

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE CAJU
(*Anacardium occidentale, L.*) UTILIZANDO MEMBRANAS**

TELMO RODRIGUES DE CASTRO

Fortaleza - Ceará
2005

TELMO RODRIGUES DE CASTRO

**ESTUDO DO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE CAJU
(*Anacardium occidentale, L.*) UTILIZANDO MEMBRANAS**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca

FORTALEZA
2005


ESTUDO DO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE CAJU (*Anacardium occidentale*, L.) UTILIZANDO MEMBRANAS

Esta dissertação foi submetida à banca examinadora, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Engenharia Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e encontra-se à disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida, desde que seja feita em conformidade com as normas da ética científica.

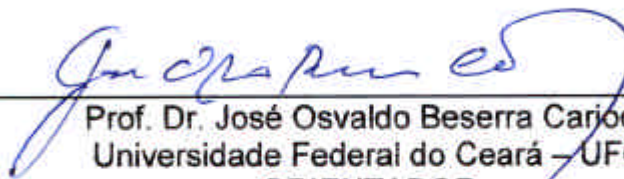
Fica aqui registrado que a co-orientação desta dissertação foi feita pelo Engenheiro de Alimentos Fernando Antonio Pinto de Abreu, funcionário da Embrapa Agroindústria Tropical.

Dissertação aprovada em 30 / 08 / 2005



Telmo Rodrigues de Castro

BANCA EXAMINADORA



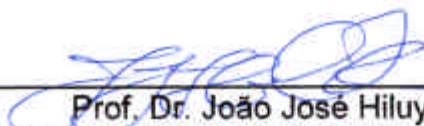
Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca
Universidade Federal do Ceará – UFC
ORIENTADOR



Dr. Antonio Calixto Lima
Embrapa Agroindústria Tropical



Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. João José Hiluy Filho
Universidade Federal do Ceará – UFC

Ofereço este trabalho à minha mãe Antonia e à minha prima Maria Antonia pelo esforço e dedicação que sempre tiveram para me fazer chegar aonde cheguei.

“Ciência sem consciência não é senão a ruína da alma”

Rabelais

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Osvaldo Beserra Carioca pela orientação, por acreditar em meu potencial e pela compreensão demonstrada.

Ao pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fernando Antonio Pinto de Abreu, pela co-orientação realizada no trabalho, pela ajuda na elaboração da redação da dissertação e principalmente pela amizade que com certeza foi gerada entre nós.

Ao pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Antonio Calixto Lima por orientações em parte da análise estatística, na redação da dissertação e participação na comissão julgadora na defesa da minha dissertação.

À professora Diana Cristina Silva de Azevedo pela participação na comissão julgadora na defesa da minha dissertação.

Ao professor João José Hiluy Filho pela participação na comissão julgadora na defesa da minha dissertação.

À professora Sueli Rodrigues pela participação na comissão julgadora no meu exame de conhecimentos.

Às pesquisadoras da Embrapa Agroindústria Tropical, Deborah dos Santos Garruti pelo auxílio em algumas metodologias de análises e Henriette Monteiro Cordeiro Azeredo pelo auxílio na elaboração do abstract e em parte da análise estatística.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade em adquirir novos conhecimentos.

Às professoras Judith Pessoa de Andrade Feitosa e Regina Célia Monteiro de Paula do Laboratório de Polímeros do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica pela liberação do uso do reômetro e à doutoranda Pablyana Leila Rodrigues da Cunha pelo auxílio na execução das análises reológicas.

Aos colegas do curso de mestrado, Ada Sanders, Éden Duarte, Dasciana Rodrigues, Mona Lisa, Cássia Araújo, Wellington Sabino, Maria Alexandra, Rita Karolinny, Galça Freire, Emmanuelle Sancho, Geisa de Abreu, Adriano Henrique, Clebiana Peixoto e Josegil Jorge.

Aos estagiários da EMBRAPA - *Agroindústria Tropical*, Leandro Ciarlini e Renata Cadete pela grande ajuda na realização dos experimentos e análises.

À minha namorada Elivany Nunes, por entender a importância desta etapa na minha vida profissional.

Aos novos amigos e colegas dos laboratórios da Embrapa Agroindústria Tropical. Arthur Cláudio (enorme coração, sempre serei grato por orientações em análises e diversas outras ajudas); Manoel Alves (humilde e com enorme conhecimento, grato também por orientações nas metodologias e formas de execuções das análises), Kenya Mendes (prestativa e inteligente, grato pela desburocratização do uso de alguns materiais do laboratório de sensorial), Marcos André (pelo apoio no laboratório de físico-química de alimentos), aos demais estagiários e pessoal de apoio.

Ao Prof. Sérgio Cavalcante, ao Prof. Raimundo Guilherme, à Elke Montenegro, ao Sr. Manoel Messias, ao Glauber Benevides, à Milena Alencar, à Joana Dantas, e a todos os outros bolsistas do LDPP do PADETEC.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior - CAPES, pelo apoio financeiro dado pela concessão de uma bolsa de estudos por um ano.

À Embrapa Agroindústria Tropical, pela colaboração com apoio técnico e financeiro para a realização e custeio dos trabalhos experimentais.

A todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, tenham colaborado com a realização deste trabalho e que eu tenha esquecido.

SUMÁRIO

	Página
Resumo	i
Abstract	ii
Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	vi
Nomenclatura	viii
1. Introdução	1
2. Revisão de literatura	3
2.1. Produção e mercado de sucos tropicais	3
2.2. Caju	5
2.2.1. O cajueiro	5
2.2.2. O pedúnculo.....	6
2.2.3. O suco de caju	8
2.3. Aplicação da tecnologia de membranas para clarificação e esterilização de sucos de frutas	9
3. Fundamentos teóricos	14
3.1. A lei de Darcy	14
3.2. Processos de separação por membranas	17
3.2.1. Conceitos iniciais	17
3.2.2. Características da microfiltração da ultrafiltração	22
3.2.3. A polarização de concentração e o <i>fouling</i>	24
3.2.4. Modelos de transporte.....	26
3.2.5. Limpeza das membranas	28
3.3. O estudo da reologia	29
4. Materiais e métodos	31
4.1. Materiais	31
4.1.1. Matéria-prima	31
4.1.2. Máquinas e equipamentos	31

4.2. Métodos.....	34
4.2.1. Delineamento dos experimentos.....	34
4.2.2. Extração do suco e da polpa.....	34
4.2.3. Preparo das amostras para a clarificação	35
4.2.4. Tratamento enzimático do suco e da polpa de caju.....	36
4.2.5. Clarificação do suco e da polpa de caju	36
4.2.6. Limpeza das membranas.....	38
4.2.6.1. Membrana de fluoreto de polivinilideno	38
4.2.6.2. Membrana cerâmica	39
4.2.7. Análises	39
4.2.7.1. Acidez total titulável	40
4.2.7.2. Taninos condensados	40
4.2.7.3. Vitamina C.....	40
4.2.7.4. Cor (L*, a*, b*)	40
4.2.7.5. Turbidez	40
4.2.7.6. Viscosidade	40
4.2.7.7. Sólidos solúveis	41
4.2.7.8. Açúcares redutores e açúcares totais.....	41
4.2.7.9. Teor de polpa.....	41
4.2.8. Análise estatística dos resultados	42
5. Resultados e discussão	44
5.1. Análises físicas, químicas e físico-químicas da polpa e do suco de caju integrais.....	44
5.2. Efeito do pré-tratamento enzimático na polpa e no suco de caju integrais.....	45
5.3. Desempenho dos processos	49
5.3.1. Efeito nos fluxos de permeado causado pelo uso da polpa e do suco.....	50
5.3.2. Efeito nos fluxos de permeado causado pelo tipo de membrana utilizada.....	54
5.3.3. Efeito nos fluxos de permeado causado pelo tratamento enzimático.....	57
5.3.4. Efeito nos fluxos de permeado causado pela pressão transmembranar.....	61
5.4. Análises dos sucos clarificados	64
5.4.1. Análises físicas, químicas e físico-químicas dos sucos clarificados.....	64

5.4.2. Análise de luminosidade (L^*) e parâmetros (a^*) e (b^*) CIELab	68
5.4.3. Comportamento reológico do suco clarificado.....	69
6. Conclusões e sugestões.....	72
7. Referências bibliográficas	74
Anexos.....	79

RESUMO

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de se identificar uma rota tecnológica alternativa para a clarificação do suco de caju (*Anacardium occidentale*, L). A tecnologia de membranas é ainda pouco utilizada no setor de sucos e bebidas de frutas no Brasil, apresentando-se com uma ampla possibilidade de aplicações, tanto para clarificação, como para a esterilização e concentração a frio. Através desta técnica há possibilidade de manutenção de componentes termolábeis, tais como a Vitamina C e outros componentes importantes para a saúde humana. No presente trabalho foram utilizados polpa de caju integral e suco de caju integral, obtidos a partir de pedúnculos de caju da variedade CCP-076, provenientes do campo experimental da Embrapa Agroindústria Tropical em Paraipaba / Ceará. O desempenho do processo de clarificação foi estudado utilizando os seguintes parâmetros: tipo da membrana, (microfiltração ou ultrafiltração), tipo de material a ser processado (suco ou polpa de caju), uso ou não de pré-tratamento enzimático no suco e na polpa e variação da pressão transmembranar (1,0 bar ou 2,0 bar) e avaliado através do acompanhamento dos fluxos de permeados obtidos e das análises físicas, químicas e físico-químicas antes e após o processamento. Os resultados obtidos foram os seguintes: um maior fluxo de permeado utilizando-se a membrana de microfiltração. O uso de polpa de caju, tratada ou não enzimaticamente, apresentou em todos os experimentos um maior fluxo de permeado em relação ao uso de suco de caju. O tratamento enzimático não promoveu o aumento nos fluxos de permeado nos experimentos e o aumento da pressão transmembranar causou aumento no fluxo de permeado apenas na microfiltração da polpa de caju sem tratamento enzimático. O melhor resultado em termos de fluxo de permeado, foi utilizando-se polpa de caju sem pré-tratamento enzimático, membrana de microfiltração e pressão transmembranar de 2,0 bar. Os sucos clarificados obtidos apresentaram resultados sob os aspectos físico, químico e físico-químico bastante satisfatórios, obtendo-se em todas as análises, baixa turbidez, redução de taninos condensados e manutenção do sabor, vitamina C e açúcares.

ABSTRACT

The aim of this work was to develop an alternative technology for clarification of cashew apple juice. Membrane technology is still underutilized for fruit beverages in Brazil, despite of its wide ranging application for clarification, sterilization and cold concentration. This technique preserves thermolabile food components such as vitamin C and other health promoting compounds. Whole cashew apple pulp and juice from CCP-076 clone were collected in Embrapa Tropical Agroindustry experimental plantations in Paraipaba (CE, Brazil). The clarification process was conducted by varying the following parameters: kind of membrane (micro- or ultrafiltration), material to be processed (cashew apple pulp or juice), pretreating or not the material with enzymes, and transmembrane pressure (1.0 bar or 2.0 bar). The process performance was evaluated by monitoring permeate flow, as well as physical, chemical and physicochemical changes upon processing. Microfiltration promoted higher permeate flow than ultrafiltration. The pulp resulted in higher permeation flow than the juice, independently on enzymatic pretreatment, which did not enhance flow. Increase of transmembrane pressure promoted higher permeate flow only on microfiltration of the non enzyme-treated pulp. The highest permeate flow occurred then when microfiltrating non-enzyme treated cashew apple pulp with a transmembrane pressure of 2.0 bar. The clarified juices presented satisfactory chemical, physical and physicochemical attributes, including low turbidity, reduced condensed tannin contents, as well as maintenance of flavor, vitamin C and sugar contents.

