a mesma ordem de grandeza do determinado por Bindes *et al.* (2019) que encontrou o valor de 19,08 L/(h m²kPa) para a mesma membrana. O dado de permeabilidade hidráulica da membrana é importante para análise do fluxo de permeado do extrato, conforme será apresentado a seguir.

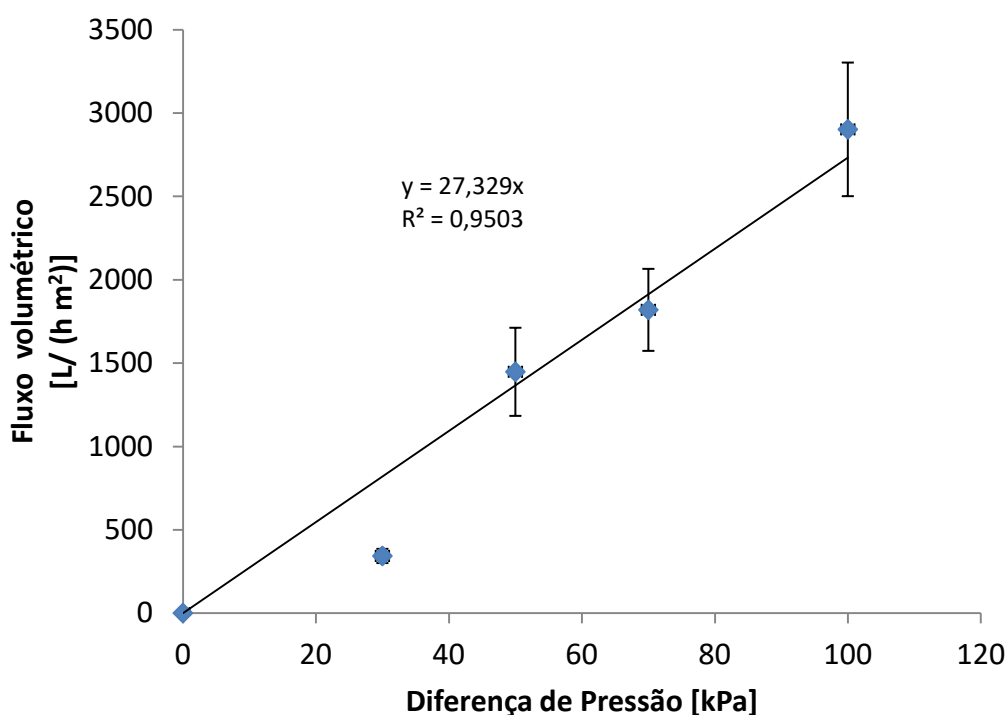


Figura 5.11. Gráfico de permeabilidade de água ultrapura através da membrana 0,22 μm .

Após a determinação da permeabilidade da membrana de 0,22 μm , o extrato aquoso centrifugado do araquá-roxo foi submetido ao processo de clarificação na qual os

dados de fluxo volumétrico em função do tempo são apresentados no gráfico da Figura 5.12, onde também são apresentados os resultados gráficos das regressões obtidas a partir das Equações de Hermia (1982). Os coeficientes de determinação das regressões em relação aos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.8.

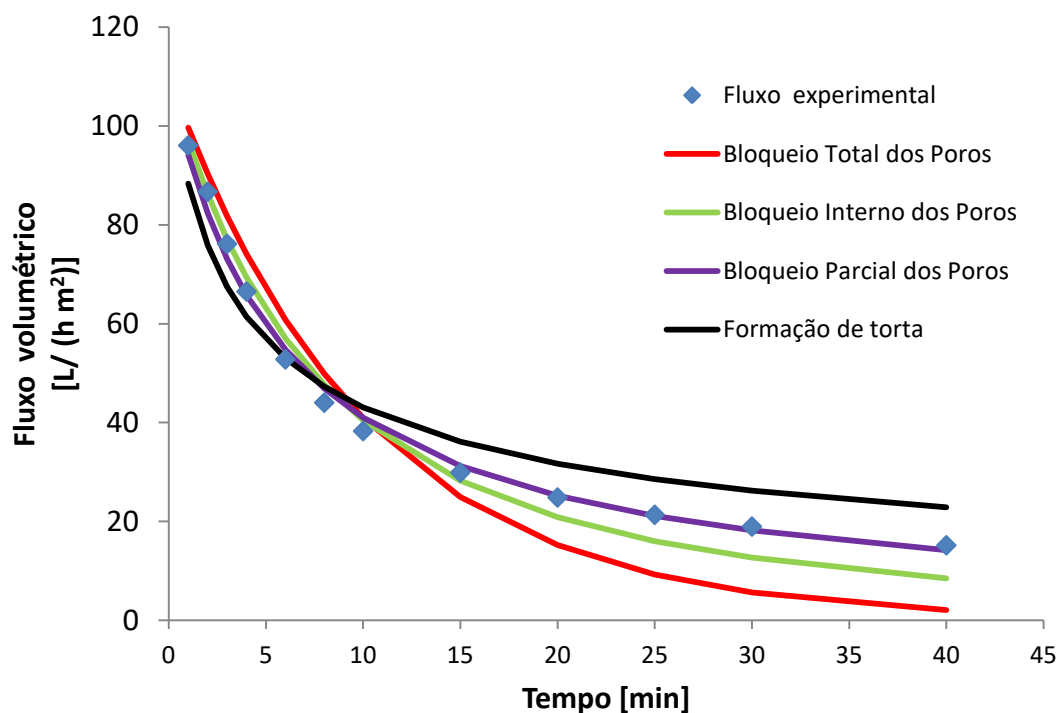


Figura 5.12: Dados de fluxo durante a clarificação do extrato de araçá-roxo utilizando membrana 0,22 μm com pressão de 100 kPa com configuração perpendicular e modelamento matemático proposto por Hermia (1982).

Na Figura 5.12 observa-se que o fluxo de permeado estabilizou-se após 30 min de filtração, sendo que o fluxo de permeado ao final da filtração foi de 15 L/(hm^2). O valor de fluxo estabilizado é similar ao valor encontrado por Silva (2016) que foi de 16,78 kg/(m^2h) na microfiltração da polpa de açaí empregando a mesma membrana e mesma pressão utilizada no Processo 1. Ainda avaliando o valor de fluxo estabilizado observa-se que este é menos do que 1% do fluxo permeado quando se utiliza água deionizada e pressão de 100 kPa. O abrupto decaimento de fluxo é certamente decorrente dos fenômenos de incrustação que ocorrem durante a filtração do extrato.

A comparação dos dados experimentais com as curvas obtidas pelos modelos para diferentes fenômenos de incrustação indicam que o bloqueio parcial de poros foi o principal fenômeno de incrustação durante a filtração do extrato de araçá-roxo na membrana de 0,22 μm . Este resultado é, de certa forma, divergente da teoria, visto que,

usualmente, em filtrações do tipo perpendicular, o modelo mais adequado é o de formação de torta (Nzeribe, 2016). Tal fato pode indicar que o processo de centrifugação como pré-tratamento foi eficiente na retirada de macro partículas que formam a torta (Domingues *et al.*, 2014). O modelo de ajuste sugere que o extrato aquoso de araçá-roxo centrifugado possui uma concentração de sólidos em suspensão com dimensão menor que o diâmetro de poro da membrana de 0,22 μm . Na Tabela 5.8 estão apresentados os resultados do coeficiente de determinação dos ajustes com os modelos para diferentes fenômenos de incrustação comprovando numericamente que o melhor ajuste, utilizando as equações de Hermia (1982), é o bloqueio parcial dos poros.

Tabela 5.8. Coeficientes de determinação do ajuste matemático proposto por Hermia (1982) para a filtração perpendicular do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 0,22 μm e pressão de 100 kPa

Modelo	n	R ²
Bloqueio Total dos Poros	2	0,93
Bloqueio Interno dos Poros	1,5	0,97
Bloqueio Parcial dos Poros	1	0,98
Formação de torta	0	0,91

A manutenção dos bioativos é de fundamental importância no processo de clarificação do extrato aquoso do araçá-roxo, mas é de consenso geral que em todo processo existe perdas sendo de suma importância quantificar essas perdas para implementar melhorias contínuas nas etapas produtivas. Na Tabela 5.9 são apresentadas as propriedades de alimentação e do permeado do extrato de araçá-roxo após o processo de clarificação utilizando na membrana de 0,22 μm relativas aos bioativos analisados.

Tabela 5.9: Propriedades do permeado e do extrato inicial na filtração tipo perpendicular do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 0,22 µm com pressão de 100 kPa

Propriedade	Unidade	Inicial	Permeado	% de redução
FT	mg de Rutina / 100 g f.f.	278,95 ± 8,76 ^a	276,50 ± 5,32 ^a	0,87
CFT	mg EAG / 100 g f.f.	528,81 ± 11,95 ^b	518,26 ± 6,52 ^b	1,99
DPPH	% de inibição	48,85 ± 2,02 ^c	47,60 ± 2,32 ^c	2,56
FRAP	mg de FeSO ₄ / g f.f.	21,77 ± 1,10 ^d	20,76 ± 1,67 ^d	4,63
Massa seca	%	2,8288 ± 0,0007 ^e	1,4316 ± 0,2103 ^f	48,29
Cor	L	31,86	27,16	NA
	a	43,00	35,39	NA
	b	19,32	15,47	Na
Turbidez	NTU	50 ^g	35 ^h	30,0

Os valores foram expressos como média ± desvio padrão das análises em triplicata. Valores médios denotados por letras diferentes ao longo de uma linha são significativamente diferentes a $p \leq 0,05$.

Pode ser observado na Tabela 5.9 que houve redução significativa da turbidez (30%) e da massa seca no permeado (48,29%) que são características desejáveis no processo de clarificação. Na avaliação dos demais parâmetros não houve diferença estatística significativa, evidenciando que o processo de clarificação utilizado no Processo 1 não afetou o teor de bioativos em solução.

O processo utilizando membrana de 0,22 µm é considerado uma microfiltração e é uma técnica não térmica eficaz para a eliminação de microrganismos (Giffel e Van Der Horst, 2004) como fungos e bactérias e ao utilizá-la evita-se assim uma etapa posterior de pasteurização do produto. Como esperado, a abertura do poro da membrana possibilitou a passagens das moléculas bioativas e não ocorreu a redução do teor de bioativos durante o processo.

5.9.2 Processo 2: Filtração perpendicular com membrana de 0,05 μm

Após a etapa de compactação da membrana foi gerado o gráfico de fluxo em função da pressão transmembrana com água deionizada e com a inclinação da reta obteve-se a permeabilidade hidráulica da membrana no valor de 4,33 L/($\text{h m}^2\text{kPa}$) com um coeficiente de regressão quadrático (R^2) de 0,982 indicando um ajuste satisfatório dos pontos experimentais e uma baixa flutuação no desvio padrão em relação a média dos dados.

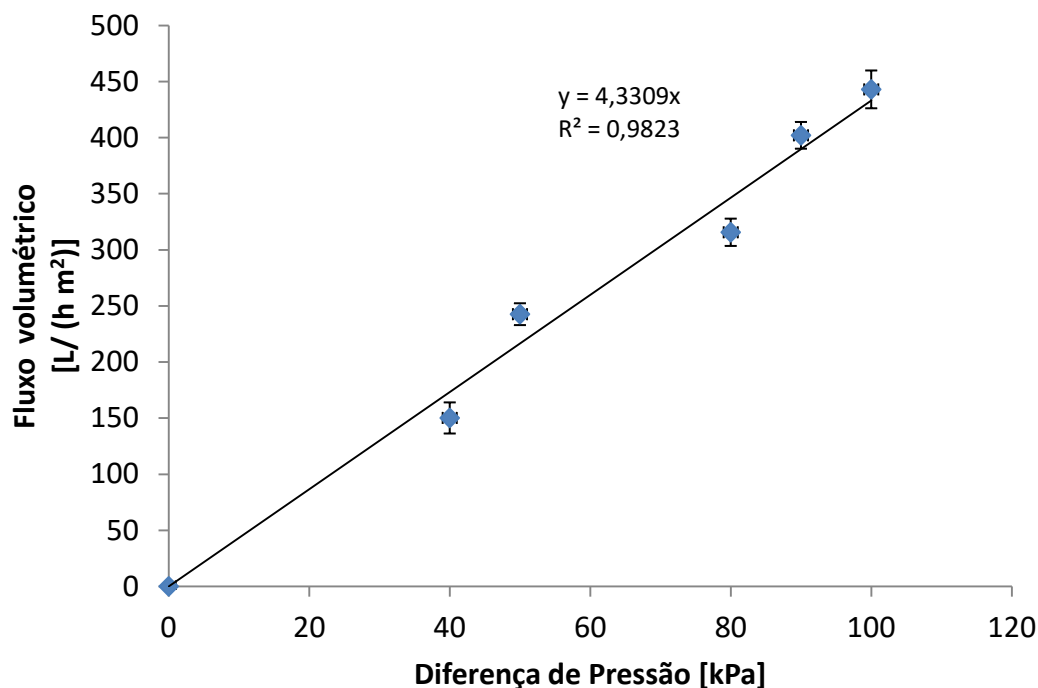


Figura 5.13. Gráfico de permeabilidade da membrana 0,05 μm com água ultra pura.

Após a determinação da permeabilidade foi realizado o processo de clarificação do extrato de araquá-roxo previamente centrifugado o que possibilitou gerar o gráfico de fluxo de permeado ao longo do tempo da Figura 5.14.

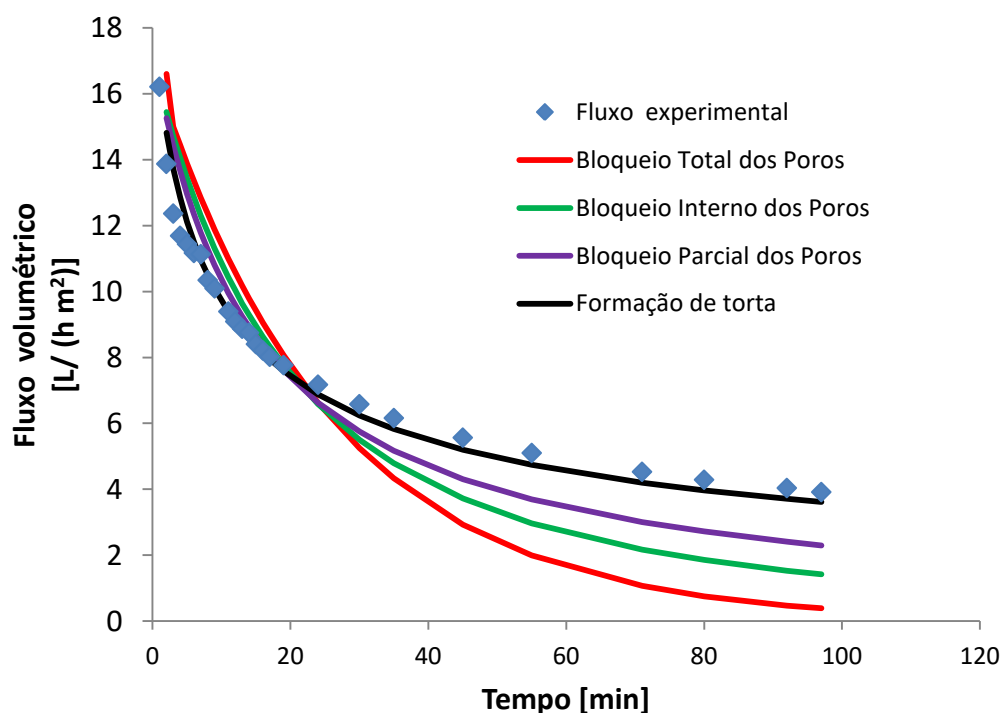


Figura 5.14: Dados de fluxo durante a filtração do extrato de araçá-roxo com membrana 0,05 μm na pressão de 100 kPa com configuração perpendicular e os ajustes propostos por Hermia (1982).

Observa-se que o fluxo de permeado teve uma redução drástica nos primeiros 20 min de filtração sendo que o fluxo de permeado ao final da filtração foi aproximadamente 4 L/(h m^2) o que é cerca de 0,9% do fluxo permeado quando se utiliza água deionizada e pressão de 100 kPa e 30% do fluxo volumétrico do araçá-roxo na mesma pressão utilizando uma membrana de 0,22 μm e mesma pressão de 100 kPa. Os coeficientes de determinação das equações de ajuste de acordo com incrustação segundo Hermia (1982) são mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Coeficientes de determinação dos modelos propostos por Hermia (1982) para a filtração perpendicular do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 0,05 μm na pressão de 100 kPa.