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 3.1 – Esquema do experimento de filtragem de Darcy	15
FIGURA 3.2 – Morfologia de membranas sintéticas	18
FIGURA 3.3 – Fluxo de permeado versus o tempo	25
FIGURA 3.4 – Comportamento do fluxo de permeado versus pressão transmembranar para água pura e para solução real	26
FIGURA 4.1 – Diagrama esquemático do sistema membranar	32
FIGURA 4.2 – Sistema membranar com o módulo da membrana cerâmica de microfiltração acoplado.....	33
FIGURA 4.3 – Sistema membranar com o módulo da membrana polimérica de ultrafiltração acoplado.....	33
FIGURA 5.1 – Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação dos sucos de caju integral sem e com tratamento enzimático	46
FIGURA 5.2 – Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação dos sucos de caju integral sem e com tratamento enzimático.....	47
FIGURA 5.3 – Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação das polpas de caju integral sem e com tratamento enzimático.....	48
FIGURA 5.4 – Tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das polpas de caju integral sem e com tratamento enzimático.....	49
FIGURA 5.5 – Efeito do fluxo no processo de microfiltração da polpa e do suco sem tratamento enzimático a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembranar	52
FIGURA 5.6 – Efeito do fluxo no processo de microfiltração da polpa e do suco tratado enzimaticamente a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembranar.....	52
FIGURA 5.7 – Efeito do fluxo no processo de ultrafiltração da polpa e o suco sem tratamento enzimático a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembranar	53
FIGURA 5.8 – Efeito do fluxo no processo de ultrafiltração da polpa e do suco tratamento enzimaticamente a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembranar.....	53
FIGURA 5.9 – Efeito do tipo da membrana utilizada no fluxo de polpa	

sem tratamento enzimático a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar	56
FIGURA 5.10 – Efeito do tipo da membrana utilizada no fluxo de polpa com tratamento enzimático a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar	56
FIGURA 5.11 – Efeito do tipo da membrana utilizada no fluxo de suco sem tratamento enzimático a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar	57
FIGURA 5.12 – Efeito do tipo da membrana utilizada no fluxo de suco com tratamento enzimático a 1,0 e a 2,0 bares de pressão transmembranar	57
FIGURA 5.13 – Efeito do tratamento enzimático no fluxo de permeado da polpa utilizando o processo de microfiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar	59
FIGURA 5.14 – Efeito do tratamento enzimático no fluxo de permeado da polpa utilizando o processo de ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar.....	59
FIGURA 5.15 – Efeito do tratamento enzimático no fluxo de permeado do suco utilizando o processo de microfiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar.....	60
FIGURA 5.16 – Efeito do tratamento enzimático no fluxo de permeado do suco utilizando o processo de ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar.....	60
FIGURA 5.17 – Efeito da pressão transmembranar no fluxo de permeado da polpa sem tratamento enzimático utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão	62
FIGURA 5.18 – Efeito da pressão transmembranar no fluxo de permeado da polpa com tratamento enzimático utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão	62
FIGURA 5.19 – Efeito da pressão transmembranar no fluxo de permeado do suco sem tratamento enzimático utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão	63
FIGURA 5.20 – Efeito da pressão transmembranar no fluxo de permeado do suco com tratamento enzimático utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão	63
FIGURA 5.21 – Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação dos	

sucos clarificados (1) e (2).....	70
FIGURA 5.22 – Tensão de cisalhamento versus taxa de deformação dos	
sucos clarificados (1) e (2).....	70

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 2.1 – Composição química e físico-química do pedúnculo de caju	7
TABELA 2.2 – Exportações cearenses de suco de caju no período de 1999 a 2003	9
TABELA 3.1 – Características dos processos de separação com membranas	20
TABELA 3.2 – Vantagens e desvantagens dos módulos de membranas existentes	21
TABELA 4.1 – Delineamento experimental para a clarificação utilizando fatorial completa	34
TABELA 5.1 – Características físicas, químicas e físico-químicas do suco de caju integral e da polpa de caju integral	44
TABELA 5.2 – Características físicas, químicas e físico-químicas do suco de caju e da polpa de caju tratados enzimaticamente	45
TABELA 5.3 – Equações de regressão das amostras da figura 5.2.....	47
TABELA 5.4 – Equações de regressão das amostras da figura 5.4.....	49
TABELA 5.5 – Teste de Tukey para vitamina C, taninos condensados e turbidez dos sucos clarificados entre os níveis da matéria-prima	64
TABELA 5.6 – Teste de Tukey para sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados entre os níveis da matéria-prima	64
TABELA 5.7 – Teste de Tukey para vitamina C, taninos condensados e turbidez dos sucos clarificados entre os níveis do tipo de processo ..	65
TABELA 5.8 – Teste de Tukey para sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados entre os níveis do tipo de processo	65
TABELA 5.9 – Teste de Tukey para vitamina C, taninos condensados	

e turbidez dos sucos clarificados entre os níveis do tratamento enzimático	65
TABELA 5.10 – Teste de Tukey para sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados entre os níveis do tratamento enzimático	66
TABELA 5.11 – Teste de Tukey para vitamina C, taninos condensados e turbidez dos sucos clarificados entre os níveis da pressão	66
TABELA 5.12 – Teste de Tukey para sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados entre os níveis da pressão	66
TABELA 5.13 – Luminosidade, a^* e b^* para a polpa de caju, para o suco de caju e para seus respectivos sucos clarificados	68

NOMENCLATURA

- MFSSTE-1,0 Microfiltração de suco sem tratamento enzimático à 1,0 bar de pressão transmembranar
- MFSSTE-2,0 Microfiltração de suco sem tratamento enzimático à 2,0 bar de pressão transmembranar
- MFSCTE-1,0 Microfiltração de suco com tratamento enzimático à 1,0 bar de pressão transmembranar
- MFSCTE-2,0 Microfiltração de suco com tratamento enzimático à 2,0 bar de pressão transmembranar
- UFSSTE-1,0 Ultrafiltração de suco sem tratamento enzimático à 1,0 bar de pressão transmembranar
- UFSSTE-2,0 Ultrafiltração de suco sem tratamento enzimático à 2,0 bar de pressão transmembranar
- UFSCTE-1,0 Ultrafiltração de suco com tratamento enzimático à 1,0 bar de pressão transmembranar
- UFSCTE-2,0 Ultrafiltração de suco com tratamento enzimático à 2,0 bar de pressão transmembranar
- MFPSTE-1,0 Microfiltração de polpa sem tratamento enzimático à 1,0 bar de pressão transmembranar
- MFPSTE-2,0 Microfiltração de polpa sem tratamento enzimático à 2,0 bar de pressão transmembranar
- MFPCTE-1,0 Microfiltração de polpa com tratamento enzimático à 1,0 bar de pressão transmembranar
- MFPCTE-2,0 Microfiltração de polpa com tratamento enzimático à 2,0 bar de pressão transmembranar
- UFPSTE-1,0 Ultrafiltração de polpa sem tratamento enzimático à 1,0 bar de pressão transmembranar
- UFPSTE-2,0 Ultrafiltração de polpa sem tratamento enzimático à 2,0 bar de pressão transmembranar
- UFPCTE-1,0 Ultrafiltração de polpa com tratamento enzimático à 1,0 bar de pressão transmembranar
- UFPCTE-2,0 Ultrafiltração de polpa com tratamento enzimático à 2,0 bar de pressão transmembranar

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui um grande potencial para a produção de sucos e frutas tropicais, sendo o maior exportador de sucos e o terceiro exportador de frutas do mundo, com o suco de laranja ocupando maior representatividade nas exportações, com cerca de 80% das transações internacionais.

O processamento de sucos de frutas está em franca expansão, ocupando papel de relevância no agronegócio mundial, com destaque para os países em desenvolvimento, que são responsáveis pela metade das exportações mundiais. A demanda atual é crescente para sucos e polpas de frutas tropicais, principalmente de abacaxi, maracujá, manga e banana, que são responsáveis pela maioria das exportações.

Apesar de uma enorme gama de sucos tropicais está sendo exportada, muitos outros ainda não têm uma exploração significativa, este é o caso dos sucos exóticos. Neste grupo está o suco de caju, que apesar da abundância de matéria-prima para produção nos Estados do Nordeste, pouco se produz. A grande causa disso pode está em dois motivos: o suco de caju possui em sua constituição uma classe de compostos chamada taninos, responsáveis por conferir ao suco uma adstringência acentuada e também pelo fato do suco de caju possuir um alto teor de polpa, o que proporciona um aspecto turvo com tendência à sedimentação. Segundo PIMENTEL (1997), estas características não são atualmente desejáveis no mercado internacional de sucos de frutas.

Dessa forma, novas pesquisas devem ser realizadas no desenvolvimento de processos para gerar produtos a partir do suco que agreguem valor ao mesmo, proporcionando uma redução do desperdício dessa fruta, que atualmente chega a cerca de 95% do pedúnculo cultivado.

Um tipo de processo promissor para os sucos tropicais são os de separação por membranas. Eles são relativamente recentes, mas já estão sendo usados em diversas áreas, seja ela medicinal, petrolífera ou de alimentos. As vantagens deste tipo de processo são: a grande seletividade que é conseguida na separação, a possibilidade de se trabalhar com substâncias termolábeis, pois estes

processos são operados em temperatura ambiente, o baixo custo energético e a fácil operação e ampliação dos sistemas implantados (HABERT *et al.*, 2003).

Hoje já existem diversos trabalhos que utilizaram processos de separação por membranas para clarificar, esterilizar e concentrar sucos a frio (MATTA, 1999; RODRIGUES, 2002; DAMASCENO 2001), mas com suco de caju existem poucos trabalhos desenvolvidos (ABREU *et al.*, 2005, CAMPOS *et al.*, 2002).

O presente trabalho se propôs a estudar a influência dos processos de microfiltração e ultrafiltração na produção de suco clarificado oriundo de suco integral de caju ou de polpa de caju. Além disso, foi verificado qual a influência do pré-tratamento nos sucos integrais e nas polpas e o aumento da pressão transmembranar no desempenho dos processos; visando o estabelecimento de novas rotas tecnológicas para a valorização do suco de caju.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PRODUÇÃO E MERCADO DE SUCOS TROPICAIS

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas e o maior produtor e exportador de suco de laranja. Mesmo apresentando uma pequena queda de 2,2% nas receitas em 1999, comparando-se ao ano anterior, totalizou US\$ 1,23 bilhão em exportações. Segundo a Secretaria de Comércio Exterior (SECEX), essa queda foi atribuída à diminuição de 4,9% nos volumes embarcados. Neste ano, seus principais compradores foram os países da União Européia, responsáveis por mais de 70% deste total e Estados Unidos, com cerca de 17%. Com uma menor participação, enquadram-se neste mercado a Nova Zelândia, a Argentina e o Japão, onde as vendas aumentaram 7% no ano citado. O setor de sucos, ocupando papel de relevância no agronegócio, é uma das maiores atividades do mundo, com especial parcela reservada aos países em desenvolvimento, que representam metade das exportações mundiais (COMÉRCIO EXTERIOR – Informe BB, 2000).

Entre os sucos comercializados no mercado internacional, o de maracujá é um dos mais representativos nesta pauta, devido à sua excelente aceitação quanto ao sabor e aroma, ideal para misturas e à sua versatilidade para fabrico de refrigerantes e de produtos lácteos, tais como iogurtes e sorvetes. O mercado europeu importa quase 90% do suco de maracujá produzido no Brasil. Ainda segundo a SECEX, a tendência é que seja mantido este patamar nos próximos anos. Canadá e Japão se constituem em mercados potenciais, devendo, para tanto, ser mantidos ou melhorados (COMÉRCIO EXTERIOR – Informe BB, 2000).

O Estado do Ceará é líder absoluto no que diz respeito à produção de sucos tropicais. A indústria de suco do Estado produz 80% da produção nacional e a cada ano este percentual aumenta. As duas principais produtoras do Estado é a Jandaia e a Kraft-Maguary (KOHLSCHMITT, 2004). O maior importador dos sucos tropicais brasileiros, excluindo aqui as arrecadações oriundas do suco de laranja, é a União Européia, contribuindo com aproximadamente 81,6% e 84,2% do total das arrecadações oriundas de tais exportações em 2002 e 2003 respectivamente. Em

segundo colocado estão os Estados Unidos com aproximadamente 10,8% e 10,4%, no mesmo período (CAMEX, 2004).

A participação dos sucos de frutas tropicais nas mesas de consumidores de outros países vai aumentar a partir dos próximos anos, após a conclusão do relatório com as normas que irão regulamentar o comércio internacional de sucos de frutas. Estas regras foram elaboradas conjuntamente por representantes de 21 países e da União Européia e as regras foram apresentadas no encerramento da reunião do Grupo *Codex Alimentarius*, entidade vinculada à Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, realizada em Fortaleza em outubro de 2004. Estas normas trarão ganhos especialmente para o Estado do Ceará, que atualmente possui o segundo maior pólo processador de frutas tropicais do País, com 19,6% da produção nacional (MAURO, 2004).

VAILLANT *et al.* (2001) citam que uma larga variedade de novos produtos, baseados em sucos clarificados de frutas, tem surgido no mercado. Nestes produtos dois pontos básicos são requeridos para os grandes consumidores: transparência e homogeneidade, características que somente podem ser obtidas em caso de remoção total dos sólidos em suspensão. Vários destes produtos apresentam-se como bebidas não alcoólicas gaseificadas e claras, na forma de coquetéis ou como águas aromatizadas com sucos clarificados.

As novas oportunidades comerciais para os sucos de frutas requerem volumes relativamente altos destes na forma clarificada. Entretanto um pequeno volume de sucos clarificados tem aparecido no mercado internacional de sucos.

Sucos de frutas são geralmente constituídos por componentes sensíveis ao tratamento térmico. Por essa razão os processos convencionais de pasteurização estão sofrendo um decréscimo, ao mesmo tempo desenvolvem-se novos processos, como os que operam com membranas, sendo possível com tais processos realizar esterilização a frio (VENTURINI, 1999).

2.2. CAJU

2.2.1. O CAJUEIRO

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma planta tropical, originária do Nordeste do Brasil e dispersa em quase todo o seu território. A Região Nordeste, com uma área plantada superior a 650 mil hectares, responde por mais de 95% da produção nacional, sendo os estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte e Bahia os principais produtores (PARENTE & OLIVEIRA, 1995).

A introdução de plantas com melhoramento genético tem sido a principal fonte de obtenção de uma cultura mais adequada à exploração comercial. O melhoramento genético do cajueiro-anão precoce no Brasil iniciou-se com a introdução de plantas no Campo Experimental de Pacajus em 1956, seguido de seleção fenotípica individual com controle anual da produção, clonagem e avaliação clonal. Essa metodologia, embora simples e de ganhos genéticos esperados reduzidos, permitiu o lançamento comercial dos clones CCP 06 e CCP 76 em 1983, e CCP 09 e CCP 1001 em 1987, ainda considerados os principais clones comerciais disponíveis. Posteriormente, novos procedimentos metodológicos, como o método do policruzamento, a seleção entre e dentro de progênies e a hibridação interespecífica e intraespecífica, resultaram na obtenção dos clones EMBRAPA 50, EMBRAPA 51, BRS 189 e BRS 226 (PAIVA & BARROS, 2004).

A agroindústria do caju representa atualmente uma parcela significativa da economia do Nordeste do Brasil, em decorrência dos produtos industrializados oriundos do seu pseudofruto, o pedúnculo, e principalmente do seu fruto, a castanha de caju. O parque industrial ligado a este setor da economia é constituído de 23 indústrias de beneficiamento da castanha e 8 indústrias voltadas para o aproveitamento do pedúnculo. A agroindústria do caju é responsável no Nordeste por uma área plantada em torno de um milhão de hectares, gerando mão-de-obra direta e indireta no segmento agrícola, industrial e de serviços para 1,5 milhão de pessoas. Deve-se ressaltar que a cajucultura está se expandindo por todo o Brasil.

A agroindústria do caju no Nordeste brasileiro apresenta destacada importância sócio-econômica para a região, tanto em termos de geração de renda, quanto em termos de emprego. O Brasil ocupa o terceiro lugar na produção mundial de caju, com cerca de 167 mil toneladas de castanha/ano, atrás da Índia (440 mil toneladas/ano) e Nigéria (176 mil toneladas/ano) (FAO, 2001), sendo a região Nordeste responsável por 99% da produção nacional. Os maiores produtores são os Estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí, com 68%, 11% e 8% da produção, respectivamente (EMBRAPA, 1992).

2.2.2. O PEDÚNCULO

O caju é composto por duas partes distintas, correspondendo em média a uma distribuição em peso de 10% de castanha (fruto) e 90% de pedúnculo (pseudofruto). Destas, é o pedúnculo que possui menor percentagem de aproveitamento, sendo o suco o produto de maior exploração nesta matéria-prima (SILVA NETO, 2003).

Em 1982 a produção anual de pedúnculos de caju no Nordeste foi estimada em 400.000 toneladas e seu aproveitamento não ultrapassava 2% deste total (CAVALCANTE *et al.*, 1986). Em 1984, a produção atingiu um milhão de pedúnculos e seu aproveitamento continuava baixo, apenas 5% do total, sendo desperdiçado algo em torno de 95% de pedúnculos (SOARES, 1986).

O pedúnculo é composto de sais minerais, carboidratos, ácidos orgânicos e um elevado teor de vitamina C. Vários produtos podem ser obtidos a partir dessa matéria-prima como: sucos, geléias, cristalizados, doces, glacê, fruto ao xarope, vinho, dentre outros (MAIA *et al.*, 1971).

O pedúnculo contém 3 a 5 vezes mais vitamina C que a laranja, bem como de cálcio, fósforo e outros nutrientes (GARRUTI & PAIVA, 1995). Além destas substâncias os taninos também estão em sua constituição, sendo os responsáveis pela sensação de adstringência no paladar e presentes na proporção de 0,12 a 0,37% (p/p) (ABREU, 1997).

A tabela 2.1 apresenta a composição química e físico-química média do pedúnculo de caju.

TABELA 2.1 – Composição química e físico-química do pedúnculo de caju

Determinações	Valores médios
Açúcares redutores (%)	8,00
Vitamina C (mg/100mL)	261,00
Acidez total (em ácido cítrico %)	0,35
Sólidos solúveis (°Brix)	10,70
Taninos (%)	0,35
Cálcio (mg/100g)	14,70
Fósforo (P ₂ O ₅) (mg/1000g)	32,55
Umidade (%)	86,33
pH	3,90

Fonte: SILVA NETO (2003)

Para elevar o percentual de aproveitamento do pedúnculo, vários estudos têm sido desenvolvidos por diversas instituições de pesquisas com o objetivo de desenvolver novas tecnologias, métodos e processos para a utilização de pedúnculo na alimentação humana e animal.

Para viabilizar maiores opções de utilização comercial deste rico subproduto do caju, têm sido desenvolvidas pesquisas em busca de novas tecnologias. Tais pesquisas se concentram, sobretudo, na área de melhoramento genético, ferti-irrigação, setor produtivo, pós-colheita, desenvolvimento de produtos industriais e pós-produção. Somente com a agregação de valor ao negócio, pelo melhor aproveitamento do pedúnculo, será possível a manutenção econômica da cajucultura brasileira (SILVA NETO, 2003).

2.2.3. O SUCO DE CAJU

A industrialização do caju pode ser dividida em dois grandes setores: beneficiamento da castanha e processamento do pedúnculo. O beneficiamento da castanha visa principalmente a produção da amêndoa da castanha de caju. O processamento do pedúnculo possui segmentos em vários setores industriais, como bebidas, doces, farinhas, condimentos e ração animal. O produto de maior expressão econômica é a amêndoa, sendo tipicamente um produto de exportação, enquanto os produtos obtidos a partir do processamento do pedúnculo destinam-se basicamente ao mercado interno (LEITE, 1994).

Considerando-se que o pseudofruto corresponde a 90% do peso do caju, calcula-se que o país produz cerca de 1,5 milhão toneladas desse produto. No entanto, menos de 10% desse total é aproveitado industrialmente ou para consumo *in natura*, sendo grande parte perdida no campo no momento do descastanhamento feito para a indústria de beneficiamento de castanha (LEITE, 1994). Segundo PIMENTEL (1997), o suco de caju integral possui limitações de expansão a novos mercados devido aspectos de qualidade, como falta de estabilidade física e elevada adstringência.

A extração do suco de caju envolve desintegração e prensagem do pedúnculo. O bagaço, subproduto do processo, representa cerca de 25 a 30% do peso do pedúnculo, sendo geralmente descartado ou utilizado para produção de farinha para elaboração de ração animal (LEITE, 1994). Tal destino para o bagaço pode ser considerado um grande desperdício, já que este subproduto da agroindústria do caju constitui uma fonte de compostos voláteis do aroma da fruta, polifenóis e carotenóides (ABREU, 2001). Compostos estes de alto valor agregado em razão de suas propriedades funcionais em alimentos, além das propriedades corantes dos carotenóides. Ainda segundo ABREU (2001), a reincorporação da cor do suco de caju a partir de extrato de seus próprios pigmentos poderá permitir, também, a obtenção de um suco clarificado com a cor original do suco integral.

O suco de caju é um produto rico em vitamina C, perdendo apenas para a acerola e para o camu camu. No Estado do Ceará, a quantidade de pedúnculo,

matéria-prima para extração do suco é vasta e pouco aproveitada, pois a demanda de pedúnculo é muito maior do que a procura de suco.

Valores de exportações e peso líquido de suco de caju no Ceará são apresentados na tabela 2.2. No período, de 1999 a 2002, observa-se sempre um aumento nas exportações a cada ano, mas os valores das exportações em 2002 e 2003 foram praticamente os mesmos, mostrando uma estagnação nas exportações cearenses do referido suco.

TABELA 2.2 – Exportações cearenses de suco de caju no período de 1999 a 2003

Ano	Valor exportado	Peso líquido (Kg)
1999	461.144	354.319
2000	474.687	502.340
2001	1.066.709	1.084.757
2002	4.052.216	3.271.603
2003	4.090.789	3.786.802

Fonte: FIEC/CIN (2004)

Obs.: Valores em US\$

No Estado do Ceará as empresas Kraft-Maguary e Cascaju exportam 100% do suco de caju produzido (KOHLSCMITT, 2004). Os Estados Unidos são os maiores importadores de suco de caju cearense, com mais de 80% da demanda de suco do Estado, seguidos por Holanda (4,3%), Portugal (2,3%), Suíça (2,2%), Alemanha (1,9%), entre outros.

2.3 APLICAÇÕES DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS PARA CLARIFICAÇÃO E ESTERILIZAÇÃO DE SUCOS DE FRUTAS

A clarificação de sucos de frutas com alto teor de polpa em suspensão é uma operação difícil de realizar quando se trata de processos membranares, visto que a polpa provoca um aumento da concentração do retentado durante toda a operação e provocam a formação de uma camada de colmatação ou sobreposição sobre a superfície da membrana, dificultando a passagem através dos poros da parcela do suco susceptível à clarificação, reduzindo-se assim o desempenho geral do processo.

Segundo JIRARATANON & CHANACHAI (1996) estes compostos de colmatação são originados a partir de material oriundo da parede celular e de polissacarídeos presentes no suco. Uma alta concentração destas substâncias promove o surgimento de uma camada dinâmica que, ao longo do processo, vai se tornando impermeável e reduzindo o desempenho do processo em geral.

Para minimizar este efeito sobre as membranas, o uso de enzimas comerciais tem sido indicado na maioria dos casos, tendo como fator limitante os custos operacionais, considerando que o fluxo de permeado geralmente declina de acordo com a taxa de concentração do retentado. Isto explica o porquê da tecnologia membranar não ser largamente utilizada para sucos polposos.

O uso de enzimas em combinação com o processo de microfiltração proporciona a obtenção um suco de boa qualidade e possui influência não somente sobre a redução da viscosidade, mas também sobre o conteúdo de sólidos solúveis no suco em circulação na unidade de microfiltração (VAILLANT *et al.*, 2001).

O processo de clarificação com utilização de membranas e pré-tratamento enzimático é considerado como altamente competitivo quando comparado aos métodos tradicionais, representando uma alternativa real para os sucos tropicais (VAILLANT *et al.*, 2001).