Modelo	n	R ²
Bloqueio Total dos Poros	2	0,91
Bloqueio Interno dos Poros	1,5	0,94
Bloqueio Parcial dos Poros	1	0,96
Formação de torta	0	0,98

Observa-se na Figura 5.14 e na Tabela 5.10 que o melhor ajuste matemático para os dados experimentais foi utilizando o modelo de formação de torta com o coeficiente de determinação mais próximo a 1. A formação de torta na filtração do tipo perpendicular geralmente é o tipo de incrustação esperado (Nzeribe, 2016). Durante o processo de clarificação observa-se que com a redução do tamanho do poro da membrana existe uma tendência de formação de torta e consequente redução do fluxo de permeado.

Na Tabela 5.11 são correlacionados os valores dos compostos bioativos e propriedades físicas antes e após a etapa de clarificação do extrato de araçá-roxo utilizando a membrana de 0,05 μm .

Tabela 5.11: Variação das propriedades do permeado em relação ao extrato inicial para a filtração perpendicular do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 0,05 μm com pressão de 100 kPa.

Propriedade	Unidade	Inicial	Permeado	% de redução
FT	mg de Rutina / 100 g f.f.	286,18 \pm 5,05 ^a	248,44 \pm 4,38 ^b	13,18
CFT	mg EAG / 100 g f.f.	567,98 \pm 13,24 ^c	501,69 \pm 18,49 ^d	11,67
DPPH	% de inibição	45,30 \pm 0,34 ^e	37,14 \pm 1,22 ^f	18,01
FRAP	mg de FeSO ₄ / g f.f.	20,73 \pm 0,28 ^g	15,18 \pm 0,30 ^h	26,77
Massa seca	%	2,3781 \pm 0,0195 ⁱ	1,7043 \pm 0,0377 ^j	28,33
Cor	L	31,86	27,16	NA
	a	43,00	35,39	NA
	b	19,32	15,47	Na
Turbidez	NTU	56 ^k	25 ^l	55,35

Os valores foram expressos como média \pm desvio padrão das análises em triplicata. Valores médios denotados por letras diferentes ao longo de uma linha são significativamente diferentes a $p \leq 0,05$.

Analisando a Tabela 5.11 fica evidente a redução significativa da turbidez (55,35%) e da massa seca no permeado (28,33%) que são características desejáveis no processo de clarificação. Entretanto, também houve a redução significativa nas médias dos demais parâmetros que avaliam os bioativos em solução, evidenciando uma perda de bioativos no processo de clarificação empregando membrana de 0,05 μm .

5.9.3 Processo 3: Filtração tangencial com membrana do tipo fibra oca

Após a compactação a permeabilidade da membrana foi medida e foi obtido um valor de 14,43 L/(hm²kPa) obtido do coeficiente angular do fluxo volumétrico em função da pressão transmembrana conforme observado em forma gráfica na Figura 5.15 e similar a de Bessa *et al.* (2019) que encontrou um valor de 15,17 ± 0,58 L/(hm²kPa).

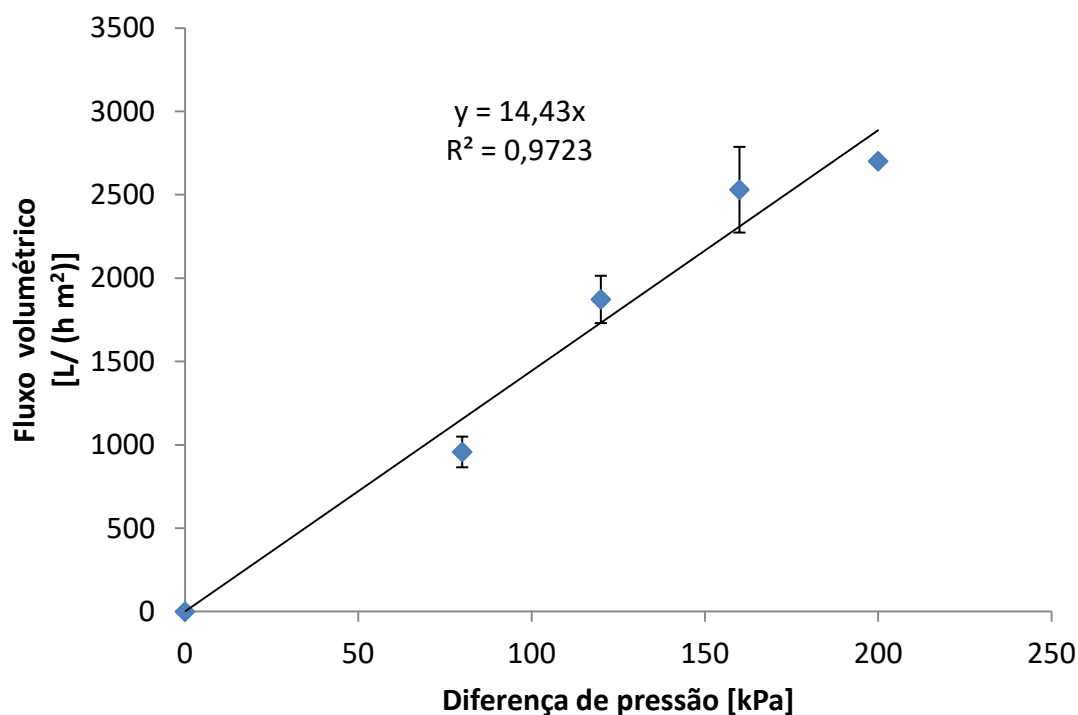


Figura 5.15. Permeabilidade da membrana do tipo fibra oca com água ultrapura

O Processo 3, assim como os Processos 1 e 2, teve como objetivo a clarificação do extrato aquoso do araçá-roxo quando se utiliza membrana do tipo fibra oca com relativa alta porosidade. A clarificação do extrato aquoso de araçá-roxo se deu a pressão constante de 200 kPa com uma vazão de recirculação de 0,6768 L/min utilizando bomba peristáltica. A vazão da bomba foi diminuída, em relação ao processo 2, pois, com uma vazão de 0,9036 L/min (velocidade tangencial utilizada nos Processos 1 e 2), a pressão de entrada no módulo atinge valores superiores a 200 kPa, a vazão reduzida também foi utilizada para a determinação da permeabilidade e o ajuste de pressão foi realizado empregando um registro agulha. O módulo de filtração utilizado foi o de acrílico transparente e a filtração foi realizada, onde os dados de fluxo de permeado em função do tempo se desenvolveu conforme a Figura 5.16.

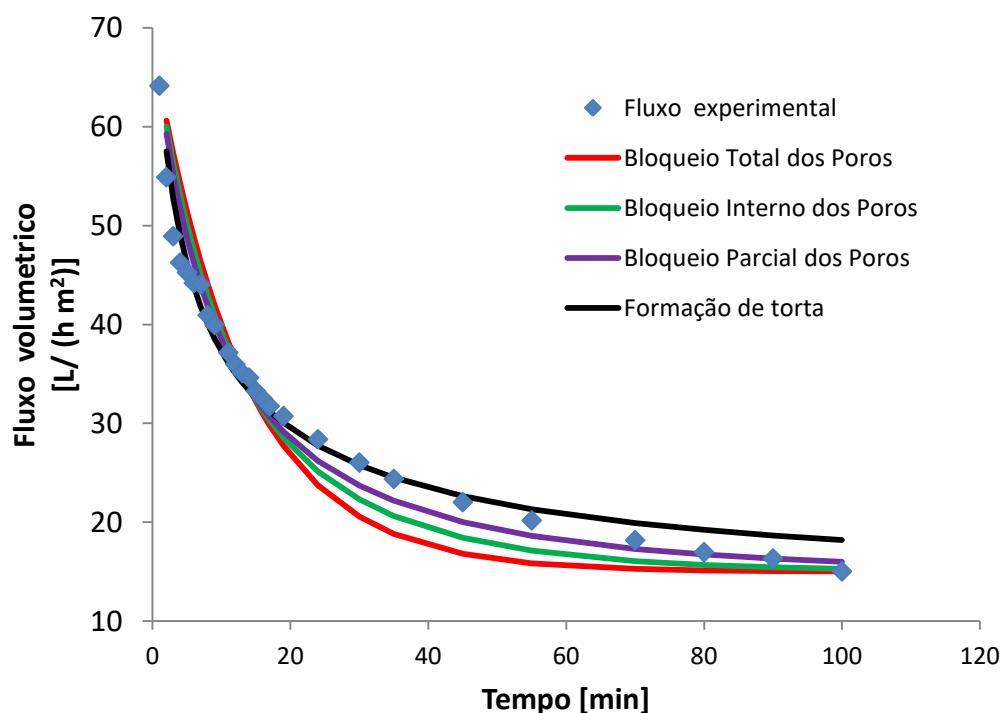


Figura 5.16: Filtração do extrato aquoso de arará-roxo com membrana do tipo fibra oca e pressão de 200 kPa com os modelos de ajustes propostos Field *et al.* (1995).

Observa-se que o fluxo de permeado teve um grande declínio nos primeiros 30 min e não se estabilizou no decorrer do tempo indicando que o processo deveria ser mais longo para se obter um fluxo crítico estabilizado. Após 100 min de filtração observa-se um fluxo de permeado aproximadamente 14 L/(hm²) o que é aproximadamente de 1,7% do fluxo de permeado quando se utiliza água deionizada.

Na Tabela 5.12 observa-se que melhor ajuste matemático foi utilizando o modelo de formação de torta com o melhor valor para o coeficiente de determinação, entretanto, observando o gráfico e a proximidade dos coeficientes de determinação, verifica-se uma tendência do fluxo de permeado se estabilizar sobrepondo a curva de bloqueio parcial dos poros sendo este processo mais coerente quando se utiliza a filtração em tangencial.

Tabela 5.12: Coeficientes de determinação do ajuste dos modelos propostos por Field *et al.* (1995) para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana do tipo tubo oco e pressão de 200 kPa

Modelo	n	R ²
Bloqueio Total dos Poros	2	0,975
Bloqueio Interno dos Poros	1,5	0,986
Bloqueio Parcial dos Poros	1	0,993
Formação de torta	0	0,996

O permeado coletado ficou com uma coloração rosa intenso, muito semelhante a coloração do extrato alimentado, indicando que não houve uma retenção significativa das substâncias que promovem a coloração da amostra e na Tabela 5.13 pode-se observar as características do permeado recolhido confirmado a constatação anterior.

Tabela 5.13: Variação das propriedades do permeado em relação ao extrato inicial para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana do tipo fibra oca e pressão de 200 kPa

Propriedade	Unidade	Inicial	Permeado	% de redução
FT	mg de Rutina / 100 g f.f.	239,90±7,42 ^a	220,90±17,42 ^a	7,91
CFT	mg EAG / 100 g f.f.	554,66±7,21 ^c	500,11±10,21 ^c	9,83
DPPH	% de inibição	31,77±5,76 ^e	30,18±3,16 ^e	5,00
FRAP	mg de FeSO ₄ / g f.f.	24,43±1,55 ^g	20,43±4,43 ^g	16,37
Massa seca	%	2,6221±0,0286 ⁱ	2,4118±0,2896 ⁱ	8,02
Cor	L	31,18	31,48	NA
	a	42,77	43,26	NA
	b	18,99	19,08	Na
Turbidez	NTU	45 ^l	50 ^l	-11,00

Os valores foram expressos como média ± desvio padrão das análises em triplicata. Valores médios denotados por letras diferentes ao longo de uma linha são significativamente diferentes a $p \leq 0,05$.

Observa-se neste processo que houve não houve redução significativa dos parâmetros analisados relacionados à bioativos indicando que o processo de clarificação com fibra oca pode ser utilizado sem grandes alterações nos bioativos. Observa-se um incremento do da turbidez no permeado, tal fato pode ser explicado pela precisão do equipamento e faixas de leitura do mesmo. Na Figura 5.17 está apresentado uma fotografia onde não se observa diferença na coloração entre o extrato inicial e do permeado.

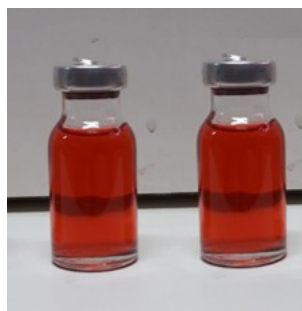


Figura 5.17: Resultado visual da filtração tangencial utilizando membrana do tipo tubo oco.

5.9.4 Processo 4: Filtração tangencial com membrana 10 kDa

Após a compactação da membrana realizou-se a etapa de determinação da permeabilidade com água ultrapura. Neste trabalho, utilizando membrana comercial de 10 kDa, obteve-se uma permeabilidade de $0,7181 \text{ L}/(\text{hm}^2\text{kPa})$ com um coeficiente quadrático de regressão de 0,878. Comparando com as membranas de 30, 50 e 150 kDa que foram utilizadas por Barredo-Damas *et al.* (2010) o valor da permeabilidade a 30°C destas membranas foi definida em 0,91, 1,40 e $1,66 \text{ L}/(\text{hm}^2\text{kPa})$, respectivamente (Barredo-Damas *et al.*, 2010), sendo que o valor encontrado é bem próximo e com mesma ordem de grandeza aos citados nesta literatura.

Na Figura 5.18 estão mostrados os dados de fluxo volumétrico em diferentes pressões utilizando água ultrapura com o objetivo de obter a permeabilidade para a membrana de 10 kDa.

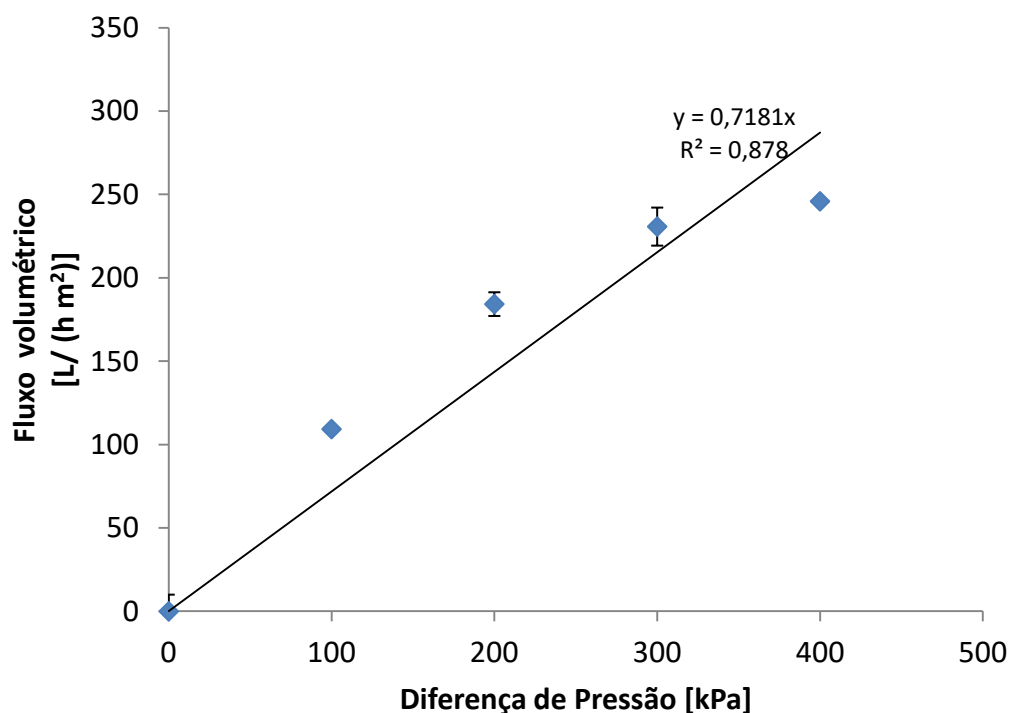


Figura 5.18. Permeabilidade da membrana de 10 kDa com água ultrapura.

Com o objetivo de concentrar o extrato aquoso de arará-roxo utilizou-se uma membrana de ultrafiltração com corte molecular de 10 kDa e uma pressão constante de 500 kPa. Determinou-se um fator de concentração de 1,5 e vazão de recirculação de 0,9036 L/min garantida por uma bomba helicoidal. O módulo de filtração utilizado é cilíndrico e a velocidade tangencial é uma função do eixo de escoamento do fluido. A área perpendicular ao escoamento possui espessura constante de 1,8 mm e a largura de escoamento é uma função do raio do módulo (4,2 cm). A filtração foi realizada e o fluxo de permeado em função do tempo se desenvolveu conforme Figura 5.19.