BARROS *et al.* (1999) estudaram a influência da temperatura e da pressão transmembranar sobre o fluxo de permeado de suco de acerola utilizando dois tipos de membranas de ultrafiltração, uma membrana tubular cerâmica de 0,01 μm de tamanho de poro e 0,05 m^2 de área de permeação e uma membrana fibrosa de polissulfona com 100 KDaltons de tamanho de corte e 0,12 m^2 de área de permeação. Para os dois tipos de membranas os valores de temperatura estudados foram 20 °C, 30 °C, 40 °C e 50 °C e de pressão transmembranar foram as seguintes: para a membrana cerâmica 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0 bar e para a membrana de polissulfona, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,4 e 2,0 bar. Com esse estudo, foram determinadas a temperatura e a pressão transmembranar em que cada uma das membranas permitiria um maior fluxo de suco clarificado de acerola. Para a membrana cerâmica, a temperatura ótima obtida foi de 50 °C e a pressão

transmembrantar, entre 6,0 e 7,0 bar. Para a membrana de polissulfona a temperatura ótima foi de 50 °C e a pressão transmembrantar, entre 0,6 e 0,8 bar.

DAMASCENO (2001) utilizou um módulo membrantar de ultrafiltração para clarificar suco de acerola. A membrana de polissulfona possuía as mesmas características da utilizada por BARROS *et al.* (1999). Operou-se o módulo a uma pressão transmembrantar de 0,8 bar e 35 °C, conseguindo obter um suco com uma baixíssima turbidez e teor de vitamina C no suco clarificado em 968 mg/100mL contra 1.190 mg/100mL no suco com 2 % de polpa.

CAMPOS *et al.* (2002) estudaram a estabilidade do suco de caju clarificado obtido pela associação do uso da enzima tanase ao suco e do processo de microfiltração, no qual se utilizou um módulo que continha uma membrana tubular de polietersulfona de tamanho de poro 0,3 µm e área de permeação de 0,005 m². Após a clarificação, o suco foi armazenado a 30 °C e a 4 °C e durante 60 dias foi feito um acompanhamento de alguns de seus constituintes, como vitamina C, taninos, ácidos presentes, além da luminosidade do suco. Percebeu-se que o suco conservado a 4 °C conseguiu manter, dentro de limites aceitáveis, os parâmetros analisados, enquanto que o suco conservado 30 °C, apresentou uma queda acentuada de vitamina C.

SÁ *et al.* (2003) concentraram suco de abacaxi utilizando membrana de osmose inversa. O suco sofreu uma clarificação prévia a temperatura de 30 °C, pela adição de uma mistura de enzimas comerciais, *Pectinex Ultra SP-L*[®] e *Celucast 1.5*[®], ambas nas concentrações de 300 ppm, sob agitação por 1 hora. As enzimas provocaram no suco a redução do teor de polpa, de 7,4 % para 5,7 % e a redução da viscosidade, de 6,3 mPa.s para 4,4 mPa.s . Após o tratamento enzimático procedeu-se à microfiltração, onde foi utilizada uma membrana tubular de polietersulfona de tamanho de poro de 0,3 µm e com uma área filtrante de 0,05 m², da Kock Membrane Systems. O suco clarificado obtido apresentou uma viscosidade de $1,1 \pm 0,3$ mPa.s e houve remoção total da polpa no suco permeado.

PRATO *et al.* (2003) realizaram experimentos de ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas tubulares com os seguintes tamanhos de poros, 0,01 µm, 0,05 µm e 0,1 µm, para se estudar os efeitos de parâmetros como temperatura e

pressão transmembranar na clarificação de polpa de acerola tratada enzimaticamente. No trabalho foi utilizado um modelo matemático para se prever qual tipo de *fouling* predominou no processo em questão.

RODRIGUES *et al.* (2003) utilizaram o processo de ultrafiltração para obtenção de suco de banana, visando estudar a eficiência da clarificação e da redução de polifenoloxidase no permeado. Utilizaram como matéria-prima a banana prata e duas membranas planas poliméricas de polietersulfona com peso molecular de corte (*cut off*) de 10 e 30 kDa, ambas com área de permeação de 14,6 cm². Para se ter a banana em condição de trabalho a mesma foi esmagada manualmente, obtendo-se um purê. O mesmo foi hidrolisado com um preparado enzimático comercial (Clarex) de pectinase, na proporção de 0,03 % (v/m). Sempre após a ação do preparado enzimático o suco obtido era centrifugado para em seguida ser clarificado por ultrafiltração. O tempo de ultrafiltração foi de 180 minutos, onde se avaliou a queda de fluxo de permeado do suco clarificado. Para cada membrana o experimento foi repetido três vezes e a membrana limpa a cada intervalo dos processos. Com os experimentos foi possível concluir que a membrana com peso molecular de corte de 30 kDa estabilizou-se em um fluxo maior, 60 L/h.m², ao contrário da outra de 10 kDa, no qual o fluxo se estabilizou em 40 L/h.m². A redução da polifenoloxidase operando-se com qualquer das duas membranas foi em média de 96,8 %.

PAULA *et al.* (2004) utilizaram o processo de microfiltração para estudar a eficiência da clarificação na estabilização do suco de maracujá. Associado a microfiltração foi realizado antes um tratamento enzimático do suco pela combinação de três preparados enzimáticos comerciais: *Pectinex Ultra SP L*, *Thermamyl Liquid 60* (Novo Nordisk) e *Biopectinase MB* (Quest International). Foram testadas diversas combinações de preparados enzimáticos e em diversas concentrações, resultados estes obtidos através de dois planejamentos fatoriais, tendo como conclusões: o preparado enzimático *Pectinex Ultra SP L* não exerceu influência na redução do teor de polpa e nem na redução da viscosidade e a melhor combinação de preparados enzimáticos foi a de *Thermamyl Liquid 60* com *Biopectinase MB*, nas quantidades de 40 ppm e 150 ppm respectivamente. Para a clarificação foi utilizada uma membrana tubular de microfiltração com tamanho de poro de 0,3 µm e área de permeação de 0,05 m², com pressão transmembranar de 1,5 bar e temperatura de 25°C. O

processo de microfiltração adquiriu um fluxo de permeado médio de 16 L/h.m², o suco de maracujá clarificado apresentou um teor zero de polpa, uma redução de 83,7% no valor de viscosidade e a avaliação microbiológica revelou a de um suco clarificado apto para o consumo humano.

ABREU *et al.* (2005) clarificaram o suco de caju em quatro membranas tubulares cerâmicas em um módulo *TIA – Technologies Industrielles Appliquées*, de tamanhos de poros de 0,1 µm, 0,2 µm, 0,8 µm e 1,4 µm sob pressões transmembranares de 2,3, 1,8, 1,3 e 0,8 bar respectivamente e temperatura de 30 °C. Em cada membrana o experimento foi realizado duas vezes, uma com o suco sendo tratado enzimaticamente e na outra, o com o suco *in natura*. Com isso foi estudado o efeito no fluxo de permeado causado pelo uso ou não do pré-tratamento enzimático, além de serem realizadas análises físico-químicas no suco *in natura*, no permeado e no retentado. O uso do pré-tratamento enzimático provocou um aumento no fluxo de permeado para um valor acima de 70 L/h.m² para as membranas de poros 0,1 µm, 0,2 µm, e 1,4 µm e foi observada uma redução no teor de taninos no permeado, ficando retido pela membrana.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. A LEI DE DARCY

Para estudar o escoamento de fluidos em meios porosos é necessário, inicialmente, especificar os conceitos dos dois materiais envolvidos no problema: fluidos e meios porosos. Pode-se definir um meio poroso como um meio sólido que contém poros. Poros são espaços "vazios", que podem ser distribuídos de diversas maneiras no meio. De acordo com essa descrição, são exemplos de meios porosos: rochas porosas, agregados fibrosos como tecidos e filtros, e partículas catalíticas contendo micro-poros extremamente pequenos. Um fluido, por definição, é uma substância que se deforma continuamente sob ação de qualquer força tangencial. Nesta definição, não é levada em conta a estrutura molecular do fluido, que é composto de diversas moléculas em movimento (LISBOA, 2000).

A teoria do escoamento laminar e lento através de um meio poroso é baseada num experimento clássico originalmente desenvolvido por Darcy através do qual foi deduzida uma equação que ficou conhecida como a Lei de Darcy (BIRD *et al.*, 1982). Um desenho esquemático do experimento clássico é mostrado na figura 3.1. Um filtro homogêneo de altura h é limitado por seções planas de mesma área superficial A . O filtro é preenchido com um líquido incompressível. Manômetros abertos são colocados para se medir a pressão nos pontos inferior e superior do filtro, fornecendo as alturas h_1 e h_2 , respectivamente. Pela variação das várias quantidades envolvidas, Darcy deduziu a seguinte relação:

$$Q = -K \cdot A \cdot \frac{(h_2 - h_1)}{h}, \quad (3.1)$$

Onde Q é o volume total de fluido que atravessa o filtro por unidade de tempo e K é uma constante que depende das propriedades do fluido e do meio poroso. A equação (3.1) é conhecida como Lei de Darcy. O sinal negativo na expressão para Q indica que o escoamento é na direção oposta de pressão crescente (LISBOA, 2000).

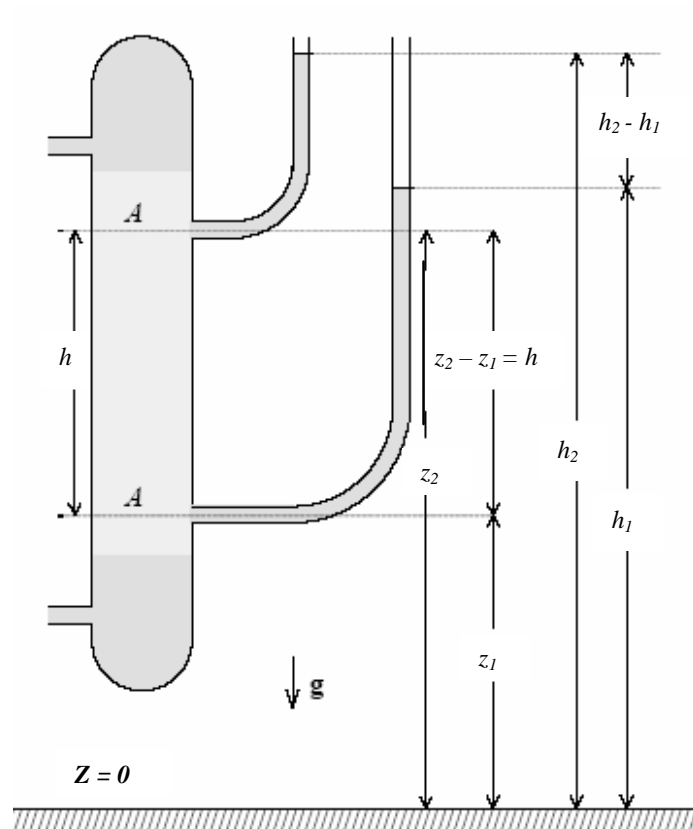


Figura 3.1 – Esquema do experimento de filtração de Darcy (extraída de LISBOA, 2000)

A lei de Darcy pode ser reescrita em função da pressão p e da massa específica \mathbf{r} do líquido. No ponto superior do filtro (com elevação z_2), a pressão é $p_2 = \mathbf{r} \cdot g(h_2 - z_2)$, e no ponto inferior (com elevação z_1), a pressão é $p_1 = \mathbf{r} \cdot g(h_1 - z_1)$. Como $z_2 - z_1 = h$, aplicando em (3.1) tem-se:

$$Q = -K \cdot A \cdot \left[\frac{(p_2 - p_1)}{\mathbf{r} \cdot g \cdot h} + 1 \right], \quad (3.2)$$

Introduzindo-se uma nova constante $K' = K/\mathbf{r} \cdot g$, uma vez supondo \mathbf{r} e g constantes,

$$Q = -K' \cdot A \cdot \left[\frac{(p_2 - p_1) + \mathbf{r} \cdot g \cdot h}{h} \right] \quad (3.3)$$

A Lei de Darcy, em sua forma original, como descrito na equação(3.3), é de utilidade restrita. A primeira tarefa é encontrar o significado físico da constante K' . Esta constante depende tanto das características geométricas do meio poroso quanto das propriedades físicas do fluido em questão. De acordo com a equação (3.3) esta constante pode ser escrita como

$$K' = \frac{k}{\mathbf{m}}, \quad (3.4)$$

onde \mathbf{m}' é a viscosidade dinâmica do fluido e k é a *permeabilidade específica* do meio poroso. Como a velocidade média \bar{u} pode ser definida por

$$\bar{u} = \frac{Q}{A} \quad (3.5)$$

A Lei de Darcy se transforma em:

$$\bar{u} = -\frac{k}{\mathbf{m}} \cdot \left[\frac{(p_2 - p_1) + \mathbf{r} \cdot \mathbf{g} \cdot h}{h} \right] \quad (3.6)$$

Considerando um escoamento tridimensional (x, y, z), esta equação pode ser escrita na forma diferencial, após aplicação da condição limite ($h \rightarrow 0$).

$$\mathbf{u} = -\frac{k}{\mathbf{m}} (\nabla p - \mathbf{r} \cdot \mathbf{g}) \quad (3.7)$$

onde \mathbf{u} é vetor velocidade média e \mathbf{g} é o vetor na direção da gravidade e com a magnitude da aceleração da gravidade. Quando os efeitos gravitacionais não são relevantes se chega então à forma da equação abaixo (LISBOA, 2000; BIRD *et al.*, 1982).

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mathbf{m}} \cdot \nabla p \quad (3.8)$$

3.2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

3.2.1. CONCEITOS INICIAIS

O primeiro registro que se tem sobre o estudo relativo a fenômenos que ocorrem em membranas data de 1748 e foi realizado por um abade francês chamado Nollet. Ele emergiu em um copo com água pura uma bexiga (membrana de origem animal) vedada e em seu interior um destilado de vinho. Ele observou que a bexiga aumentava de volume e em alguns casos até rompia-se. Hoje uma explicação para tal experimento é relativamente simples: existia uma diferença de potencial químico da água nos dois lados da bexiga, e essa diferença favorecia o movimento da água pura do copo para dentro da bexiga, tendo em conta igualar os dois potenciais químicos e com isso atingir o equilíbrio termodinâmico (HABERT *et al.*, 2003).

As membranas são meios filtrantes que apresentam uma barreira seletiva, a qual retém partículas de tamanho e pesos moleculares diferentes segundo o diâmetro dos seus poros.

Os Processos de Separação com Membranas (PSM) são classificados em diversos tipos, como: microfiltração, ultrafiltração, diálise, osmose inversa, pervaporação entre outros. Cada um possui uma faixa de tamanho de partículas específicas de separação, causada pela morfologia da membrana, ou seja, o fato de possuir poros simétricos, poros assimétricos ou praticamente não possuir poros em sua estrutura. Na figura 3.2 é mostrada a classificação pela morfologia da membrana.

As membranas simétricas são as membranas que possuem poros com diâmetro praticamente homogêneo ao longo dos canais ou ainda a ausência deles. As membranas chamadas assimétricas possuem poros com diâmetro interno muito variável ao longo dos canais. Além disto, este tipo de membrana pode possuir em sua parte externa uma fina camada de material sem poros, chamada de pele. Esta pele pode ser do mesmo material que compõe o restante da membrana (membrana

densa integral), como pode ser de um material diferente (membrana densa composta) (MORESI & LO PRESTI 2004; HABERT *et al.* 2003).

Nos PSM, as substâncias que permeiam, isto é, que atravessam a membrana, são chamadas de permeado, enquanto as que ficam retidas na membrana, ou seja, que não permeiam a membrana, são chamadas de retentado.

Os PSM possuem algumas vantagens que os colocam em vantagem com relação a outros processos, são elas: economia de energia, seletividade, possibilidade de separar compostos termolábeis (sensíveis ao calor) e simplicidade de operação e escalonamento (HABERT *et al.*, 2003).

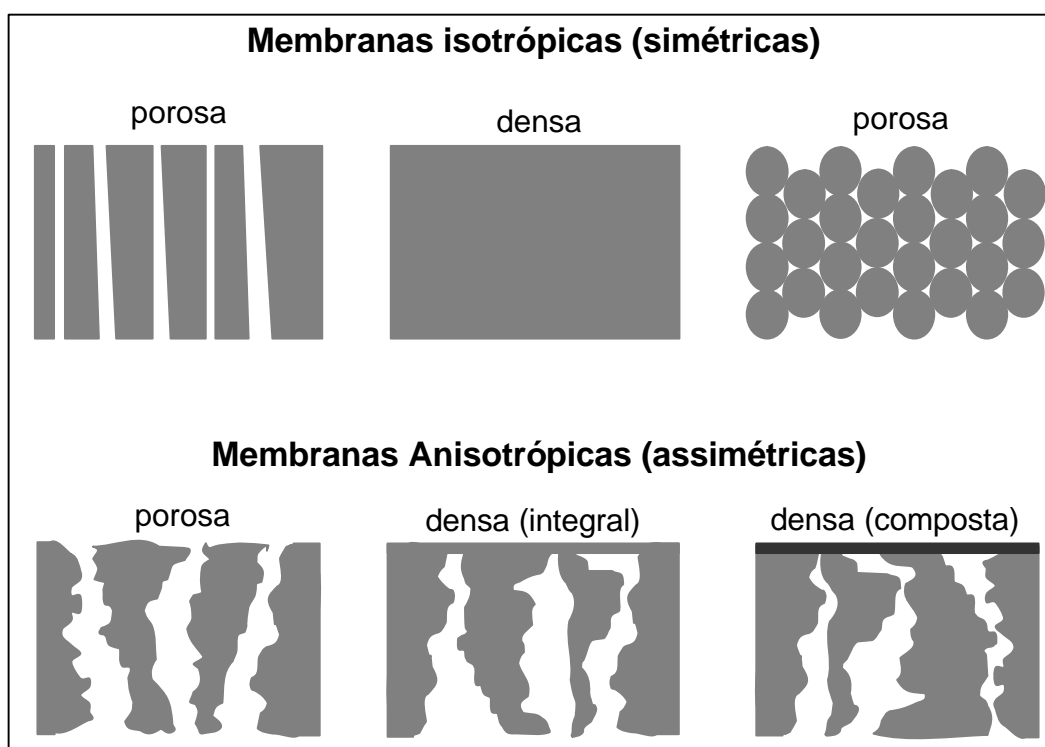


FIGURA 3.2 – Morfologia de membranas sintéticas

Fonte: HABERT *et al.* (2003)

Para que estes processos possam separar constituintes de uma mistura fluida precisa-se aplicar uma força motriz, que podem ser as seguintes: uma diferença de pressão, uma diferença de concentração ou até mesmo uma diferença de potencial elétrico (PORTER, 1990). Na tabela 3.1 são mostradas os tipos de força

motriz, os mecanismos de transporte, algumas aplicações utilizadas e tecnologias alternativas para cada processo.

Desde a invenção das primeiras membranas uma ampla variedade de materiais foi utilizada. De acordo com a diversidade de materiais utilizados para obtê-las e pelas características adquiridas, classifica-se a evolução das membranas em quatro gerações. Na primeira geração, as membranas são baseadas em celulose e tem uma durabilidade limitada. Acetato de celulose, por exemplo, pode ser usada apenas até 30 °C, entre pH 2 – 8, não sendo muito resistente a cloro ou ao ataque microbiano (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

A segunda geração de membranas é feita de polímero sintético, como: poliamida, fluoreto de polivinilideno (PVDF), polissulfona entre outros. Estas membranas possuem maior resistência que as membranas da primeira geração. As de terceira geração são produzidas de materiais inorgânicos, como materiais cerâmicos a base de óxido de zircônio ou de óxido de alumínio. Estas membranas podem ser esterilizadas, usadas entre pH de 0 a 14 e sujeitas a um severo processo de limpeza, no entanto estas características as tornam caras. As membranas da quarta geração são feitas de fibra de carbono, possuem características melhores do que as de terceira geração (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

TABELA 3.1 – Características dos processos de separação com membranas

Processo de separação	Tipo de membrana	Força motriz	Mecanismo de transporte	Aplicação	Tecnologias alternativas
Diálise (D)	Microporosa simétrica	Gradiente de concentração	Difusão	Separação de sais e micro solutos	Adsorção Extração líquida
Eletrodiálise (ED)	Membrana trocadora de ânion e cátion	Gradiente de potencial elétrico	Transporte contra-íon	Separação de íons	Trocador de íon
Permeação de gás (PG)	Polímero homogêneo assimétrico	Gradiente de concentração e pressão	Solução – difusão	Separação de mistura gasosa	Destilação criogênica
Pervaporação (PV)	Polimérica não porosa	Gradiente de pressão (0,3 – 4 bar)	Solução – difusão	Separação de mistura orgânica e azeotrópica	Destilação azeotrópica ou extrativa
Microfiltração (MF)	Simétrica / assimétrica (0,1–10 µm)	Gradiente de pressão (0,3 – 4 bar)	Separação molecular	Clarificação, separação de partículas suspensas e esterilização	Filtração, centrifugação, sedimentação ou flotação
Ultrafiltração (UF)	Microporosa assimétrica (1 – 10 nm)	Gradiente de pressão (0,5 – 10 bar)	Separação molecular	Separação de vírus e macromoléculas	Coagulação, floculação, técnicas cromatográficas
Nanofiltração (NF)	Assimétrica	Gradiente de pressão (10 – 40 bar)	Solução – difusão	Separação de microsoluto, íon polivalente e ácido dissociado	Evaporação múltiplo efeito
Osmose Inversa (OI)	Pele densa e suporte assimétrico	Gradiente de pressão (40 - 100 bar)	Solução – difusão	Separação de microsoluto e íon monovalente	Evaporação múltiplo efeito

Fonte: MORESI & LO PRESTI (2004)

Os diversos tipos de membranas são vendidos em módulos, cujas funções são: servir como suporte, dá proteção a membrana, pois a maioria das membranas são resistentes, mas são ou flexíveis ou quebradiças e criar uma estrutura no qual se consiga separar os fluxos de permeado e de retentado gerados. Segundo mostra a tabela 3.2, os tipos de módulos existentes possuem vantagens e desvantagens (DAMASCENO, 2001; HABERT *et al.* 2003; MATTA 1999).

TABELA 3.2 – Vantagens e desvantagens dos módulos de membranas existentes

Módulo Quadro-Placa	
Vantagens	Desvantagens
<ol style="list-style-type: none"> 1. Bom “design” sanitário e baixo “biofouling”; 2. Fácil limpeza e desinfecção; 3. Boa operação com substâncias com alta viscosidade; 4. Larga variedade e combinação de membranas. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alto custo; 2. Baixa relação área/volume.
Módulo Espiral	
Vantagens	Desvantagens
<ol style="list-style-type: none"> 1. Área compacta e pequeno espaço; 2. Baixo consumo de energia; 3. Baixo capital. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Dificuldades com substâncias com alta viscosidade; 2. Alto “fouling” para fluxos com grande quantidade de sólidos suspensos.
Módulo Fibr-a-oca e Capilar	
Vantagens	Desvantagens
<ol style="list-style-type: none"> 1. Maior relação entre área de permeação e volume do módulo; 2. Redução no custo do equipamento; 3. Auto suportadas. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Facilidade de entupimento; 2. Parede muito espessa.
Módulo Tubular	
Vantagens	Desvantagens
<ol style="list-style-type: none"> 1. Justifica-se seu uso somente quando há necessidade de controle das condições de escoamento ou quando a alimentação possui material suspenso. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Custo de fabricação elevado; 2. Menor área de permeação e volume do módulo; 3. Maior número de etapas no processo de fabricação.

VENTURINI (1999) relatou que o fluxo de permeado na filtração em fluxo tangencial varia muito e depende de vários parâmetros relacionados à membrana e ao produto, tal como mostrado a seguir:

- Parâmetros do produto
 - a) Composição e natureza dos sólidos: tamanho, distribuição de tamanho, concentração, cargas elétricas e natureza das partículas;
 - b) Aditivos: agentes anti-espumantes e clarificantes;
 - c) Propriedade do meio: viscosidade, pH, temperatura e outras.