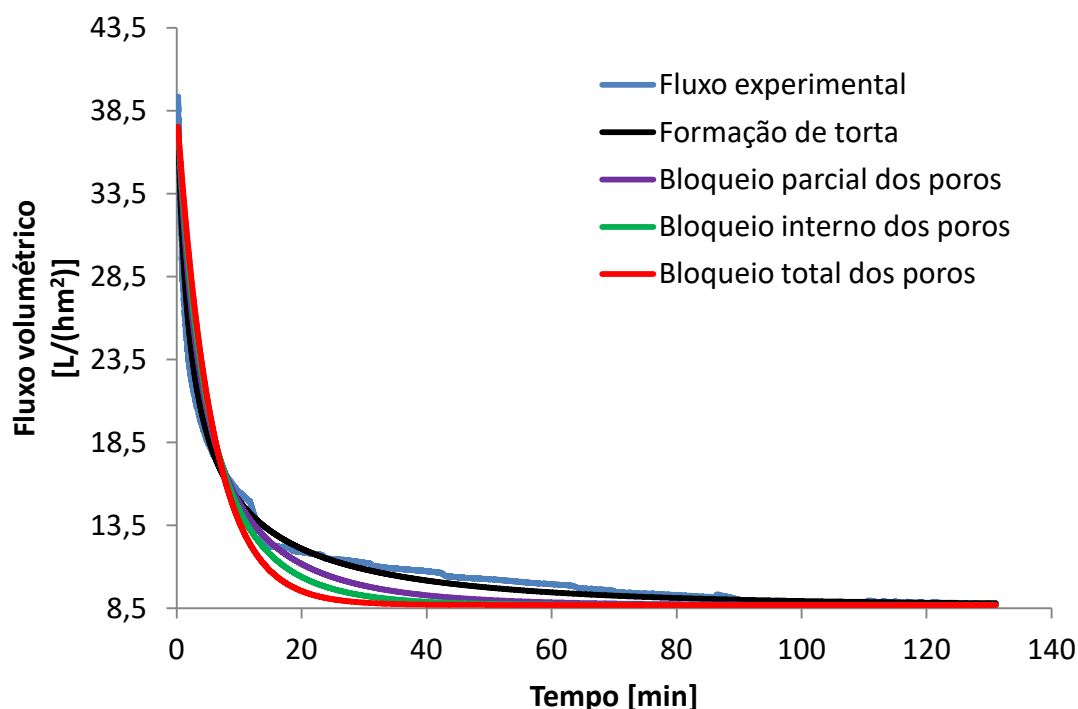


Figura 5.19. Filtração do extrato aquoso de araçá-roxo com membrana 10 kDa com pressão de 500 kPa e com os modelos de ajustes propostos por Field *et al.* (1995).

Observa-se que o fluxo de permeado estabilizou-se após 50 min de filtração com um fluxo crítico de aproximadamente $10,0 \text{ L/(h.m}^2\text{)}$, sendo que este valor é aproximadamente 4% do fluxo permeado nesta membrana quando se utiliza água deionizada.

Na Tabela 5.14 é mostrado o valor numérico do coeficiente de determinação do ajuste matemático proposto por Field *et al.* (1995).

Tabela 5.14: Parâmetros de ajuste dos modelos propostos por Field *et al.* (1995) para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 10 kDa e pressão de 500 kPa

Modelo	n	R ²
Bloqueio Total dos Poros	2	0,840
Bloqueio Interno dos Poros	1,5	0,884
Bloqueio Parcial dos Poros	1	0,926
Formação de torta	0	0,985

Observa-se na Tabela 5.14 e no gráfico da Figura 5.19 que o melhor ajuste matemático foi utilizando o modelo de formação de torta, com um valor do coeficiente de determinação mais próximo a 1. Analisando a Figura 5.20, que mostra o aspecto

visual da membrana após o processo de filtração, observa-se que realmente houve formações de incrustações do tipo torta sobre toda a membrana.

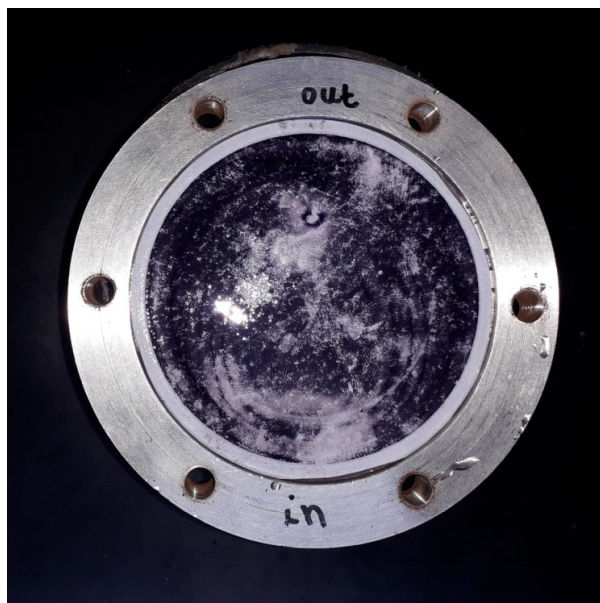


Figura 5.20: Aspecto visual da membrana de 10 kDa após a filtração tangencial pressão de 500 kPa.

O permeado recolhido ficou com uma coloração rosa clara indicando que houve uma grande retenção das substâncias que promovem a coloração da amostra, ou seja, ficaram retidas na porção concentrada ou na parte da membrana onde houve a formação de torta.



Figura 5.21: Resultado visual da filtração tangencial utilizando membrana de 10 kDa na pressão de 500 kPa. Da esquerda para direita: (a) extrato bruto do arará-roxo; (b) extrato centrifugado, (c) extrato permeado e (d) extrato concentrado.

O processo de filtração por membrana utilizando uma membrana de 10 kDa é considerado uma ultrafiltração na qual se espera reter macromoléculas na fração concentrada do processo. A variação dos bioativos analisados no sobrenadante (inicial) e no permeado e concentrado podem ser observados nas Tabelas 5.15 e 5.16.

Tabela 5.15: Variação das propriedades do permeado em relação ao extrato inicial para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 10 kDa com pressão de 500 kPa

Propriedade	Unidade	Inicial	Permeado	% de redução
FT	mg de Rutina / 100 g f.f.	239,90±7,42 ^a	23,93±3,44 ^b	90,02
CFT	mg EAG / 100 g f.f.	554,66±7,21 ^c	15,27±4,70 ^d	97,24
DPPH	% de inibição	31,77±5,76 ^e	8,39±0,28 ^f	73,59
FRAP	mg de FeSO ₄ / g f.f.	24,43±1,55 ^g	2,58±0,01 ^h	89,43
Massa seca	%	2,6221±0,0286 ⁱ	0,9904±0,1164 ^j	62,23
Cor	L	31,86	65,00	NA
	a	43,00	6,06	NA
	b	19,32	8,99	Na
Turbidez	NTU	45	10	77,78

Os valores foram expressos como média ± desvio padrão das análises em triplicata. Valores médios denotados por letras diferentes ao longo de uma linha são significativamente diferentes a $p \leq 0,05$.

Observa-se na fração permeada neste processo que houve a redução significativa de todos os parâmetros analisados.

Tabela 5.16: Variação das propriedades do permeado em relação ao extrato inicial para a filtração tangencial do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 10 kDa com pressão de 500 kPa

Propriedade	Unidade	Inicial	Concentrado	% de aumento
FT	mg de Rutina / 100 g f.f.	239,90±7,42 ^a	315,87±6,61 ^b	24,05
CFT	mg EAG / 100 g f.f.	554,66±7,21 ^c	590,11±21,32 ^d	6,00
DPPH	% de inibição	31,77±5,76 ^e	36,41±1,65 ^f	12,74
FRAP	mg de FeSO ₄ / g f.f.	24,43±1,55 ^g	28,77±3,03 ^h	15,08
Massa seca	%	2,6221±0,0286 ⁱ	2,8741±0,0654 ^j	8,77
Cor	L	31,86	10,91	NA
	a	43,00	7,47	NA
	b	19,32	2,45	Na
Turbidez	NTU	45	100	55,00

Os valores foram expressos como média ± desvio padrão das análises em triplicata. Valores médios denotados por letras diferentes ao longo de uma linha são significativamente diferentes a $p \leq 0,05$.

O fator de concentração da filtração foi de 1,5 o que indica que 33% da amostra inicial permeou pela membrana e com uma redução significativa dos parâmetros avaliados observado na Tabela 21. Avaliando os parâmetros na amostra concentrada verifica-se um aumento de todos os parâmetros avaliados, porém, observa-se um valor inferior ao esperado que seria 33% maior.

Realizando o balanço de massa para as propriedades avaliadas observa-se uma redução dos valores indicando uma perda de atividade durante o processamento que é mostrado na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Balanço de massa das propriedades avaliadas

Propriedade	$(CP.VP+CC.VC)/CI.VI$
FT	97,59
CFT	77,37
DPPH	89,90
FRAP	87,74
média	88,15

CP = concentração no permeado; VP = volume do permeado; CC = concentração no concentrado; VC = volume do concentrado; CI = concentração do extrato inicial e VI = volume do extrato inicial.

Realizando o balanço de massa dos componentes verifica-se que ocorreu uma perda de aproximadamente 12% dos compostos durante o processo. Analisando o teor de flavonóides (FT) verifica-se uma perda de 2,5% de bioativos, valor inferior aos demais compostos analisados.

5.10 Avaliação dos Promotores de Turbulência via Fluidodinâmica Computacional

Para análise da eficiência dos promotores de turbulência foram comparados os Processos 4 (filtração convencional) com os Processos 4A e 4B que utilizaram os promotores de turbulência do tipo A e B respectivamente. Esses processos foram escolhidos devido ao fato deles terem utilizado a mesma folha de membrana de 10 kDa, possuírem uma mesma altura do canal de escoamento (1,8 mm) e utilizarem o mesmo módulo de filtração.

5.10.1 Filtração por membrana - Processo 4A

Após a compactação da membrana foi realizada a determinação da permeabilidade de água ultrapura através da membrana e obteve-se um valor de 0,4912 L/(hm²kPa); no Processo 4 foi encontrado um valor de 0,7181 L/(hm²kPa). A diferença no valor da permeabilidade pode ser explicada pela própria variabilidade experimental e indica que a colocação do promotor sobre a membrana não afeta suas características, este fato é importante, pois havia uma preocupação sobre o impacto da colocação do promotor de turbulência sobre os pontos de contato na membrana o que poderia ocorrer uma pequena elasticidade na membrana que poderia comprometer o processo de filtração.

O processo de concentração do extrato aquoso de arará-roxo se deu a pressão constante de 500 kPa objetivando um fator de concentração de 1,5 com uma vazão de recirculação de 0,9036 L/min utilizando bomba helicoidal. O módulo de filtração utilizado é cilíndrico e a velocidade tangencial é uma função do eixo de escoamento do fluido. Neste processo foi utilizado o Promotor de Turbulência A sendo que a área de filtração foi de 0,004877m². A filtração foi realizada e se desenvolveu conforme Figura 5.22.

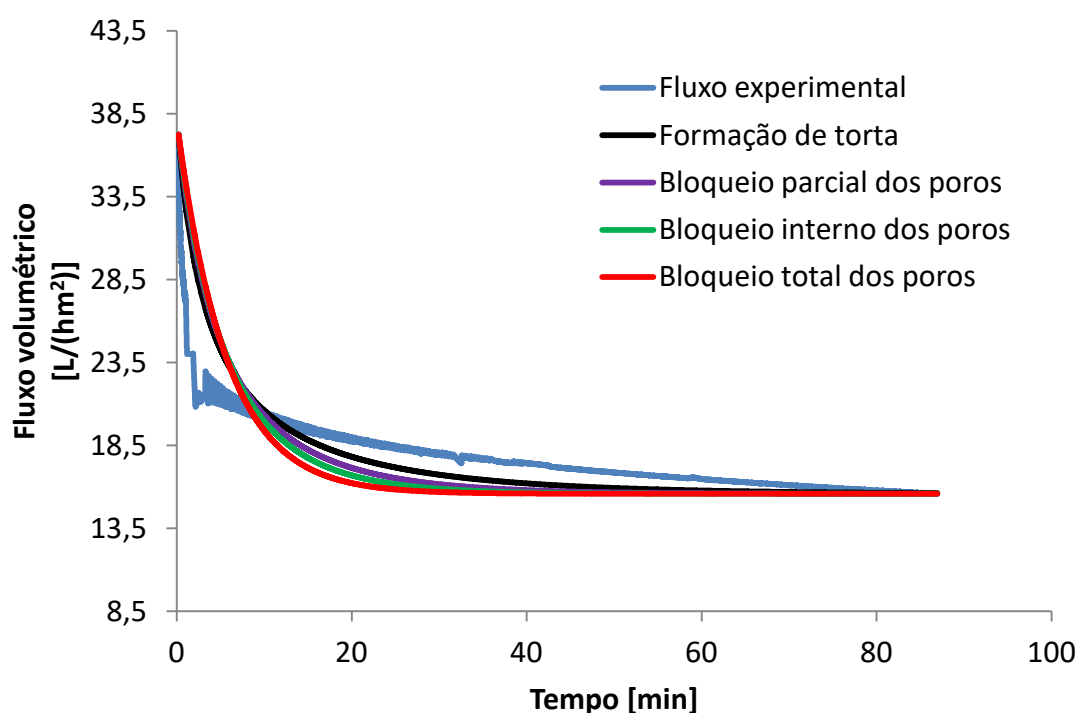


Figura 5.22: Filtração do extrato aquoso de araçá-roxo com membrana 10 kDa com pressão de 500 kPa utilizando o Promotor A e com os modelos de ajustes propostos por Field *et al.* (1995).

Observa-se que o fluxo de permeado estabilizou-se após 50 min de filtração com um fluxo crítico de aproximadamente 15,6 L/(hm²), o que é próximo de 6% do fluxo permeado quando se utiliza água deionizada e cerca de 50% superior quando se comparado ao fluxo crítico do Processo 4 que ocorreu sem a utilização do promotor de turbulência.

Tabela 5.18: Coeficientes de determinação do ajuste dos modelos propostos por Field *et al.* (1995) para a filtração tangencial com o Promotor A do extrato aquoso de araçá-roxo utilizando membrana de 10 kDa e pressão de 500 kPa

Modelo	n	R ²
Bloqueio Total dos Poros	2	0,611
Bloqueio Interno dos Poros	1,5	0,670
Bloqueio Parcial dos Poros	1	0,722
Formação de torta	0	0,809

Observa-se na Tabela 5.18 e no gráfico da Figura 5.22 que não houve um ajuste matemático satisfatório. Ao analisar a Figura 5.23, foto da membrana após a filtração, observa-se que houve diferentes formas de incrustações na membrana do filtro indicando a possibilidade um sistema misto de incrustação.

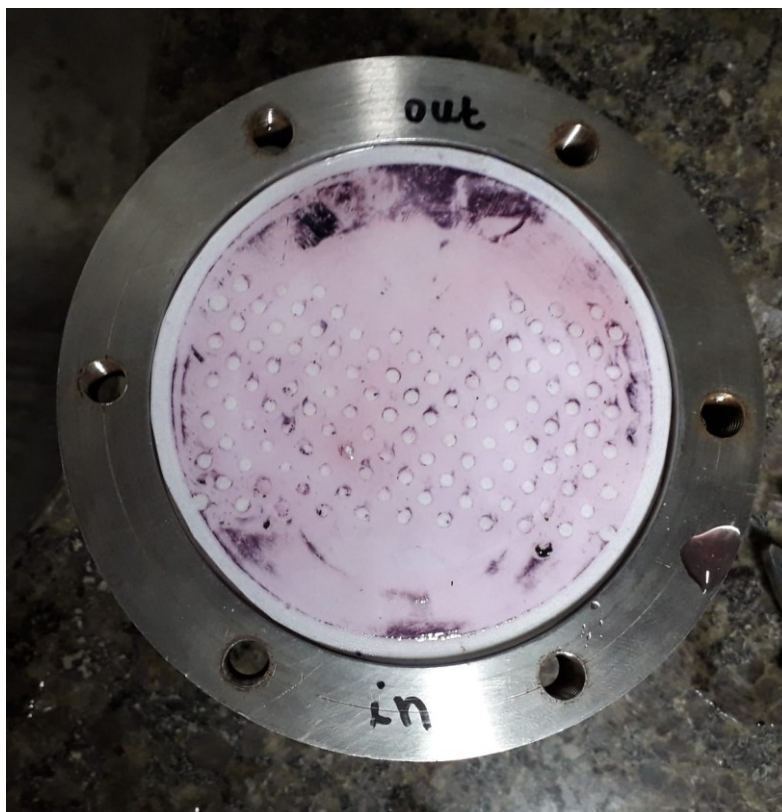


Figura 5.23: Aspecto da membrana de 10 kDa após a filtração tangencial com o Promotor A e pressão de 500 kPa.