- Parâmetros da membrana e do sistema
 - a) Composição, espessura, tamanho do poro, superfície e características da superfície da membrana;
 - b) Geometria do módulo;
 - c) Velocidade tangencial;
 - d) Temperatura;
 - e) Pressão;
 - f) Método e agente de limpeza.

3.2.2. CARACTERÍSTICAS DA MICROFILTRAÇÃO E DA ULTRAFILTRAÇÃO

O processo de microfiltração (MF) separa sólidos em suspensão com tamanho preferencialmente entre 0,02 e 2,0 μm ; partículas maiores são removidas por filtração convencional. Exemplos de materiais removidos por MF são: amido, bactérias, fungos filamentosos, leveduras e óleos emulsionados. A ultrafiltração (UF) é utilizada para obter simultaneamente o fracionamento e a concentração de um determinado componente de uma solução; ela separa solutos com tamanho entre 0,002 e 0,2 μm , que corresponde ao peso molecular de 500 – 300.000 Daltons. Como na MF, o processo de UF é operado sob pressões menores que cinco atmosferas e é utilizado para reter proteínas, gorduras, gomas, pigmentos e vírus (VENTURINI, 1999).

A pressão exercida na membrana, conhecida como pressão transmembranar (PTM), força o permeado a atravessá-la. A pressão transmembranar é calculada como:

$$PTM = \frac{P_E + P_S}{2} - P_{permeado} \quad (3.9)$$

onde P_E é a pressão de entrada na membrana, P_S é a pressão de saída na membrana e $P_{permeado}$ é a pressão do Permeado. A pressão do permeado é muito próxima de zero, sendo geralmente ignorada (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

As operações de microfiltração em fluxo tangencial se baseiam em um gradiente de pressão e uma velocidade de circulação do fluido em tratamento dentro do conjunto de membranas, tubulações e bombas.

As aplicações da microfiltração são diversas. A esterilização por exemplo é um dos grandes campos de aplicação da microfiltração e é particularmente utilizada pela indústria farmacêutica e na biotecnologia. Esta aplicação é de grande importância pois, como a esterilização ocorre em temperatura ambiente, os produtos termolábeis que por ventura sejam tratados por tal processo não serão alterados (HABERT *et al.*, 2003).

Pode-se utilizar também a microfiltração para a clarificação de sucos, cervejas e vinhos, pois no processo consegue-se a retirada de todas as substâncias responsáveis pela alta turbidez destas substâncias e com a vantagem de não alterar suas propriedades sensoriais.

Assim como na microfiltração, as aplicações da ultrafiltração também são vastas, tais como: a clarificação, concentração de solutos e fracionamento de solutos. A separação é eficiente quando existe uma diferença de pelo menos 10 vezes no tamanho das espécies envolvidas. A ultrafiltração é largamente utilizada na indústria de alimentos, bebidas e laticínios, assim como em aplicações na biotecnologia e na área médica (HABERT *et al.*, 2003).

Uma novidade na área de processamento de sucos de frutas de alto grau de qualidade é a utilização da microfiltração em fluxo tangencial em membranas de diâmetro de poro menor que $0,2\mu\text{m}$, o que os torna livres de qualquer forma de microorganismos e mantém sua qualidade em relação aos nutrientes e componentes aromáticos, preservando suas características de frescor e aroma natural (VAILLANT *et al.*, 2001).

3.2.3. A POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E O *FOULING*

A redução do fluxo de permeado de uma solução real em relação ao fluxo com o solvente puro deve-se primordialmente aos fenômenos da polarização da concentração e ao *fouling*. Em qualquer processo com membranas que utilize como força motriz a pressão, é importante minimizar a ocorrência desses fenômenos, pois eles reduzem a produtividade e podem alterar a qualidade do produto final.

Os solutos retidos pela membrana, normalmente macromoléculas, acumulam-se em sua superfície, onde ocorre um aumento gradual da concentração dos solutos próximo à superfície da membrana. Este fenômeno é chamado de polarização de concentração. Em regime estacionário estabelece-se um equilíbrio entre o fluxo convectivo de soluto para a superfície da membrana e o fluxo difusivo contrário, da região polarizada para o seio da solução. A camada polarizada é tida como dinâmica, ou seja, alterações nas condições operacionais como diminuição da pressão ou da concentração e/ou aumento da velocidade tangencial podem reverter o fluxo para o regime de operação controlado pela pressão, que é predominante antes da ocorrência da polarização (MATTA, 1999).

Além da redução do fluxo ocasionado pela polarização de concentração, muitas vezes percebe-se que o fluxo de permeado continua baixando por minutos, horas e até dias até que se consiga uma estabilização desse fluxo. Isso ocorre devido à possíveis alterações na membrana provocadas pelas espécies presentes na solução processada, onde o conjunto destas alterações é chamado de *fouling* HABERT *et al.* (2003).

Os principais fenômenos que contribuem para o *fouling* são discutidos a seguir, conforme HABERT *et al.* (2003):

a) Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros devido a interações físico-químicas com material da membrana;

b) Obstrução de poros por moléculas ou partículas em suspensão. Trata-se da ação mecânica de bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo de sua morfologia;

c) Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração. No caso de soluções de macromoléculas, na superfície da membrana, pode-se atingir uma concentração suficientemente elevada, de modo a possibilitar a gelificação da solução na região.

A figura 3.3 apresenta um gráfico indicativo do efeito da polarização de concentração e do *fouling* sobre o comportamento do fluxo permeado nos processos que utilizam a pressão como força motriz. A concentração de polarização e o *fouling* podem ser distinguidos.

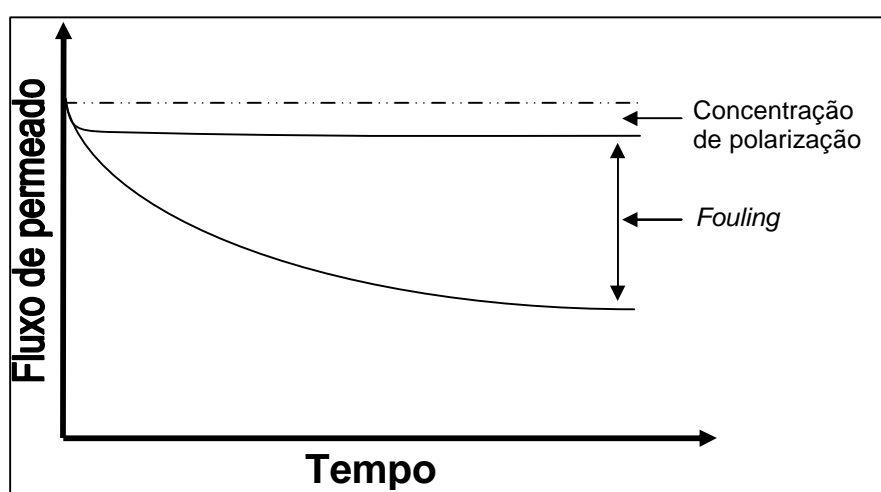


FIGURA 3.3 – Fluxo de permeado versus o tempo

O fenômeno da polarização de concentração é reversível, uma vez terminada a operação e realizada a limpeza da membrana, a permeabilidade ao solvente puro é recuperada. Já os fenômenos que constituem o *fouling* são considerados como sendo total ou parcialmente irreversíveis (HABERT *et al.*, 2003).

Quando se faz variar o fluxo de permeado em função da pressão transmembranar em uma amostra de água pura, o comportamento é uma reta com certa inclinação. Quando se varia o fluxo de permeado em um sistema formado por uma solução real em função da pressão transmembranar, o comportamento adquirido pelo gráfico a baixas pressões aproxima-se do comportamento da água pura. E à medida que se aumenta a pressão, o fluxo de permeado aumenta até um valor máximo, é o chamado fluxo limite.

Quando o fluxo limite é atingido o aumento da pressão transmembranar não provoca mais o aumento do fluxo de permeado. Como mostra a figura 3.4 existe uma região onde o fluxo é controlado pela pressão e outra região onde o fluxo de permeado é controlado pela transferência de massa.

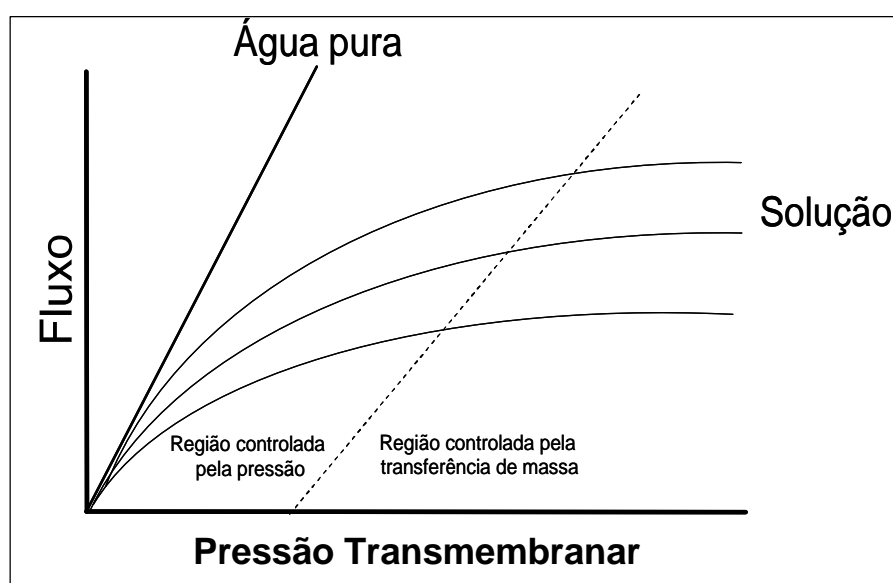


FIGURA 3.4 – Comportamento do fluxo de permeado versus pressão transmembranar para água pura e para solução real

3.2.4. MODELOS DE TRANSPORTE

Há inúmeros modelos de transporte citados na literatura, eles podem ser divididos em três tipos: modelos das membranas não porosas ou homogêneas, modelos baseados em poros e modelos fenomenológicos termodinâmicos irreversíveis (MORESI & LO PRESTI, 2004).

Como as membranas de ultrafiltração e microfiltração são porosas os modelos baseados em poros são os mais adequados para serem aplicados nestes processos. A seguir são apresentados dois modelos.

O modelo de escoamento a ser apresentado é o modelo dos poros médios, também denominado Hagen-Poiseuille, mostrado na equação (3.10), no qual a

membrana é representada como um conjunto de capilares com poros uniformemente distribuídos. Neste modelo a pressão osmótica, $\Delta\pi$, é considerada desprezível, já que as moléculas retidas são de alto peso molecular e não contribuem para a mesma. (MATTA,1999).

$$j_p = [\mathbf{e} \cdot d_p^2 \cdot (\Delta P - \Delta p)] / (32 \cdot \mathbf{t}_m \cdot \Delta x \cdot \mathbf{h}_p) \quad (3.10)$$

onde,

j_p - fluxo de permeado

d_p - diâmetro do poro

ΔP - diferença de pressão aplicada

\mathbf{h}_p - viscosidade do fluido permeando a membrana

Δx - espessura da pele da membrana

\mathbf{e} - porosidade da superfície da membrana

\mathbf{t}_m - tortuosidade da membrana

Δp - pressão osmótica

Um outro modelo que pode ser aplicado é o chamado modelo das resistências. A consequência da polarização de concentração e do *fouling* é a queda no valor do fluxo permeado em relação ao valor obtido com o solvente puro. Assim, ambos representam resistências adicionais a transferência de massa através da membrana. A cinética relativamente lenta em alguns dos fenômenos que provocam o *fouling* justifica a demora para se atingir um possível estado estacionário (fluxo constante). O modelo das resistências considera que cada fenômeno que ocorra, polarização de concentração, *fouling*, adsorção corresponderá a uma resistência adicional ao transporte além da própria resistência imposta pela própria membrana (HABERT *et al.*, 2003).

A equação (3.11) que representa modelo das resistências está apresentada logo em seguida:

$$j = \frac{1}{h \cdot R_T} \Delta P, \text{ no qual } R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc} \quad (3.11)$$

onde,

R_m – resistência ao transporte através da membrana

R_a – resistência devido ao fenômenos de adsorção

R_b – resistência devido ao bloqueio físico de poros

R_g – resistência devido a formação da camada de gel sobre a membrana

R_{pc} – resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração

R_T -- resistência total a transferência de massa

h -- viscosidade da solução que permeia através da membrana

3.2.5. LIMPEZA DAS MEMBRANAS

Devido a utilização da membrana em processos de separação do tipo, microfiltração ou ultrafiltração, o fluxo de permeado se reduz com o tempo. Como foi visto anteriormente, isto pode ser causado tanto pela polarização de concentração, pelo *fouling* ou pelos dois em conjunto. Para poder utilizar novamente esta membrana torna-se necessário realizar uma limpeza na mesma para que ocorra a desobstrução dos poros e o fluxo inicial possa ser restabelecido.

MATTA (1999), relata que para se ter uma limpeza de sucesso precisa-se possibilitar a restauração da capacidade e da habilidade de separação, permitir a obtenção dos níveis desejados de qualidade do produto, não danificar a membrana nem os componentes do sistema e ser econômico tanto em custo quanto em tempo.

A limpeza e sanificação da membrana precisam ser realizadas para que sejam restabelecidas as condições higiênico-sanitárias e, além disso, o fluxo inicial. É recomendado que a limpeza seja feita a cada início e final de processo e que seja repetido até que o fluxo original seja alcançado. Segundo MULDER (1995), quatro métodos de limpeza podem ser identificados: limpeza hidráulica, limpeza mecânica, limpeza química e limpeza elétrica.

A limpeza hidráulica consiste na inversão do fluxo de permeado por um curto intervalo de tempo (aplicado apenas para microfiltração e ultrafiltração) e na alteração de pressão em curtos intervalos de tempo. A limpeza mecânica só pode ser aplicada em sistemas tubulares usando-se uma esponja. A limpeza química é o método mais importante para redução do *fouling*, com um número grande de agentes químicos usados separadamente ou em conjunto. A concentração do agente químico e o tempo de limpeza são fatores relativamente importantes para a resistência química da membrana. A limpeza elétrica é um recente método e ocorre com a aplicação de um pulso elétrico o qual resulta no movimento das partículas e moléculas para longe da membrana. Este método requer uma membrana condutora (metálica) e um módulo especial (MULDER, 1995).

3.3. O ESTUDO DA REOLOGIA

O estudo do comportamento reológico de sucos e de polpas de frutas é usado como medida de qualidade desses produtos, servindo como parâmetro de avaliação da operação dos equipamentos de processos. Além disso, esse conhecimento determina a concepção e o dimensionamento de bombas, tubulações, filtros, agitadores, evaporadores, pasteurizadores, resfriadores, congeladores, embaladeiras, etc. (PELEGRINE, 2000).

A reologia é a ciência que estuda o escoamento de fluidos, a resposta dos materiais, quando submetidas a forças externas. A viscosidade é a resistência dos fluidos ao escoamento e pode ser considerada como sinônimo de atrito interno. A força por unidade de área necessária para produzir o movimento é denominada de tensão de cisalhamento (τ) e é proporcional ao gradiente de velocidade ou taxa de deformação ($\dot{\gamma}$). A constante de proporcionalidade entre ambas é chamada de índice de consistência (K) (BALISCHI *et al.*, (2002).

Existem diversas expressões que descrevem o comportamento reológico dos fluidos. Para este trabalho foi utilizado o modelo Power-Law, que é representado pela seguinte equação:

$$\boldsymbol{t} = K \cdot (\boldsymbol{g})^n \quad (3.12)$$

Outra maneira de se escrever esta equação seria através de sua forma linearizada.

$$\log(\boldsymbol{t}) = \log(K) + n \cdot \log(\boldsymbol{g}) \quad (3.13)$$

Nas equações 3.12 e 3.13 o (n) é chamado de índice de comportamento. Para fluidos newtonianos ele será igual a 1 e conseqüentemente o índice de consistência (K) será igual a própria viscosidade ($\boldsymbol{\mu}$); para os fluidos não-newtonianos, o índice de consistência (K) depende da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação. Com isso, o (K) é denominado de viscosidade aparente (\boldsymbol{h}), pois a cada taxa de deformação, ela mudará seu valor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1. MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima para os experimentos foi fornecida pela Embrapa Agroindústria Tropical. Todos os pedúnculos foram provenientes de clones de cajueiro anão-precoce CCP-76, de modo a garantir a homogeneidade da matéria-prima. O material utilizado encontrava-se em estado de maturação completa.

4.1.2. MÁQUINAS E EQUIPAMENTOS

Os trabalhos foram realizados com suco de caju integral e polpa de caju, provenientes de diferentes extrações. Para a extração do suco foi utilizada a metodologia indicada por ABREU (1997), em uma prensa do tipo *expeller* (marca INCOMAP, com capacidade de até 300 Kg/h) com um tanque de recolhimento do suco provido de uma peneira com malha inox de abertura de 0,3 mm para reter parte da fibra presente no suco extraído. Para a extração da polpa de caju foi utilizado um liquidificador industrial, marca METVISA com potência 1/3 CV, para o rompimento da fibra do pedúnculo e uma despoldadeira descontínua, marca ITAMETAL – Bonina 100, com malha de 1,0 mm, para extração da polpa.

Para clarificação, tanto do suco quanto da polpa foi utilizado um sistema membranar criado e instalado na Embrapa Agroindústria Tropical, dotado dos seguintes componentes: um tanque de alimentação de 4 L, bomba positiva do tipo Helicoidal NEMO 1,0 CV, para tornar possível a circulação do suco de caju ou da polpa de caju no sistema, um módulo de membrana, manômetros de entrada e saída, um deles antes da membrana e outro após a membrana e uma válvula de regulagem fina para controle de pressão na sessão pós-membrana. As tubulações do módulo eram construídas em aço inox AISI-304, com conexões e engates do tipo RJT. O sistema membranar utilizado adapta-se em qualquer módulo de ultrafiltração

ou de microfiltração. Foi instalado ao sistema membranas um termômetro digital para acompanhamento da temperatura requerida durante os processos. Estes valores de temperatura se mantinham praticamente constantes por existir um trocador de calor do tipo casco e tubo acoplado ao sistema, com controle manual da vazão de água fria. Na figura 4.1 está mostrado o diagrama esquemático do sistema membranas utilizado nos experimentos.

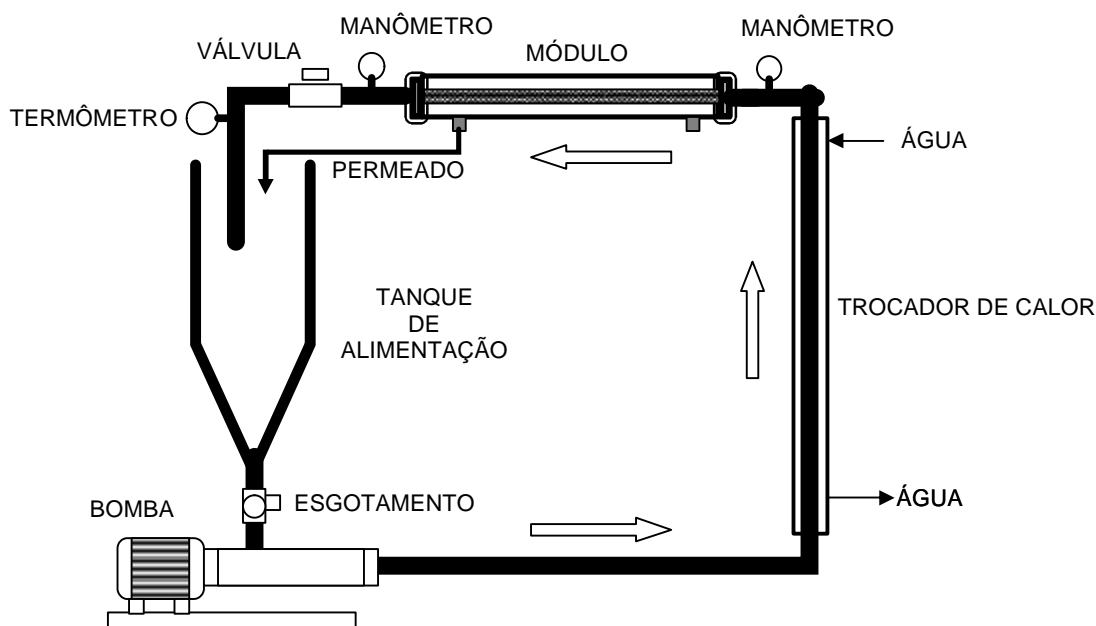


FIGURA 4.1 – Diagrama esquemático do sistema membranas

Foram utilizados dois tipos de módulos membranas nos experimentos: um formado por uma membrana de material cerâmico (óxido de alumínio) da NETZSCH, tipo assimétrica, indicada para microfiltração, com diâmetro médio dos poros da ordem de $0,1 \mu\text{m}$ e área de permeação de $0,005 \text{ m}^2$ e um segundo do tipo PROTOSEP IV da Koch Membrane System, formado por uma membrana polimérica de fluoreto de polivinilideno indicada para ultrafiltração com retenção de partículas entre $30 - 80 \text{ KDa}$ de peso molecular de corte e área de permeação de $0,05 \text{ m}^2$, ambas na configuração tubular.

Dependendo de qual experimento fosse ser realizado, um tipo de módulo era instalado ao sistema. A figura 4.2 mostra o sistema membranas com o módulo da membrana cerâmica instalada e a figura 4.3 mostra o sistema com o módulo da membrana polimérica instalado.



FIGURA 4.2 – Sistema membranar com o módulo da membrana cerâmica de microfiltração acoplado

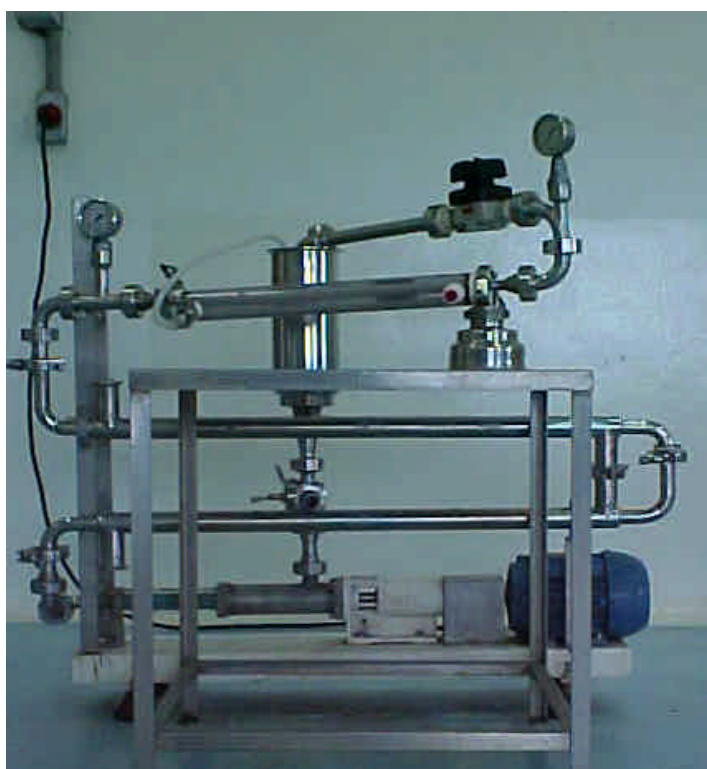


FIGURA 4.3 – Sistema membranar com o módulo da membrana polimérica de ultrafiltração acoplado

4.2. MÉTODOS

4.2.1. DELINEAMENTO DOS EXPERIMENTOS

A quantidade de experimentos necessária para o trabalho foi calculada através de um delineamento fatorial completo (BARROS NETO *et al.*, 1995), no qual foram escolhidos como variáveis para o estudo a matéria-prima, a pressão transmembrana, o tipo de membrana e o uso de enzima. Cada um dos fatores foi estudado em dois níveis. Para matéria-prima adotou-se suco de caju e polpa de caju; a pressão transmembrana em valores estabelecidos de 1,0 bar e 2,0 bar; tipos de processo, microfiltração e ultrafiltração e o uso de enzima, com e sem tratamento enzimático preliminar. A tabela 4.1 mostra o delineamento experimental realizado utilizando um fatorial completo.