Observa-se na Figura 5.23 uma menor formação de incrustação no processo 4A quando comparada ao Processo 4 evidenciando que a utilização de promotores de turbulência diminuem a formação de incrustações sobre a membrana (Krstić *et al.*, 2006; Bhattacharjee *et al.*, 2019)

5.10.2 Filtração por membrana - Processo 4B

Após a compactação da membrana foi realizada a determinação da permeabilidade da membrana e um valor de $0,7181 \text{ L}/(\text{hm}^2\text{kPa})$ foi encontrado. Como discutido anteriormente no Processo 4 foi encontrado um valor de $0,5548 \text{ L}/(\text{hm}^2\text{kPa})$ e no Processo 4A um valor de permeabilidade de $0,4912 \text{ L}/(\text{hm}^2\text{kPa})$ portanto, nos Processos 4, 4A e 4B têm-se uma permeabilidade semelhante indicando que a utilização de promotores de turbulência, apesar do aumento do contato na membrana, não altera a permeabilidade da mesma.

A concentração do extrato aquoso de arará-roxo se deu a pressão constante de 500 kPa objetivando um fator de concentração de 1,5 com uma vazão de recirculação de $0,9036 \text{ L}/\text{min}$ utilizando bomba helicoidal. O módulo de filtração utilizado é cilíndrico e a velocidade de tangencial é uma função do eixo de escoamento do fluido. A área perpendicular ao escoamento possui espessura constante de 1,8 mm e a largura de escoamento é uma função do raio do módulo. No Processo 4B foi utilizado o promotor de turbulência do tipo B. A filtração foi realizada e se desenvolveu conforme o gráfico da Figura 5.24 a seguir.

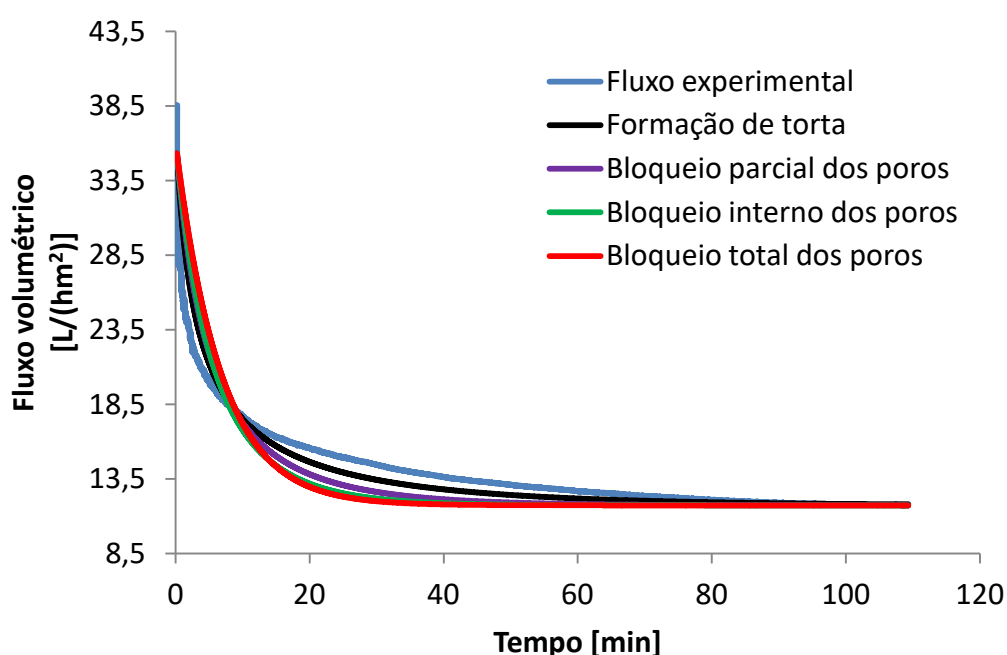


Figura 5.24: Filtração do extrato aquoso de arará-roxo com membrana 10 kDa com pressão de 500 kPa utilizando o Promotor B e com os modelos de ajustes propostos por Field et al. (1995).

Observa-se que o fluxo de permeado estabilizou-se após 50 minutos de filtração com um fluxo critico de aproximadamente 11,7 L/(hm²) o que é próximo 4,5% do fluxo permeado quando se utiliza água deionizada e cerca de 26% inferior quando comparada ao Processo 4A.

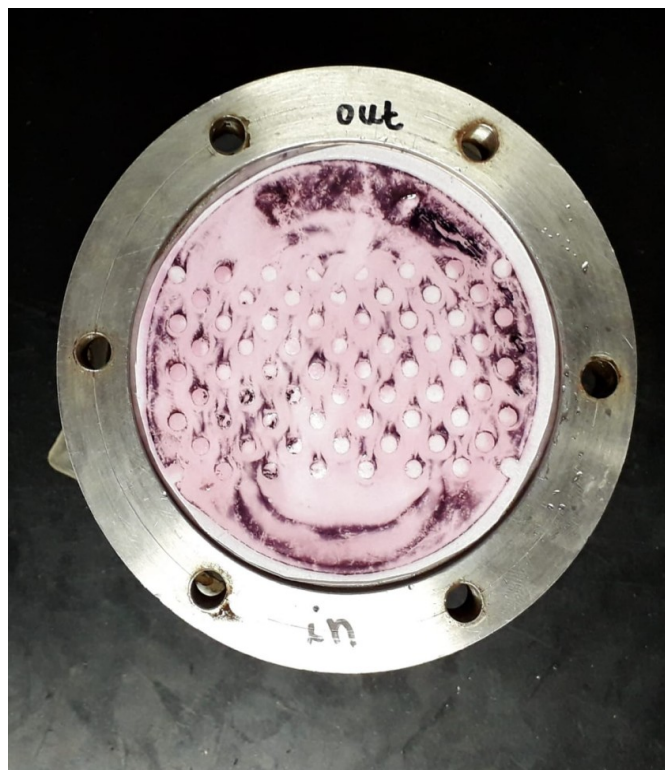


Figura 5.25: Aspecto da membrana de 10 kDa após a filtração tangencial e pressão de 500 kPa com a utilização do promotor de turbulência B.

Tabela 5.19: Coeficientes de determinação do ajuste dos modelos propostos por Field *et al.* (1995) para a filtração tangencial do extrato aquoso de araquá-roxo utilizando o Promotor B e membrana de 10 kDa e pressão de 500 kPa

Modelo	n	R ²
Bloqueio Total dos Poros	2	0,786
Bloqueio Interno dos Poros	1,5	0,808
Bloqueio Parcial dos Poros	1	0,859
Formação de torta	0	0,936

Observa-se na Tabela 5.19 e na Figura 5.24 que melhor ajuste matemático foi utilizando o modelo de formação de torta seguido pelo modelo de bloqueio parcial dos poros com os coeficientes de determinação mais próximos a 1, entretanto, ao se analisar a Figura 5.25 observa-se que houve diferentes formações incrustações na membrana do filtro indicando novamente a possibilidade um sistema misto de incrustação quando se utiliza promotor de turbulência.

5.10.3 Comparativo das filtrações nos processos 4; 4A e 4B

O primeiro item de comparação foi a permeabilidade inicial da membrana que se manteve constante no valor de $0,5152 \pm 0,0183 \text{ L}/(\text{hm}^2\text{kPa})$ com um coeficiente de regressão quadrático de $0,939 \pm 0,023$. Com a mesma permeabilidade nos diferentes processos reforça o fato de que a colocação do promotor de turbulência não alterou a membrana fisicamente devido a pressão dos pinos sobre a membrana que poderia causar algum tipo de deformação alterando a permeabilidade da membrana.

Na Figura 5.26 pode-se observar o fluxo de permeado ao longo do tempo para obter um fator de concentração de 1,5. A figura mostra que o uso de promotores de turbulência reduz o tempo de filtração e aumenta o fluxo crítico, contudo, influencia diretamente na pressão transmembrana de forma que quando menor for o espessamento entre os promotores maior será a perda de carga no sistema.

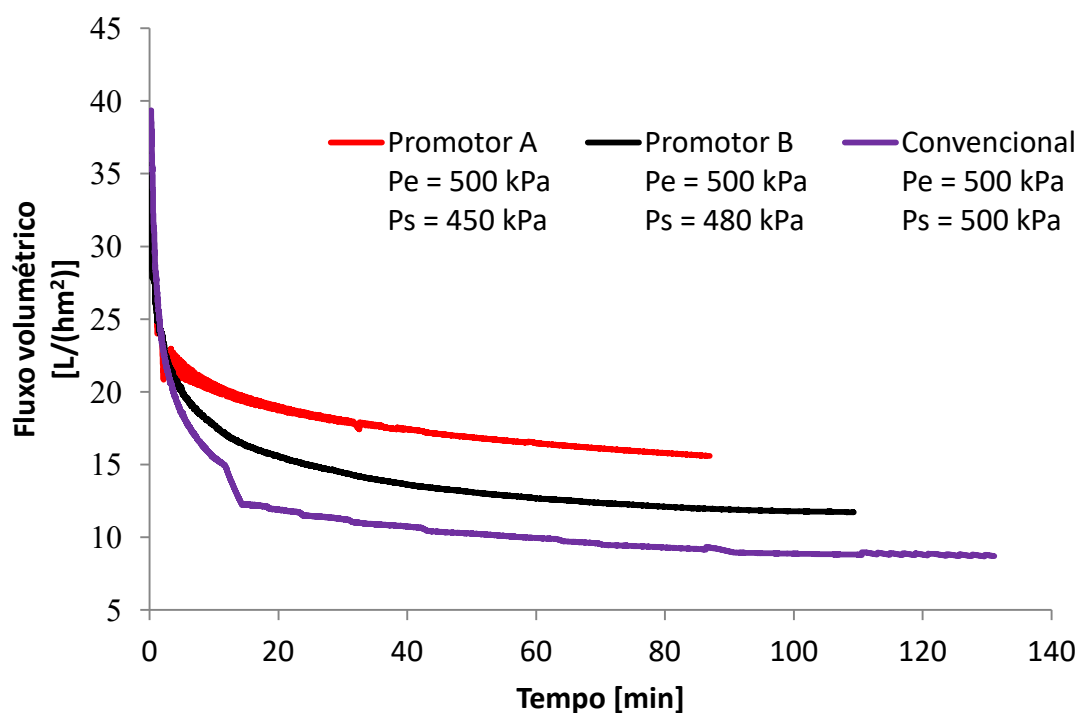


Figura 5.26. Comparativo entre o fluxo de permeado ao longo do tempo para a filtração dos Processos 4, 4A e 4B

Analisando o gráfico da Figura 5.26 pode-se observar que o tempo de filtração para se obter um fator de concentração de 1,2 (100 mL de permeado) foi diferente nos processos sendo que para o convencional foi necessário um tempo de 130 min e para os processos utilizando os promotores A e B foi de 86 e 109 min respectivamente. A

avaliação do tempo por si só indica um aumento de eficiência no processo quando se utiliza promotores de turbulência.

Com os valores de fluxo de permeado ao longo do tempo foi possível aplicar o ajuste matemático com as equações Field *et al.* (1995) e gerou-se a Tabela 5.20 que mostra os coeficientes de regressão dos modelos matemáticos utilizados.

Tabela 5.20. Comparativo dos resíduos do ajuste matemático proposto por Field *et al.* (1995) dos Processos 4, 4A e 4B

Tipo de Fouling	Convencional	Promotor A	Promotor B
Formação de Torta	0,985	0,809	0,936
Bloqueio Parcial dos Poros	0,926	0,722	0,859
Bloqueio Interno dos Poros	0,884	0,670	0,808
Bloqueio Total dos Poros	0,840	0,611	0,786

Observa-se na Tabela 5.20 que a utilização de promotores faz com que o processo de formação de incrustação tenda a se modificar de “formação de torta” para um processo misto, entretanto, com a utilização do Promotor B observa-se uma tendência de retorno da incrustação do tipo “formação de torta”.

5.10.4 Comparativo das filtrações nos processos 4; 4A e 4B utilizando a fluidodinâmica computacional

Para a análise do comportamento do escoamento nas três geometrias propostas, na etapa de pós-processamento das simulações a velocidade foi determinada no plano médio na espessura por onde o extrato escoava dentro do módulo e, para o estudo da tensão de cisalhamento, foi criado um plano na superfície da parede onde se localiza a membrana.

Os contornos de velocidade são apresentados na Figura 5.27 e através da sua análise é possível observar que a inserção de promotores de turbulência aumentou a velocidade do escoamento. Esse comportamento era esperado uma vez que à medida que se adicionam promotores ocorre uma redução da área de escoamento resultando em um aumento da velocidade. Além do aumento da velocidade os promotores proporcionaram uma melhor distribuição dos maiores valores de velocidade no módulo de filtração. O aumento da velocidade, proporcionado pela inserção de promotores, é importante, pois, propiciando um aumento da turbulência no escoamento do fluido e

consequentemente uma intensificação da tensão de cisalhamento na superfície da membrana reduzindo a incrustação de partículas e promovendo uma maior produção de filtrado.

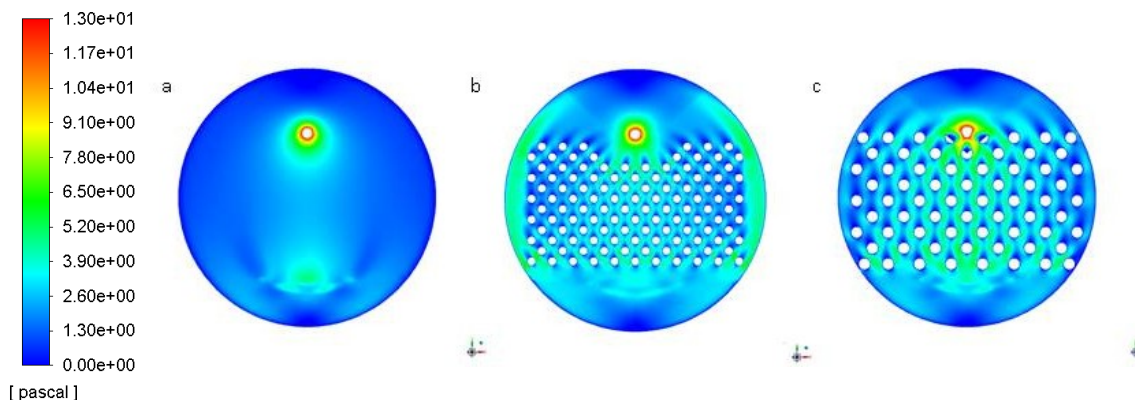


Figura 5.27. Contornos de velocidade gerados pela fluidodinâmica computacional

Outro efeito observado no escoamento com promotores é a formação de zonas mortas, as quais se formaram na região posterior e anterior dos promotores devido à estagnação do fluido e, dessa forma, são mais sujeitas à incrustação de partículas. Entretanto, o aumento da vazão de alimentação pode reduzir a formação dessas zonas, pois promove a geração de mais vórtices no escoamento.

Nesse sentido, buscou-se avaliar os valores de tensão de cisalhamento na superfície da membrana nas três geometrias. Na Figura 5.28 são apresentados os contornos dos três modelos estudados, associados às respectivas imagens das membranas após a filtração. Nela é possível notar as zonas mortas formadas na superfície das membranas por meio da deposição de partículas e em seus contornos de tensão de cisalhamento correspondentes. Nas regiões onde a tensão de cisalhamento é mínima ocorrem uma maior deposição das partículas que reduz o fluxo de permeado nessas regiões prejudicando a eficiência da filtração. Ainda foi possível observar que nas regiões anteriores e posteriores à entrada e saída do fluido, respectivamente, ocorreram regiões de estagnação e forte formação de incrustações.

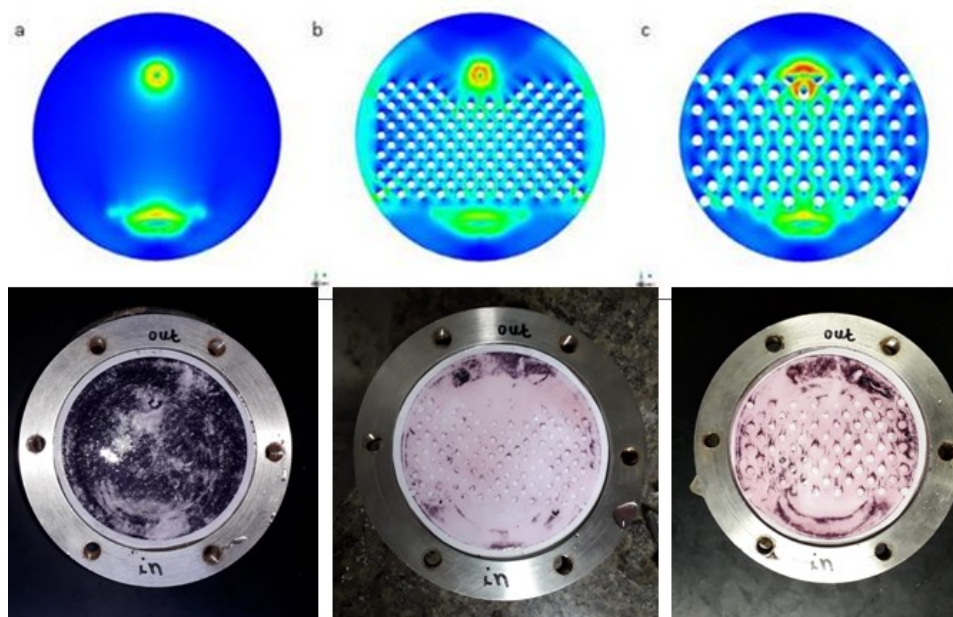


Figura 5.28. Contornos da tensão de cisalhamento e as respectivas fotografias das membranas após o processo de filtração 4, 4A e 4B.

Os valores médios por unidade de área da tensão de cisalhamento nos módulos convencional, com o promotor A e com o promotor B, foram de $1,25 \text{ N/m}^2$, $2,32 \text{ N/m}^2$ e $2,25 \text{ N/m}^2$, respectivamente. Dessa forma, o maior aumento na tensão de cisalhamento foi utilizando o Promotor A obtendo um valor 85,6% maior neste parâmetro comparado com o processo sem a utilização de promotores de turbulência, entretanto, quando analisado o efeito do diâmetro dos pinos dos promotores, percebe-se que a diferença percentual entre as tensões de cisalhamento entre os promotores é de apenas 3%. Avaliando-se a tensão de cisalhamento e a perda de carga no sistema, a utilização do Promotor B se torna muito interessante devido a menor perda de carga fornecida (50 kPa) e pelo valor semelhante da tensão de cisalhamento ($2,25 \text{ N/m}^2$) entretanto, ao se avaliar o aumento do fluxo de permeado observa-se um incremento de 25% evidenciando a vantagem da utilização do Promotor A.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

O cubiu e o camu-camu são frutas com grande potencial para a extração aquosa de bioativos e necessitam de um estudo mais aprofundado para melhor avaliação da cinética de extração aquosa. Com as curvas de cinética de extração aquosa do araçá-roxo foi possível determinar uma faixa ótima de tempo e de temperatura nos valores de 80°C por 40 min com os valores máximos de Flavonóides (FT = 291,7 mg de Rutina /100 g f.f); Teor de Compostos Fenólicos (TCF = 584,8 EAG/100 g f.f); Capacidade Antioxidante (% de inibição do DPPH = 44,37) e Atividade Antioxidante (FRAP = 21,1 mg Sulfato ferroso / g f.f) e com estes valores o araçá-roxo pode ser considerado uma fruta de alto potencial de bioativos com valores similares ao do camu-camu.

As análises cromatográficas indicam um teor significativo de ácido gálico (132 µg/g ff) seguido pela epicatequina (127,03 µg/g ff) e EGC Epigallocatequina (60,45 µg/g ff) no fruto do araçá-roxo.

O processo de filtração de membranas pode ser utilizado na etapa de clarificação do extrato aquoso de araçá-roxo preferencialmente utilizando a membrana de 0,22 µm que reduziu a massa seca e a turbidez e não afetou significativamente o teor de bioativos entre o permeado e o extrato inicial. Outro ponto favorável foi o fluxo crítico de permeado que alcançou um valor de 3,75 vezes maior do que com membrana de 0,05 µm.

Foi possível utilizar o processo de filtração por membranas para concentrar o extrato aquoso de araçá-roxo utilizando uma membrana de ultrafiltração de 10 kDa sendo que a redução global dos compostos bioativos no processamento (Processo 4) foi em média de 12% e pode ser parcialmente justificada parte pela alta pressão do sistema, retenção de moléculas bioativas na torta e pela circulação do extrato pela bomba quando se utiliza o processo tangencial. Este processo aumenta a intensidade de interações moleculares e como os bioativos são bastante reativos ocorrem a inativação destes por outros compostos presentes na solução.

Foi possível avaliar o tipo de incrustação utilizando os modelos propostos por Hermia (1982) e Field *et al.* (1995) em cada processo sendo observado a incrustação do tipo formação de torta nas filtrações com membrana de 0,05 µm (100 kPa, configuração perpendicular) e na filtração com membrana 10 kDa (500 kPa, configuração tangencial)

e bloqueio parcial dos poros na filtração com membrana de 0,22 μm (100 kPa, configuração perpendicular).

A colocação de promotores de turbulência é uma forma simples e com baixo custo para aumentar a tensão de cisalhamento sobre a membrana e consequentemente reduzir a formação de incrustações sobre membrana e a utilização dos promotores desenvolvidos na FEQUI/UFU aumentaram a tensão de cisalhamento sobre a membrana em 85,6% e modificou o modelo de ajuste da incrustação de formação de torta para um modelo misto aumentando o fluxo de permeado em 44,87% e consequentemente reduzindo o tempo de processo para a concentração do extrato aquoso de araçá-roxo.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Acompanhar a cinética de extração aquosa em função da temperatura e tempo para as frutas de camu-camu e cubiu avaliando os parâmetros de DPPH, FRAP e flavonoides.
- Realizar o estudo de cinética de extração via Planejamento Fatorial com um número maior de ensaios avaliando, além do tempo e temperatura, outras variáveis independentes para as frutas estudadas;
- Desenvolver melhorias operacionais no módulo de filtração para membrana do tipo tubo oco.
- Estudar outras formas geométricas dos promotores de turbulência para melhoria do fluxo de permeado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aamer, R. A. (2016). "Characteristics of aqueous doum fruit extract and its utilization in some novel products." Annals of Agricultural Sciences **61**(1): 25-33.
<https://doi.org/10.1016/j.aoas.2016.04.004>
- Abad-García, B., L. A. Berrueta, D. M. López-Márquez, I. Crespo-Ferrer, B. Gallo and F. Vicente (2007). "Optimization and validation of a methodology based on solvent extraction and liquid chromatography for the simultaneous determination of several polyphenolic families in fruit juices." Journal of Chromatography A **1154**(1-2): 87-96.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.023>
- Ahmed, S., M. Taif Seraji, J. Jahedi and M. A. Hashib (2011). "CFD simulation of turbulence promoters in a tubular membrane channel." Desalination **276**(1): 191-198.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.045>
- Akoum, O. A., M. Y. Jaffrin, L. Ding, P. Paullier and C. Vanhoutte (2002). "An hydrodynamic investigation of microfiltration and ultrafiltration in a vibrating membrane module." Journal of Membrane Science **197**(1): 37-52.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00602-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00602-0)
- Al-Mamoori, F. (2018). "Recent advances in microwave assisted extraction(MAE)of medicinal plants:A review." International Research Journal of Pharmacy **9**.
<https://doi.org/10.7897/2230-8407.09684>
- Alexandre, E. M. C., S. A. Moreira, L. M. G. Castro, M. Pintado and J. A. Saraiva (2018). "Emerging technologies to extract high added value compounds from fruit residues: Sub/supercritical, ultrasound-, and enzyme-assisted extractions." Food Reviews International **34**(6): 581-612.
<https://doi.org/10.1080/87559129.2017.1359842>
- Aliasghari, A. M., H. Mirsaeedghazi, M. Aboonajmi and M. H. Kianmehr (2015). "Effect of ultrasound on different mechanisms of fouling during membrane clarification of pomegranate juice." Innovative Food Science & Emerging Technologies **30**: 127-131.
<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.05.008>
- Andrés, L. J., F. A. Riera and R. Alvarez (1995). "Skimmed milk demineralization by electrodialysis: Conventional versus selective membranes." Journal of Food Engineering **26**(1): 57-66.
[https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)00042-8](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)00042-8)
- Arend, G. D., W. T. Adorno, K. Rezzadori, M. Di Luccio, V. C. Chaves, F. H. Reginatto and J. C. C. Petrus (2017). "Concentration of phenolic compounds from strawberry (*Fragaria X ananassa* Duch) juice by nanofiltration membrane." Journal of Food Engineering **201**: 36-41.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.01.014>

Armbruster, S., O. Cheong, J. Lölsberg, S. Popovic, S. Yüce and M. Wessling (2018). "Fouling mitigation in tubular membranes by 3D-printed turbulence promoters." Journal of Membrane Science **554**: 156-163.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.015>

Asep, E. K., S. Jinap, T. J. Tan, A. R. Russly, S. Harcharan and S. A. H. Nazimah (2008). "The effects of particle size, fermentation and roasting of cocoa nibs on supercritical fluid extraction of cocoa butter." Journal of Food Engineering **85**(3): 450-458.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.08.008>

Bagci, P. O. (2014). "Effective clarification of pomegranate juice: A comparative study of pretreatment methods and their influence on ultrafiltration flux." Journal of Food Engineering **141**: 58-64.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.05.009>

Banerjee, S. and J. Chatterjee (2015). "Efficient extraction strategies of tea (*Camellia sinensis*) biomolecules." Journal of Food Science and Technology **52**(6): 3158-3168.
<https://doi.org/10.1007/s13197-014-1487-3>

Barredo-Damas, S., M. I. Miranda, A. Bes-Piá, M. I. Iborra-Clar, A. Iborra-Clar and J. A. Mendoza-Roca (2010). "Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration." Desalination **250**: 623-628.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.037>

Barros, R. G. C., J. K. S. Andrade, M. Denadai, M. L. Nunes and N. Narain (2017). "Evaluation of bioactive compounds potential and antioxidant activity in some Brazilian exotic fruit residues." Food Research International **102**: 84-92.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.09.082>

BASTOS, D. H. M., M. M. ROGERO and J. A. G. AREAS (2009). "Mecanismos de ação de compostos bioativos dos alimentos no contexto de processos inflamatórios relacionados à obesidade." Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia **53**: 646-656.
<https://doi.org/10.1590/S0004-27302009000500017>

Beier, S. P., M. Guerra, A. Garde and G. Jonsson (2006). "Dynamic microfiltration with a vibrating hollow fiber membrane module: Filtration of yeast suspensions." Journal of Membrane Science **281**(1): 281-287.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.051>

Benmeziiane, F., R. Djamai, Y. Cadot and R. Seridi (2014). "Optimization of extraction parameters of phenolic compounds from Algerian fresh table grapes, (*Vitis Vinifera*)." International Food Research Journal **21**(3): 1025-1029.

Berk, Z. (2013). Chapter 10 - Membrane Processes. Food Process Engineering and Technology (Second Edition). Z. Berk. San Diego, Academic Press: 259-285.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415923-5.00010-1>

- Bessa, L. P., E. d. P. Ferreira, F. d. S. Magalhães, F. B. Ferreira, V. L. Cardoso and M. H. M. Reis (2019). "Micro-structured and reinforced spinel hollow fiber membranes: Influence of sintering temperature and ceramic powder composition." Ceramics International **45**(17, Part B): 23632-23642.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.075>
- Bezerra, M. A., R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar and L. A. Escaleira (2008). "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry." Talanta **76**(5): 965-977.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>
- Bhattacharjee, C., V. Saxena and S. Dutta (2019). Static turbulence promoters in cross-flow membrane filtration: a review.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1587610>
- Bhattacharjee, C., V. K. Saxena and S. Dutta (2017). "Fruit juice processing using membrane technology: A review." Innovative Food Science & Emerging Technologies **43**: 136-153.
<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.08.002>
- Bindes, M. M. M., M. H. M. Reis, V. L. Cardoso and C. D. Boffito (2019). "Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from green tea leaves and clarification with natural coagulants (chitosan and Moringa oleífera seeds)." Ultrasonics Sonochemistry **51**: 111-119.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.014>
- Both, S., F. Chemat and J. Strube (2014). "Extraction of polyphenols from black tea – Conventional and ultrasound assisted extraction." Ultrasonics Sonochemistry **21**(3): 1030-1034.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.11.005>
- Bough, W. A. and D. R. Landes (1976). "Recovery and Nutritional Evaluation of Proteinaceous Solids Separated from Whey by Coagulation with Chitosan." Journal of Dairy Science **59**(11): 1874-1880.
[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(76\)84456-6](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(76)84456-6)
- Brekša, A. P., G. R. Takeoka, M. B. Hidalgo, A. Vilches, J. Vasse and D. W. Ramming (2010). "Antioxidant activity and phenolic content of 16 raisin grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars and selections." Food Chemistry **121**(3): 740-745.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.029>
- Caldas, T. W., K. E. L. Mazza, A. S. C. Teles, G. N. Mattos, A. I. S. Brígida, C. A. Conte-Junior, R. G. Borguini, R. L. O. Godoy, L. M. C. Cabral and R. V. Tonon (2018). "Phenolic compounds recovery from grape skin using conventional and non-conventional extraction methods." Industrial Crops and Products **111**: 86-91.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.012>
- Cassano, A., C. Conidi, R. Ruby-Figueroa and R. Castro-Muñoz (2018). "Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-Food By-Products." International Journal of Molecular Sciences **19**(2).
<https://doi.org/10.3390/ijms19020351>

Castro-Muñoz, R., E. Blanca, Barragán-Huerta, V. Fíla, P. C. Denis and R. Ruby-Figueroa (2018). "Current Role of Membrane Technology: From the Treatment of Agro-Industrial by-Products up to the Valorization of Valuable Compounds." Waste and Biomass Valorization **9**(4).

<https://doi.org/10.1007/s12649-017-0003-1>

Catarino, M., A. Ferreira and A. Mendes (2009). "Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation." Journal of Membrane Science **341**(1): 51-59.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.038>

Cerreti, M., K. Liburdi, I. Benucci and M. Esti (2016). "The effect of pectinase and protease treatment on turbidity and on haze active molecules in pomegranate juice." LWT **73**: 326-333.

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.06.030>

Chatterjee, S., S. Chatterjee, B. P. Chatterjee and A. K. Guha (2004). "Clarification of fruit juice with chitosan." Process Biochemistry **39**(12): 2229-2232.

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.11.024>

Chen, Z. (2016). "Research on the Impact of 3D Printing on the International Supply Chain." Advances in Materials Science and Engineering **2016**: 16.

<https://doi.org/10.1155/2016/4173873>

Cheng, Z., Y. Zhang, H. Song, H. Zhou, F. Zhong, H. Hu and Y. Feng (2016). "Extraction optimization, characterization and antioxidant activity of polysaccharide from *Gentiana scabra* bge." International Journal of Biological Macromolecules **93**: 369-380.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.059>

Chiari, B. G., J. A. Severi, P. A. Pauli-Credendio, C. Sylos, W. Vilegas, M. Corrêa and V. Isaac (2012). "Assessment of the chemical profile, polyphenol content and antioxidant activity in extracts of *Psidium Guajava* L. fruits." International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences **4**: 331-336.

Chirinos, R., J. Galarza, I. Pallardel, R. Pedreschi and D. Campos (2010). "Antioxidant compounds and antioxidant capacity of Peruvian camu camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) McVaugh) fruit at different maturity stages." Food Chemistry **120**: 1019-1024.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.11.041>

Choy, S., K. Prasad, T. Wu and R. N. Ramanan (2013). "A review on common vegetables and legumes as promising plant-based natural coagulants in water clarification." International Journal of Environmental Science and Technology **12**: 367-390.

<https://doi.org/10.1007/s13762-013-0446-2>

Choy, S. Y., K. N. Prasad, T. Y. Wu, M. E. Raghunandan and R. N. Ramanan (2016). "Performance of conventional starches as natural coagulants for turbidity removal." Ecological Engineering **94**: 352-364.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.082>

- Corbo, M. R., A. Bevilacqua, L. Petruzzi, F. P. Casanova and M. Sinigaglia (2014). "Functional Beverages: The Emerging Side of Functional Foods." Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety **13**(6): 1192-1206.
<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12109>
- Costa, A. R., A. G. Fane, C. J. D. Fell and A. C. M. Franken (1991). "Optimal channel spacer design for ultrafiltration." Journal of Membrane Science **62**(3): 275-291.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80043-6](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80043-6)
- Cuperus, F. P. and H. H. Nijhuis (1993). "Applications of membrane technology to food processing." Trends in Food Science & Technology **4**(9): 277-282.
[https://doi.org/10.1016/0924-2244\(93\)90070-Q](https://doi.org/10.1016/0924-2244(93)90070-Q)
- Dai, J. and R. J. Mumper (2010). "Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties." Molecules **15**(10): 7313-7352.
<https://doi.org/10.3390/molecules15107313>
- Diban, N., O. C. Voinea, A. Urtiaga and I. Ortiz (2009). "Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: Experimental study and mass transfer modeling." Journal of Membrane Science **326**(1): 64-75.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.09.024>
- Domingues, R. C. C., A. A. Ramos, V. L. Cardoso and M. H. M. Reis (2014). "Microfiltration of passion fruit juice using hollow fibre membranes and evaluation of fouling mechanisms." Journal of Food Engineering **121**: 73-79.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.07.037>
- Dutra, F., A. Cardoso, T. Blesa, A. José and T. Melo (2019). "Biometric parameters of fruits and seeds of *Sesbania virgata* (cav.) Pers." Scientific Electronic Archives **12**: 51.
<https://doi.org/10.36560/1252019799>
- Ekezie, F.-G. C., D.-W. Sun and J.-H. Cheng (2017). "Acceleration of microwave-assisted extraction processes of food components by integrating technologies and applying emerging solvents: A review of latest developments." Trends in Food Science & Technology **67**: 160-172.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.06.006>
- FAO (2019). "FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations."
- Ferreira, E. d. P. (2018). "Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando pentóxido de nióbio." Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia.
- Field, R. W., D. Wu, J. A. Howell and B. B. Gupta (1995). "Critical flux concept for microfiltration fouling." Journal of Membrane Science **100**(3): 259-272.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00265-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00265-Z)

Fried, J. R. (1997). "Basic Principles of Membrane Technology By Marcel Mulder (University of Twente, The Netherlands). Kluwer Academic: Dordrecht. 1996. 564 pp. \$255.00. ISBN 0-7823-4247-X." Journal of the American Chemical Society **119**(36): 8582-8582.

<https://doi.org/10.1021/ja975504k>

Fujita, E. (2011). "TEMPERATURA, EMBALAGEM E RADIAÇÃO GAMA NA CONSERVAÇÃO PÓSCOLHEITA DE MANÁ CUBIU." TESE DE DOUTORADO: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO" FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS CÂMPUS DE BOTUCATU.

Genovese, M. I., M. Da Silva Pinto, A. E. De Souza Schmidt Gonçalves and F. M. Lajolo (2008). "Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity of Exotic Fruits and Commercial Frozen Pulps from Brazil." Food Science and Technology International **14**(3): 207-214.

<https://doi.org/10.1177/1082013208092151>

Giffel, M. C. and H. C. Van Der Horst (2004). "Comparison between bactofugation and microfiltration regarding efficiency of somatic cell and bacteria removal." Bulletin of the International Dairy Federation **389**: 49-53.

Girard, B. and L. R. Fukumoto (2000). "Membrane processing of fruit juices and beverages: a review." Crit Rev Biotechnol **20**(2): 109-175.

<https://doi.org/10.1080/07388550008984168>

Granato, D., M. R. Alezandro and F. Nazzaro (2015). "Food bioactive compounds: Quality control and functional properties." Food Research International **77**: 73-74.

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.10.011>

Gregoris, E., G. P. Pereira Lima, S. Fabris, M. Bertelle, M. Sicari and R. Stevanato (2013). "Antioxidant properties of Brazilian tropical fruits by correlation between different assays." BioMed research international **2013**: 132759-132759.

<https://doi.org/10.1155/2013/132759>

Gunko, S., S. Verbych, M. Bryk and N. Hilal (2006). "Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation." Desalination **190**(1): 117-124.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.09.001>

Guo, W., H.-H. Ngo and J. Li (2012). "A mini-review on membrane fouling." Bioresource Technology **122**: 27-34.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>

HABERT, A. C. B., C. P.; NOBREGA, R. (2006). "Processos de separação por membranas." Rio de Janeiro: E-papers, 2006.: 180.

Hermia, J. (1982). "Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-Newtonian fluids." Trans. Inst. Chem. Eng. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, London **60**(3): 5.

- Herrero, M., P. J. Martín-Álvarez, F. J. Señoráns, A. Cifuentes and E. Ibáñez (2005). "Optimization of accelerated solvent extraction of antioxidants from *Spirulina platensis* microalga." *Food Chemistry* **93**(3): 417-423.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.037>
- Hinneburg, I., H. J. Damien Dorman and R. Hiltunen (2006). "Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices." *Food Chemistry* **97**(1): 122-129.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.03.028>
- Horžić, D., D. Komes, A. Belščak, K. K. Ganić, D. Iveković and D. Karlović (2009). "The composition of polyphenols and methylxanthines in teas and herbal infusions." *Food Chemistry* **115**(2): 441-448.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.022>
- Howell, J. A., R. W. Field and D. Wu (1993). "Yeast cell microfiltration: Flux enhancement in baffled and pulsatile flow systems." *Journal of Membrane Science* **80**(1): 59-71.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85132-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85132-G)
- Hu, C.-J., Y. Gao, Y. Liu, X.-Q. Zheng, J.-H. Ye, Y.-R. Liang and J.-L. Lu (2016). "Studies on the mechanism of efficient extraction of tea components by aqueous ethanol." *Food Chemistry* **194**: 312-318.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.029>
- Huang, A., T. Y. Hsu, C.-H. Chen, K.-L. Tung and H.-Y. Tsai (2018). "3D printing design of a turbulence promoter in a cross-flow microfiltration system for fine particles removal." *Journal of Membrane Science*.
- Jaffrin, M. Y., B. B. Gupta and P. Paullier (1994). "Energy saving pulsatile mode cross flow filtration." *Journal of Membrane Science* **86**(3): 281-290.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)E0151-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)E0151-9)
- Jáuregui, A. M. M., D. F. Ramos-Escudero, C. A.-O. Ureta and B. C. Castañeda (2007). "Evaluación de la capacidad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos en recursos vegetales promisorios." *Revista de la Sociedad Química del Perú* **73**: 142-149.
- Jayani, R. S., S. Saxena and R. Gupta (2005). "Microbial pectinolytic enzymes: A review." *Process Biochemistry* **40**(9): 2931-2944.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.026>
- Jepsen, L. K., V. M. Bram, S. Pedersen and Z. Yang (2018). "Membrane Fouling for Produced Water Treatment: A Review Study From a Process Control Perspective." *Water* **10**(7).
<https://doi.org/10.3390/w10070847>
- Joana, G.-C., G., J. A. Villa, A.-Z. Fernando, J., H. Basilio, J., D. Sepulveda, E. M. Yahia and G. A. González-Aguilar (2013). "Technologies for Extraction and Production of Bioactive Compounds to be Used as Nutraceuticals and Food Ingredients: An Overview." *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **12**(1): 5-23.
<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12005>

- Jovanović, A. A., V. B. Đorđević, G. M. Zdunić, D. S. Pljevljakušić, K. P. Šavikin, D. M. Gođevac and B. M. Bugarski (2017). "Optimization of the extraction process of polyphenols from *Thymus serpyllum* L. herb using maceration, heat- and ultrasound-assisted techniques." Separation and Purification Technology **179**: 369-380.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.055>
- Jyoti, G., A. Keshav and J. Anandkumar (2015). "Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction." Journal of Engineering **2015**: 24.
<https://doi.org/10.1155/2015/927068>
- Kalil, S. J., F. Maugeri and M. I. Rodrigues (2000). "Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization." Process Biochemistry **35**(6): 539-550.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00101-6)
- Kalt, W., J. E. McDonald and H. Donner (2000). "Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity of processed lowbush blueberry products." Journal of Food Science **65**(3): 390-393.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb16013.x>
- Karadeniz, F., H. S. Burdurlu, N. Koca and Y. Soyer (2005). "Antioxidant activity of selected fruits and vegetables grown in Turkey." Turkish Journal of Agriculture and Forestry **29**(4): 297-303.
- Kell, S., A. Rosenfeld, S. Cunningham, S. Dobbie and N. Maxted (2017). "The benefits of exotic food crops cultivated by small-scale growers in the UK." Renewable Agriculture and Food Systems **33**(6): 569-584.
<https://doi.org/10.1017/S1742170517000424>
- Kim, S. Y., S. M. Jeong, W. P. Park, K. C. Nam, D. U. Ahn and S. C. Lee (2006). "Effect of heating conditions of grape seeds on the antioxidant activity of grape seed extracts." Food Chemistry **97**(3): 472-479.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.027>
- Kist, B. B., C. E. dos Santos, A. M. Pinto, C. de Carvalho and R. R. Beling (2019). Anuário brasileiro de horti&fruti 2019. R. R. Beling. Santa Cruz do Sul Editora Gazeta Santa Cruz, 2018: 96.
- Ko, M.-J., C.-I. Cheigh and M.-S. Chung (2014). "Relationship analysis between flavonoids structure and subcritical water extraction (SWE)." Food Chemistry **143**: 147-155.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.104>
- Kobayashi, T., X. Chai and N. Fujii (1999). "Ultrasound enhanced cross-flow membrane filtration." Separation and Purification Technology **17**(1): 31-40.
[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00023-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00023-4)
- Kozák, Á., E. Békássy-Molnár and G. Vatai (2009). "Production of black-currant juice concentrate by using membrane distillation." Desalination **241**(1): 309-314.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.033>

Krstić, D. M., A. K. Koris and M. N. Tekić (2006). "Do static turbulence promoters have potential in cross-flow membrane filtration applications?" Desalination **191**(1): 371-375.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.043>

Krstić, D. M., M. N. Tekić, M. D. Carić and S. D. Milanović (2004). "Static turbulence promoter in cross-flow microfiltration of skim milk." Desalination **163**(1): 297-309.

[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90203-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90203-2)

Kumar, A., B. K. Thakur and S. De (2012). "Selective Extraction of (–)Epigallocatechin Gallate from Green Tea Leaves Using Two-Stage Infusion Coupled with Membrane Separation." Food and Bioprocess Technology **5**(6): 2568-2577.

<https://doi.org/10.1007/s11947-011-0580-0>

Kyllönen, H. M., P. Pirkonen and M. Nyström (2005). "Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review." Desalination **181**(1): 319-335.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.003>

Landbo, A.-K. R., M. Pinelo, A. F. Vikbjerg, M. B. Let and A. S. Meyer (2006). "Protease-Assisted Clarification of Black Currant Juice: Synergy with Other Clarifying Agents and Effects on the Phenol Content." Journal of Agricultural and Food Chemistry **54**(18): 6554-6563.

<https://doi.org/10.1021/jf060008d>

Landrum, L. R. and M. L. Kawasaki (1997). "The genera of Myrtaceae in Brazil: An illustrated synoptic treatment and identification keys." Brittonia **49**(4): 508-536.

<https://doi.org/10.2307/2807742>

Laorko, A., S. Tongchitpakdee and W. Youravong (2013). "Storage quality of pineapple juice non-thermally pasteurized and clarified by microfiltration." Journal of Food Engineering **116**(2): 554-561.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.033>

Lee, J.-H., M.-J. Ko and M.-S. Chung (2017). "Subcritical water extraction of bioactive components from red ginseng (*Panax ginseng* C.A . Meyer)." The Journal of Supercritical Fluids **133**.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.029>

Liang, H., Y. Liang, J. Dong and J. Lu (2007). "Tea extraction methods in relation to control of epimerization of tea catechins." Journal of the Science of Food and Agriculture **87**(9): 1748-1752.

<https://doi.org/10.1002/jsfa.2913>

Lipnizki, F. (2010). Cross-Flow Membrane Applications in the Food Industry. Membrane Technology: 1-24.

<https://doi.org/10.1002/9783527631384.ch1>

LiXin, L. Xinping, P. Jiong and S. Yi (2011). "Comparison of Turbulence Promoter Geometry on Flow Pattern from View Point of Field Synergy Principle." Procedia Environmental Sciences **11**: 1566-1573.

<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.12.236>

Lokesh, K. N., Channarayappa; and V. Marikunte (2015). "Exemplified screening standardization of potent antioxidant nutraceuticals by principles of design of experiments." Journal of Functional Foods **17**: 260-270.
<https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.05.023>

Machado, M. T. C., B. C. B. S. Mello and M. D. Hubinger (2015). "Evaluation of pequi (Caryocar Brasiliense Camb.) aqueous extract quality processed by membranes." Food and Bioproducts Processing **95**: 304-312.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.10.013>

Maeda, R. N., L. Pantoja, L. K. O. Yuyama and J. M. Chaar (2006). "Determinação da formulação e caracterização do néctar de camu-camu (Myrciaria dubia McVaugh)." Food Science and Technology **26**: 70-74.
<https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000100012>

Magalhães, F. d. S., V. L. Cardoso and M. H. M. Reis (2018). "Sequential process with bioadsorbents and microfiltration for clarification of pequi (Caryocar brasiliense Camb.) fruit extract." Food and Bioproducts Processing **108**: 105-116.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.02.003>

Magalhães, F. d. S., M. d. S. M. Sá, V. L. Cardoso and M. H. M. Reis (2019). "Recovery of phenolic compounds from pequi (Caryocar brasiliense Camb.) fruit extract by membrane filtrations: Comparison of direct and sequential processes." Journal of Food Engineering **257**: 26-33.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.025>

Manach, C., G. Williamson, C. Morand, A. Scalbert and C. Rémésy (2005). "Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies." The American Journal of Clinical Nutrition **81**(1): 230S-242S.
<https://doi.org/10.1093/ajcn/81.1.230S>

Maskan, M. (2006). "Production of pomegranate (Punica granatum L.) juice concentrate by various heating methods: colour degradation and kinetics." Journal of Food Engineering **72**(3): 218-224.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.11.012>

Medina, A. L., L. I. R. Haas, F. C. Chaves, M. Salvador, R. C. Zambiasi, W. P. da Silva, L. Nora and C. V. Rombaldi (2011). "Araçá (Psidium cattleianum Sabine) fruit extracts with antioxidant and antimicrobial activities and antiproliferative effect on human cancer cells." Food Chemistry **128**(4): 916-922.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.119>

Meng, F., S. Zhang, Y. Oh, Z. Zhou, H.-S. Shin and S.-R. Chae (2017). Fouling in membrane bioreactors: An updated review.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.006>

Muthuraman, G. and S. Sasikala (2014). "Removal of turbidity from drinking water using natural coagulants." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **20**(4): 1727-1731.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.023>

- Najafabadi, N. S., M. A. Sahari, M. Barzegar and Z. H. Esfahani (2017). "Effects of concentration method and storage time on some bioactive compounds and color of jujube (*Ziziphus jujuba* var *vulgaris*) concentrate." Journal of food science and technology **54**(9): 2947-2955.
<https://doi.org/10.1007/s13197-017-2733-2>
- Nanasombat, S., J. Thonglong, J. Jitlakha and (2015). "Formulation and characterization of novel functional beverages with antioxidant and anti-acetylcholinesterase activities." Functional Foods in Health and Disease **5**(1): 16.
<https://doi.org/10.31989/ffhd.v5i1.162>
- Nandi, B. K., B. Das and R. Uppaluri (2012). "Clarification of orange juice using ceramic membrane and evaluation of fouling mechanism." Journal of Food Process Engineering **35**.
<https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2010.00597.x>
- Náthia-Neves, G., A. G. Tarone, M. M. Tosi, M. R. Maróstica Júnior and M. A. A. Meireles (2017). "Extraction of bioactive compounds from genipap (*Genipa americana* L.) by pressurized ethanol: Iridoids, phenolic content and antioxidant activity." Food Research International **102**: 595-604.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.09.041>
- Ndabigengesere, A., K. S. Narasiah and B. G. Talbot (1995). "Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*." Water Research **29**(2): 703-710.
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00161-Y](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00161-Y)
- Neri-Numa, I. A., R. A. Soriano Sancho, A. P. A. Pereira and G. M. Pastore (2018). "Small Brazilian wild fruits: Nutrients, bioactive compounds, health-promotion properties and commercial interest." Food Research International **103**(Supplement C): 345-360.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.10.053>
- Ngo, T. V., C. J. Scarlett, M. C. Bowyer, P. D. Ngo and Q. V. Vuong (2017). "Impact of Different Extraction Solvents on Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity from the Root of *Salacia chinensis* L." Journal of Food Quality **2017**: 8.
<https://doi.org/10.1155/2017/9305047>
- Nzeribe, B. (2016). "Membrane Fouling - A Mini Review."
- Oms-Oliu, G., L. Alandes González, P. Varela, R. Soliva-Fortuny, I. Pérez Munuera, S. Fiszman and O. Martín-Belloso (2010). "Recent approaches using chemical treatments to preserve quality of fresh-cut fruit: A review." Postharvest Biology and Technology - POSTHARVEST BIOL TECHNOL **57**: 139-148.
<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2010.04.001>
- Onsekizoglu, P. (2013). Production of high quality clarified pomegranate juice concentrate by membrane processes.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.061>

Paraskeva, C. A., V. G. Papadakis, E. Tsarouchi, D. G. Kanellopoulou and P. G. Koutsoukos (2007). "Membrane processing for olive mill wastewater fractionation." Desalination **213**(1): 218-229.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.087>

Pasrija, D. and C. Anandharamakrishnan (2015). "Techniques for Extraction of Green Tea Polyphenols: A Review." Food and Bioprocess Technology **8**(5): 935-950.
<https://doi.org/10.1007/s11947-015-1479-y>

Pavithra, K. and S. Vadivukkarasi (2015). "Evaluation of free radical scavenging activity of various extracts of leaves from *Kedrostis foetidissima* (Jacq.) Cogn." Food Science and Human Wellness **4**(1): 42-46.
<https://doi.org/10.1016/j.fshw.2015.02.001>

Pereira, E. d. S., J. Vinholes, R. C. Franzon, G. Dalmazo, M. Vizzotto and L. Nora (2018). "Psidium cattleianum fruits: A review on its composition and bioactivity." Food Chemistry **258**: 95-103.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.024>

Pinela, J., M. A. Prieto, A. M. Carvalho, M. F. Barreiro, M. B. P. P. Oliveira, L. Barros and I. C. F. R. Ferreira (2016). "Microwave-assisted extraction of phenolic acids and flavonoids and production of antioxidant ingredients from tomato: A nutraceutical-oriented optimization study." Separation and Purification Technology **164**: 114-124.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.030>

Pinelo, M., B. Zeuner and A. S. Meyer (2010). "Juice clarification by protease and pectinase treatments indicates new roles of pectin and protein in cherry juice turbidity." Food and Bioprocess Technology **88**(2): 259-265.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2009.03.005>

Plaza, M., Rodríguez-Meizoso, I (2013). Advanced Extraction Processes to Obtain Bioactives from Marine Foods. Bioactive Compounds from Marine Foods: 343-371.
<https://doi.org/10.1002/9781118412893.ch16>

Plumb, J., S. Pigat, F. Bompola, M. Cushen, H. Pinchen, E. Nørby, S. Astley, J. Lyons, M. Kiely and P. Finglas (2017). "eBASIS (Bioactive Substances in Food Information Systems) and Bioactive Intakes: Major Updates of the Bioactive Compound Composition and Beneficial Bioeffects Database and the Development of a Probabilistic Model to Assess Intakes in Europe." Nutrients **9**(4): 320.
<https://doi.org/10.3390/nu9040320>

Porto, A. H. (2018). "INTENSIDADE LUMINOSA NO CRESCIMENTO, PRODUÇÃO E QUALIDADE DO FRUTO DE JABUTICABEIRA HÍBRIDA EM CONDIÇÃO DE POMAR." Dissertação de Mestrado em Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção vegetal) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco.

Recharla, N., M. Riaz, S. Ko and S. Park (2017). "Novel technologies to enhance solubility of food-derived bioactive compounds: A review." Journal of Functional Foods **39**: 63-73.
<https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.10.001>

Reis, M. H. M., G. S. Madrona, F. B. Ferreira, F. de Santana Magalhães, M. M. M. Bindes and V. L. Cardoso (2019). 6 - Membrane Filtration Processes for the Treatment of Nonalcoholic Beverages. Engineering Tools in the Beverage Industry. A. M. Grumezescu and A. M. Holban, Woodhead Publishing: 175-207.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815258-4.00006-8>

Renard, C. (2018). Extraction of bioactives from fruit and vegetables: State of the art and perspectives.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.03.063>

Rezende, Y. R. R. S., J. P. Nogueira and N. Narain (2017). "Comparison and optimization of conventional and ultrasound assisted extraction for bioactive compounds and antioxidant activity from agro-industrial acerola (*Malpighia emarginata* DC) residue." LWT - Food Science and Technology **85**: 158-169.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.07.020>

Ribeiro, A. B., R. C. Chisté, M. Freitas, A. F. da Silva, J. V. Visentainer and E. Fernandes (2014). "Psidium cattleianum fruit extracts are efficient in vitro scavengers of physiologically relevant reactive oxygen and nitrogen species." Food Chemistry **165**: 140-148.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.079>

Ribeiro, L. F., R. Ribani, T. M. G. Francisco, A. Assunção Soares, R. Pontarolo and C. W. I. Haminiuk (2015). "Profile of bioactive compounds from grape pomace (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) by spectrophotometric, chromatographic and spectral analyses." Journal of Chromatography B **1007**.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.11.005>

Rocha, M. A. M., M. A. Coimbra and C. Nunes (2017). "Applications of chitosan and their derivatives in beverages: a critical review." Current Opinion in Food Science **15**: 61-69.
<https://doi.org/10.1016/j.cofs.2017.06.008>

Roriz, C. L., L. Barros, M. A. Prieto, M. F. Barreiro, P. Morales and I. C. F. R. Ferreira (2017). "Modern extraction techniques optimized to extract betacyanins from *Gomphrena globosa* L." Industrial Crops and Products **105**: 29-40.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.008>

Rosa (2010). The Contribution of Fruit and Vegetable Consumption to Human Health. Fruit and Vegetable Phytochemicals: 3-51.

Rufino, M. d. S. M., R. E. Alves, E. S. de Brito, J. Pérez-Jiménez, F. Saura-Calixto and J. Mancini-Filho (2010). "Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil." Food Chemistry **121**(4): 996-1002.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.037>

Rufino, M. d. S. M. A., R. E.; Brito, E. S. de; Moraes, S. M. de; Sampaio, C. de G.; Pérez-Jiménez, J.; Saura-Calixto, F. D. (2006). "Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP)." Embrapa Agroindústria Tropical.

- Sánchez-Alonso, I., A. Jiménez-Escrig, F. Saura-Calixto and A. J. Borderías (2008). "Antioxidant protection of white grape pomace on restructured fish products during frozen storage." LWT - Food Science and Technology **41**(1): 42-50.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.02.002>
- Sandri, I. G., R. C. Fontana, D. M. Barfknecht and M. M. da Silveira (2011). "Clarification of fruit juices by fungal pectinases." LWT - Food Science and Technology **44**(10): 2217-2222.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.02.008>
- Santos, W., M. Sauthier, A. Santos, D. Santana, R. Azevedo and J. Caldas (2017). "Simultaneous determination of 13 phenolic bioactive compounds in guava (*Psidium guajava* L.) by HPLC-PAD with evaluation using PCA and Neural Network Analysis (NNA)." Microchemical Journal **133**.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.029>
- Sari, F. and Y. S. Velioglu (2011). "Effects of particle size, extraction time and temperature, and derivatization time on determination of theanine in tea." Journal of Food Composition and Analysis **24**(8): 1130-1135.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2011.04.003>
- Scalbert, A. and G. Williamson (2000). "Dietary Intake and Bioavailability of Polyphenols." The Journal of Nutrition **130**(8): 2073S-2085S.
<https://doi.org/10.1093/jn/130.8.2073S>
- Shahidi, F. and P. Ambigaipalan (2015). "Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review." Journal of Functional Foods **18**.
<https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.018>
- Silva, E. M., H. Rogez and Y. Larondelle (2007). "Optimization of extraction of phenolics from *Inga edulis* leaves using response surface methodology." Separation and Purification Technology **55**(3): 381-387.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.008>
- Silva, N. A., E. Rodrigues, A. Z. Mercadante and V. V. de Rosso (2014). "Phenolic compounds and carotenoids from four fruits native from the Brazilian Atlantic Forest." J Agric Food Chem **62**(22): 5072-5084.
<https://doi.org/10.1021/jf501211p>
- Singleton, V. L. and J. A. Rossi (1965). "Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents." American Journal of Enology and Viticulture **16**(3): 144-158.
- Song, L. (1998). "Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: Mechanisms and modeling of membrane fouling." Journal of Membrane Science **139**(2): 183-200.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00263-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00263-9)

- Souza, J. P. d., R. E. Alves, E. d. S. Brito, D. H. Nogueira and J. R. Lima (2013). "Estabilidade de produtos de pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm) sob congelamento em diferentes tipos de embalagens." *Revista Brasileira de Fruticultura* **35**: 971-976.
<https://doi.org/10.1590/S0100-29452013000400007>
- Strathmann, H. (1981). "Membrane separation processes." *Journal of Membrane Science* **9**(1): 121-189.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85121-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85121-2)
- Tabaraki, R., E. Heidarizadi and A. Benvidi (2012). "Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel antioxidants by response surface methodology." *Separation and Purification Technology* **98**: 16-23.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.038>
- Takács, L., G. Vatai and K. Korány (2007). "Production of alcohol free wine by pervaporation." *Journal of Food Engineering* **78**(1): 118-125.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.09.005>
- Tapre, A. and R. K. Jain (2014). "Pectinases: Enzymes for fruit processing industry." *International Food Research Journal* **21**: 447-453.
- Taştan, Ö. and T. Baysal (2017). "Chitosan as a novel clarifying agent on clear apple juice production: Optimization of process conditions and changes on quality characteristics." *Food Chemistry* **237**: 818-824.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.025>
- Todd, R. and S. Baroutian (2017). "A techno-economic comparison of subcritical water, supercritical CO₂ and organic solvent extraction of bioactives from grape marc." *Journal of Cleaner Production* **158**: 349-358.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.043>
- Tsai, H.-Y., A. Huang, J. F. Soesanto, Y.-L. Luo, T.-Y. Hsu, C.-H. Chen, K.-J. Hwang, C.-D. Ho and K.-L. Tung (2019). "3D printing design of turbulence promoters in a cross-flow microfiltration system for fine particles removal." *Journal of Membrane Science* **573**: 647-656.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.081>
- Tuler, A. C., T. T. Carrijo, M. F. S. Ferreria and A. L. Peixoto (2017). "Flora of Espírito santo: *Psidium* (Myrtaceae)." *Rodriguesia* **68**(5): 1791-1805.
<https://doi.org/10.1590/2175-7860201768515>
- Türkyılmaz, M., O. Yemiş and M. Özkan (2012). "Clarification and pasteurisation effects on monomeric anthocyanins and percent polymeric colour of black carrot (*Daucus carota* L.) juice." *Food Chemistry* **134**(2): 1052-1058.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.013>
- Varga, Á., I. Gáspár, R. Juhász, M. Ladányi, B. Hegyes-Vecseri, Z. Kókai and E. Márki (2019). "Beer microfiltration with static turbulence promoter: Sum of ranking differences comparison." *Journal of Food Process Engineering* **42**(1): e12941.
<https://doi.org/10.1111/jfpe.12941>

- Vera, E., J. Sandeaux, F. Persin, G. Pourcelly, M. Dornier and J. Ruales (2007). "Deacidification of clarified tropical fruit juices by electrodialysis. Part I. Influence of operating conditions on the process performances." Journal of Food Engineering **78**(4): 1427-1438.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.014>
- Vieira, L. M., M. S. B. Sousa, J. Mancini-Filho and A. de Lima (2011). "Total phenolics and antioxidant capacity "in vitro" of tropical fruit pulps." Revista Brasileira de Fruticultura **33**(3): 888-897.
<https://doi.org/10.1590/S0100-29452011005000099>
- Vilkhu, K., R. Mawson, L. Simons and D. Bates (2008). "Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review." Innovative Food Science & Emerging Technologies **9**(2): 161-169.
<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2007.04.014>
- Villanueva-Tiburcio, J. E., L. A. Condezo-Hoyos and E. R. Asquiere (2010). "Antocianinas, ácido ascórbico, polifenoles totales y actividad antioxidante, en la cáscara de camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K) McVaugh)." Food Science and Technology **30**: 151-160.
<https://doi.org/10.1590/S0101-20612010000500023>
- Vinatoru, M. (2001). "An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs." Ultrasonics Sonochemistry **8**(3): 303-313.
[https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00071-2](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00071-2)
- Vuong, Q. V., J. B. Golding, C. E. Stathopoulos, M. H. Nguyen and P. D. Roach (2011). "Optimizing conditions for the extraction of catechins from green tea using hot water." Journal of Separation Science **34**(21): 3099-3106.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201000863>
- Wang, H., K. Helliwell and X. You (2000). "Isocratic elution system for the determination of catechins, caffeine and gallic acid in green tea using HPLC." Food Chemistry **68**(1): 115-121.
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00179-X)
- Warczok, J., M. Ferrando, F. López and C. Güell (2004). "Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures." Journal of Food Engineering **63**(1): 63-70.
[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00283-8](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00283-8)
- Wissam, Z., B. Ghada, A. Wassim and K. Warid (2012). "Effective extraction of polyphenols and proanthocyanidins from Pomegranate's peel." International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences **4**(SUPPL.3): 675-682.
- Xia, T., S. Shi and X. Wan (2006). "Impact of ultrasonic-assisted extraction on the chemical and sensory quality of tea infusion." Journal of Food Engineering **74**(4): 557-560.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.043>

Yang, H., Y. Ge, Y. Sun, D. Liu, X. Ye and D. Wu (2011). "Identification and characterisation of low-molecular-weight phenolic compounds in bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) leaves by HPLC-DAD and HPLC-UV-ESIMS." Food Chemistry **128**(4): 1128-1135.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.118>

Yousefnezhad, B., H. Mirsaeedghazi and A. Arabhosseini (2017). "Pretreatment of Pomegranate and Red Beet Juices by Centrifugation Before Membrane Clarification: A Comparative Study." Journal of Food Processing and Preservation **41**(2): e12765.

<https://doi.org/10.1111/jfpp.12765>

Yuyama, L. K. O., L. Pantoja, R. N. Maeda, J. P. L. Aguiar and S. B. d. Silva (2008). "Desenvolvimento e aceitabilidade de geléia dietética de cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal)." Food Science and Technology **28**: 929-934.

<https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000400026>

Zapata, S. M. and J.-P. Dufour (1993). "Camu-camu *Myrciaria dubia* (HBK) McVaugh: Chemical composition of fruit." Journal of the Science of Food and Agriculture **61**(3): 349-351.

<https://doi.org/10.1002/jsfa.2740610310>

Zawawi, M. H., A. Saleha, A. Salwa, N. H. Hassan, N. M. Zahari, M. Z. Ramli and Z. C. Muda (2018). "A review: Fundamentals of computational fluid dynamics (CFD)." AIP Conference Proceedings **2030**(1): 020252.

<https://doi.org/10.1063/1.5066893>

Zhang, H., Y.-f. Yang and Z.-q. Zhou (2018). "Phenolic and flavonoid contents of mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) fruit tissues and their antioxidant capacity as evaluated by DPPH and ABTS methods." Journal of Integrative Agriculture **17**(1): 256-263.

[https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(17\)61664-2](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(17)61664-2)

Zhang , Q.-W., L.-G. Lin and W.-C. Ye (2018). "Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review." Chinese medicine **13**: 20-20.

<https://doi.org/10.1186/s13020-018-0177-x>

Zimmermann, B. F. and M. Gleichenhagen (2011). "The effect of ascorbic acid, citric acid and low pH on the extraction of green tea: How to get most out of it." Food Chemistry **124**(4): 1543-1548.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.08.009>

Anexo 1 Cromatogramas

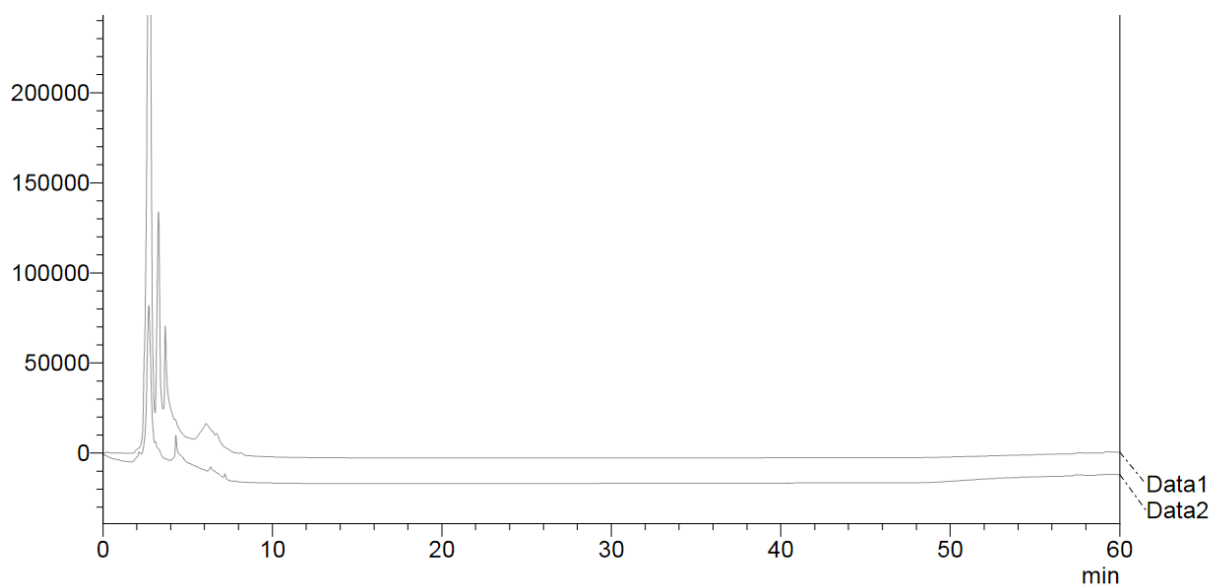


Figura A1: Cromatograma do extrato e do permeado (membrana de 10 kDa) do araçá roxo utilizando a (Ribeiro *et al.*, 2015) com 280 nm

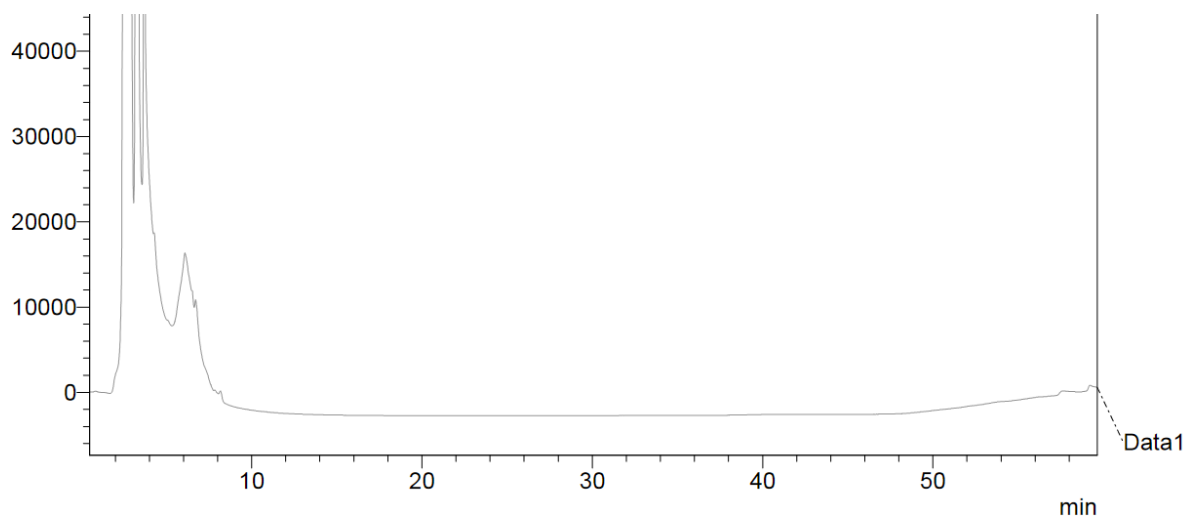


Figura A2: Detalhamento no cromatograma do extrato do araçá-roxo utilizando a metodologia (Ribeiro *et al.*, 2015) com 280 nm

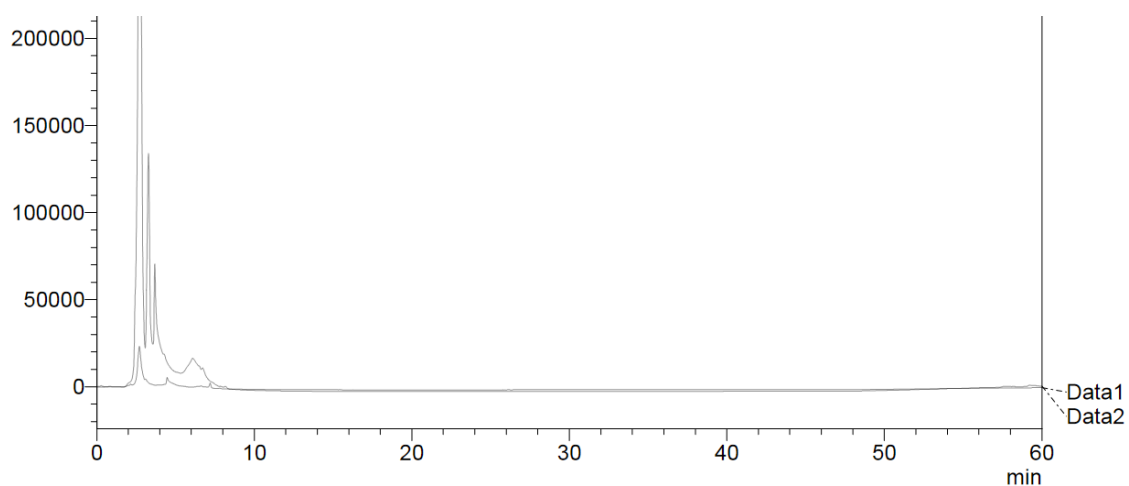


Figura A3: Cromatograma do extrato e do permeado (membrana de 10 kDa) do araçá roxo utilizando a metodologia (Ribeiro *et al.*, 2015) com 320 nm

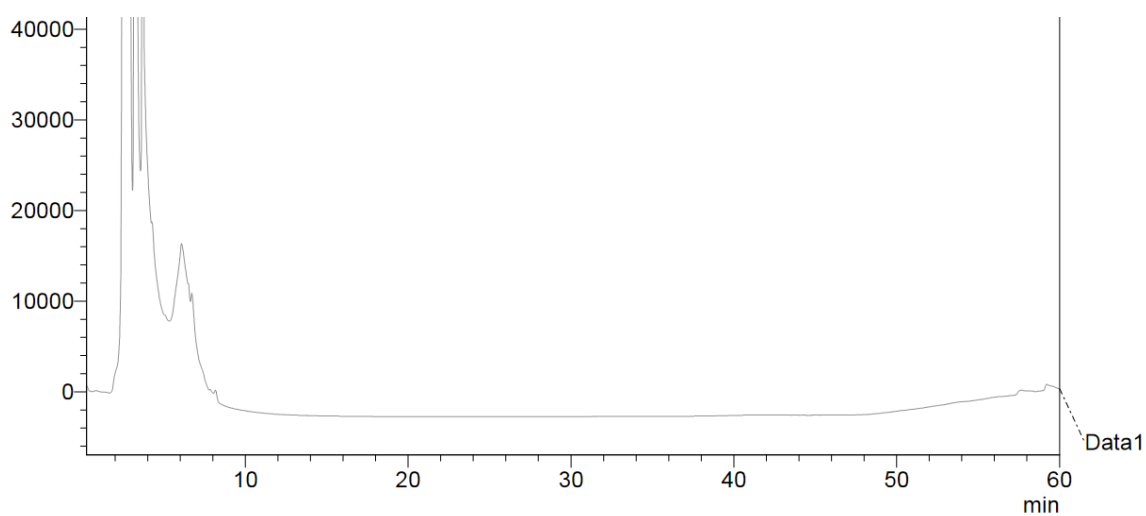


Figura A4: Detalhamento no cromatograma do extrato do araçá-roxo utilizando a metodologia (Ribeiro *et al.*, 2015) com 320 nm

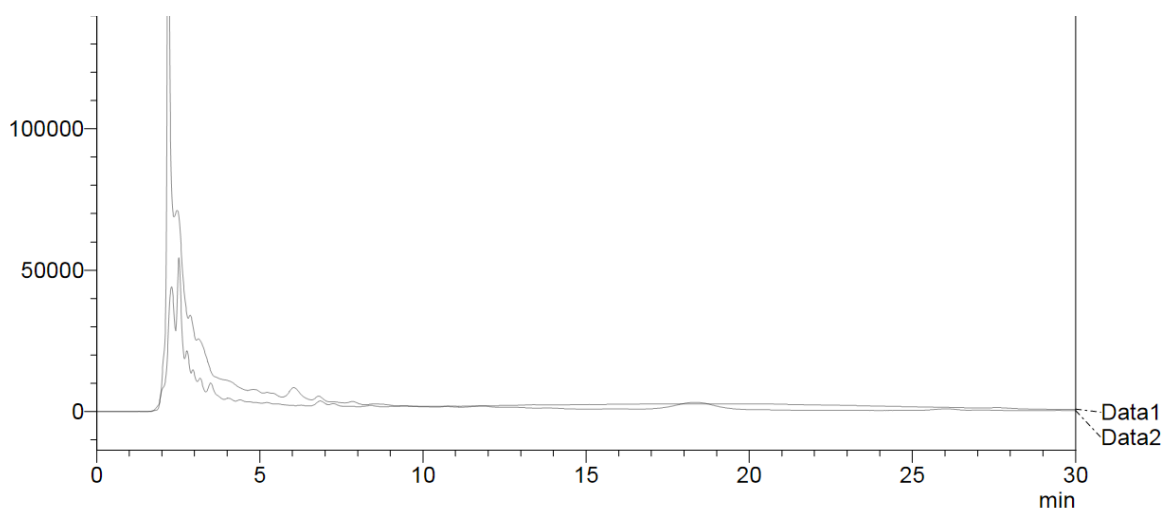


Figura A5: Cromatograma do extrato e do permeado (membrana de 10 kDa) do araquá roxo utilizando a metodologia (Wang *et al.*, 2000) com 270 nm

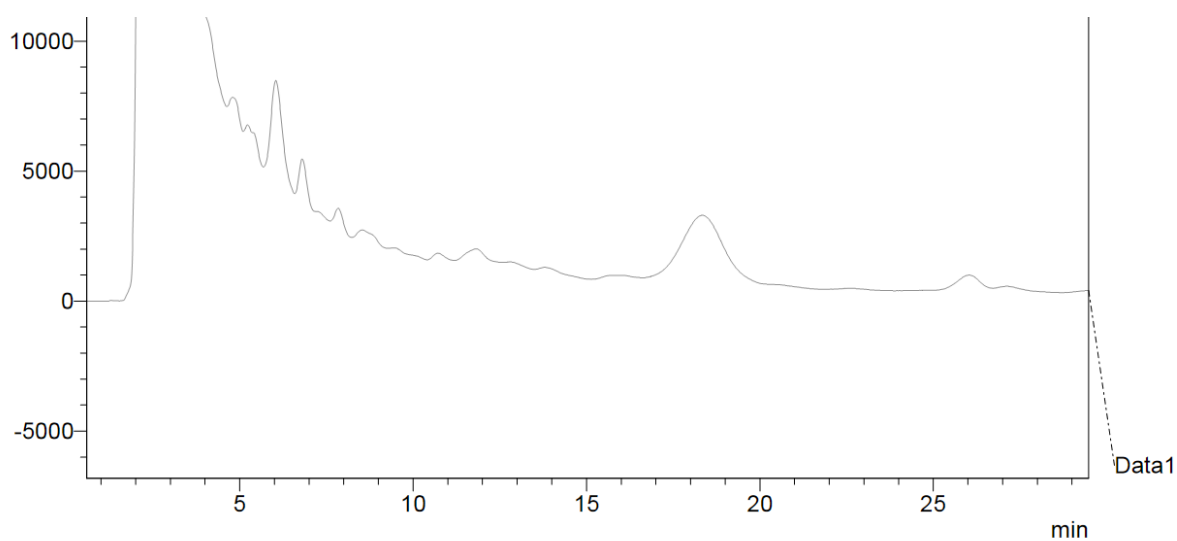


Figura A6: Detalhamento no cromatograma do extrato do araquá-roxo utilizando a metodologia (Wang *et al.*, 2000) com 270 nm

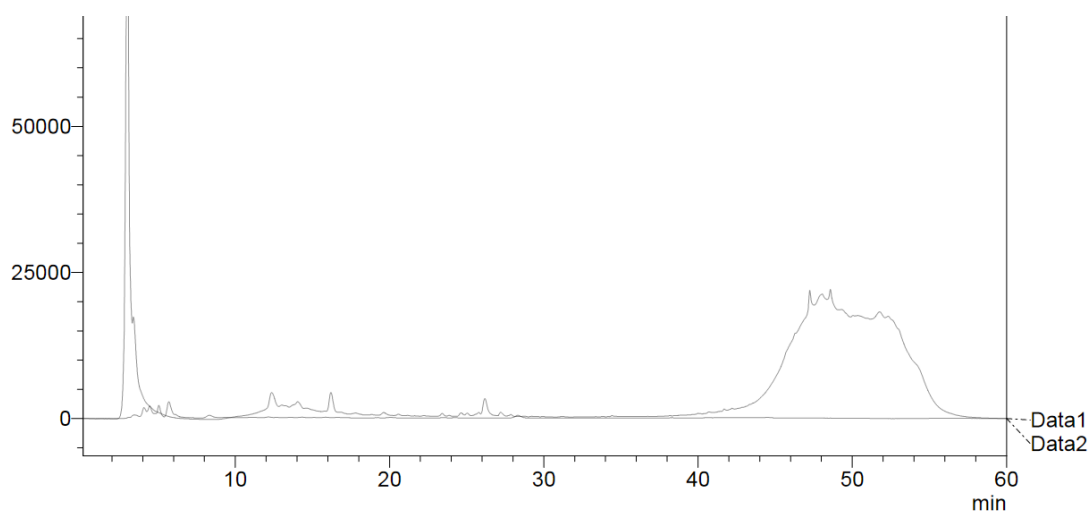


Figura A7: Cromatograma do extrato e do permeado (membrana de 10 kDa) do araçá roxo utilizando a metodologia (Yang *et al.*, 2011) com 320 nm

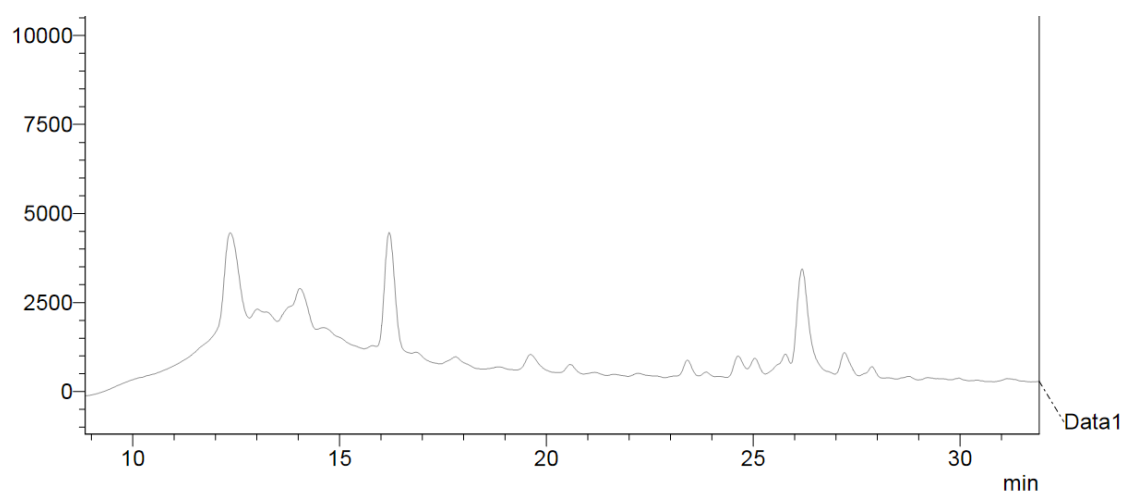


Figura A8: Detalhamento no cromatograma do extrato do araçá-roxo utilizando a metodologia (Yang *et al.*, 2011) 320 nm