Tabela 4.1 – Delineamento experimental para a clarificação utilizando fatorial completa

Fatores	Níveis
Matéria-prima	2
Pressão	2
Tipo de processo	2
Tratamento enzimático	2
Total de experimentos	16

4.2.2. EXTRAÇÃO DO SUCO E DA POLPA

Os pedúnculos provenientes da estação experimental da Embrapa no município de Paraipaba – Ceará, foram recebidos no laboratório de processos agroindustriais e imediatamente lavados em tanque de aço inox com água corrente para retirada de sujeiras mais grosseiras e redução de sua temperatura a ambiente. Logo em seguida foram sanificados em água clorada a 50 ppm por 15 minutos. Metade dos pedúnculos foi submetida à extração de suco e a outra metade foi

submetida à extração da polpa. Os procedimentos de extração do suco foram realizados em prensa contínua e da polpa pela combinação do uso de um liquidificador industrial seguido do uso de uma despulpadeira.

Para extração do suco, os pedúnculos previamente lavados e sanificados foram submetidos à passagem por uma prensa em aço inox tipo *expeller*, 300 Kg/h de capacidade, no qual o suco que saía da prensa era passado por uma peneira para reduzir o teor de fibras insolúveis no suco e os fragmentos de pedúnculos que poderiam interferir na operação de filtração.

O suco de caju extraído foi dividido em lotes de cinco litros e colocado em sacolas plásticas com dispositivo para vedação por válvula para congelamento, para posterior utilização do suco para clarificação.

Obedecendo à capacidade do liquidificador industrial, a outra metade dos pedúnculos foi triturada, formando uma massa homogênea, que em seguida foi processada em despulpadeira, no qual havia uma peneira com furos de 1,0 mm de diâmetro acoplada para obtenção da polpa.

Assim como o suco de caju, a polpa de caju também foi armazenada em sacolas de cinco litros e congelada em um freezer, visto que a mesma não foi utilizada no mesmo dia para clarificação.

Em ambos os casos não foram utilizados em nenhum momento, aditivos químicos ou conservantes.

4.2.3. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A CLARIFICAÇÃO

Antes de cada experimento uma porção congelada de cinco litros de suco de caju integral ou de polpa de caju, dependendo qual fosse ser utilizado, foi descongelado colocando-se a sacola, com o suco de caju ou com polpa de caju, em um banho com água morna. A sacola foi deixada em banho até total descongelamento do suco ou da polpa e retirada do banho quando a temperatura do suco ou da polpa atingiu 30° C.

Nos experimentos em que não foram feitos os pré-tratamentos enzimáticos do suco ou da polpa, o processo de clarificação foi iniciado imediatamente após o descongelamento. Para os experimentos nos quais os pré-tratamentos enzimáticos do suco ou da polpa foram necessários, estes procedimentos foram realizados, precedendo sempre ao processo de clarificação. Sempre antes do início do processo de clarificação foram colhidas amostras de suco ou de polpa de alimentação para as análises futuras.

4.2.4. TRATAMENTO ENZIMÁTICO DO SUCO DE CAJU E DA POLPA DE CAJU

Foi utilizado o preparado enzimático comercial Pectinex Ultra SP-L da UltraZymes em alguns experimentos, que continha a seguinte atividade enzimática: 279,6 U/mL de Poligactonase, 1,3 U/mL de Celulase cristalina C1, 27,2 U/mL de Celulase Cx, 158,5 U/mL de Xilanase e 16,4 U/mL de α -amilase., como foi relatado por PAULA *et al.* (2004).

Os cinco litros de suco de caju ou de polpa de caju a 30 °C foram acondicionados em um recipiente, ao qual foi adicionado 5,0 mL (1000 ppm) de preparado enzimático comercial. O suco e o preparado enzimático foram bem misturados e a mistura foi deixada em maceração por uma hora a temperatura controlada de 30 °C para só então se iniciar o experimento de clarificação.

4.2.5. CLARIFICAÇÃO DO SUCO E DA POLPA DE CAJU

O processo de clarificação ocorreu com fator de redução volumétrica igual a um, ou seja, sempre o com retorno total tanto do permeado quanto do retentado para o tanque de alimentação. Foi realizado desta maneira para que ao final do experimento a alimentação do processo se mantivesse com um teor de sólidos suspensos praticamente igual a alimentação inicial.

Os experimentos de clarificação foram realizados por um período de 1 hora e 30 minutos processo. Decorrido este tempo, foram recolhidas amostras de permeado. O procedimento se deu da seguinte forma:

1. A polpa ou o suco descongelado e sob o efeito ou não de tratamento enzimático foi colocado no tanque de alimentação do sistema membranar de ultrafiltração ou microfiltração;

2. Acionou-se o sistema membranar, ajustando a pressão transmembranar ao valor desejado para o experimento em questão;

3. Surgindo-se o fluxo de permeado inicial, colheu-se imediatamente durante um minuto em uma proveta graduada um volume de permeado, obtendo-se desta maneira a vazão de permeado por minuto. Esta primeira medição foi considerada a vazão no tempo zero. Após a leitura, o volume colhido foi retornado ao tanque de alimentação.

4. Passado dez minutos da leitura da vazão no tempo zero, uma nova medida de volume de permeado foi realizada. A metodologia utilizada para a coleta e medição do volume foi a mesma realizada para a do tempo zero. Desta maneira foi obtida a vazão de permeado por minuto tendo decorrido 10 minutos de processo de clarificação.

Esta última etapa apresentada foi repetida a cada 10 minutos, até completar 90 minutos de processo, totalizando dez medições de vazão de permeado, sempre com retorno do volume medido para o tanque de alimentação. Para o cálculo dos fluxos de permeado, os volumes colhidos tiveram que ser convertidos de mililitros (mL) para litros (L) e o tempo no qual o volume foi colhido, um minuto (min), foi convertido para hora (h). Pela equação 4.1 apresentada percebe-se a necessidade de padronizar o fluxo de permeado para uma mesma área de permeação, para que se tenham condições de comparar fluxos de permeado entre membranas diferentes.

$$J_P = \frac{V_P}{t \cdot A_p} \quad (4.1)$$

Na expressão, J_p é o fluxo de permeado, medido em litros por hora por metro quadrado (L/h.m²), V_p é o volume de permeado medido em litros (L), t é o tempo no qual o volume é recolhido em horas (h) e A_p é a área de permeação da membrana em metros quadrados (m²).

4.2.6. LIMPEZA DAS MEMBRANAS

Ao final de cada processo de clarificação realizado as membranas sempre precisavam ser limpas, para que apresentassem a mesma vazão de água pura apresentada antes de cada experimento. Para isso realizava-se, sempre que um processo terminava, um procedimento de limpeza que variou de uma membrana para outra. Os procedimentos adotados foram os apresentados nos manuais das membranas, com algumas adaptações por conta do material especificamente processado, no caso suco ou polpa de caju.

4.2.6.1. Membrana de fluoreto de polivinilideno

1. Iniciou-se a limpeza com a passagem de água pura no sistema, com total descarte dos fluxos obtidos com tal procedimento, para retirada do excesso de suco ou polpa presente no sistema. Esta água utilizada era proveniente de uma unidade de filtração prévia, adaptada na linha de abastecimento do sistema membranar, para retirada de partículas em suspensão.

2. Dando continuidade a limpeza do sistema, 4,0 L de uma solução de NaOH 0,02 % p/v foi colocada para circular por 10 minutos, com o sistema a 50 °C e a pressão de 1,0 bar. Em seguida adicionou-se em torno de 7,0 mL de uma solução 100 mg/L de cloro, alterou-se a pressão para 2,0 bar e deu continuidade ao processo por mais 10 minutos. Durante os vinte minutos, todos os fluxos originados no sistema retornaram para o tanque de alimentação.

3. Terminado o tempo, a solução foi descartada do sistema e o mesmo foi lavado com água pura até se atingir um pH da água de limpeza próximo a

neutralidade. A água utilizada era preferencialmente destilada, para retirada do cloro e da alcalinidade, o processo ocorreu sem circulação, com descarte contínuo da água de limpeza.

4.2.6.2. Membrana cerâmica

1. Iniciou-se a limpeza com a passagem de água pura no sistema, com total descarte dos fluxos originados no sistema, para retirada do excesso de suco ou polpa presente no sistema.

2. Procedeu-se em seguida a limpeza com 4,0L de uma solução de NaOH 2,5% p/v aquecida a 80°C com circulação total da solução no sistema por 20 minutos. Nos primeiros 5 minutos, a pressão de trabalho foi nula e nos 15 minutos restantes a pressão foi de 1,0 bar.

3. Terminado a limpeza com álcalis, procedeu-se a retirada da mesma do sistema, fazendo circular água pura no sistema com total descarte dos fluxos até não mais se ter resquícios de soda no sistema, pelo uso de papéis indicadores.

4. Em seguida continuou-se a limpeza do sistema com a circulação de 4,0L de solução de ácido fosfórico 1,0% v/v a temperatura ambiente, com recirculação total por 20 minutos. Nos primeiros 5 minutos a pressão de trabalho foi nula e nos 15 minutos restantes a pressão foi de 1,0 bar.

5. Terminada a limpeza com o ácido fosfórico, procedeu sua retirada do sistema, fazendo circular água pura por todo o sistema, com descarte total até não se ter a presença de ácido fosfórico, indicado por um pH próximo da neutralidade.

4.2.7. ANÁLISES

Foram feitas análises dos sucos de caju integral e tratado enzimaticamente, das polpas de caju integral e tratada enzimaticamente e das amostras de permeado de cada experimento. Todas as análises foram realizadas

em triplicata com exceção das análises de viscosidade, que foram realizadas em duplicata. As análises realizadas foram:

4.2.7.1. Acidez Total Titulável – Método titulométrico que utiliza uma solução de hidróxido de sódio para neutralização dos ácidos e uma solução alcoólica de fenolftaleína como indicador. Os resultados foram expressos em gramas de ácido málico por cem gramas de amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1984).

4.2.7.2. Taninos condensados – Análise realizada pelo método da vanilina com a utilização de uma solução de acetona 70% como extrator dos taninos condensados na fibra e reação dos extratos com vanilina. E realizada leitura em espectrofotômetro a 510 nm (BROADHURST e JONES, 1978), (WALTON *et al.*, 1983).

4.2.7.3. Vitamina C – Análise realizada pelo método 2,6-dicloro-fenol-indofenol (DFI), com leitura em espectrofotômetro a 520nm. Os teores de vitamina C foram expressos em miligramas de ácido ascórbico por 100 gramas de amostra (A.O.A.C., 1980).

4.2.7.4. Cor (L*, a*, b*) – A análise instrumental de cor foi realizada por transmitância em colorímetro Minolta modelo CR-300 no sistema CIELab. Os parâmetros de cor medidos em relação à placa de Petri em um fundo cerâmico branco ($L^* = 90,33$; $a^* = 0,36$; $b^* = 0,96$) foram:

L^* = Luminosidade (0 – preto; 100 – branco)

a^* = -60 a 0 – verde; 0 a +60 – vermelho

b^* = -60 a 0 – azul; 0 a +60 – amarelo

4.2.7.5. Turbidez – medida em um turbidímetro, Marca Tecnopom modelo TB 1000, com os valores expressos em Unidade de Turbidez Nefelométrica (NTU).

4.2.7.6. Viscosidade – Realizado em um reômetro do tipo cone-placa de marca Brookfield e modelo DV III, acoplado a um banho termostático, de modo a manter as amostras sempre a 30 °C. Foram utilizados os seguintes spindles: o CP 40 foi utilizado para a polpa de caju e para a mesma tratada enzimaticamente, o CP 42 foi

utilizado para os sucos de caju integral e tratado enzimaticamente e o CP 52 para o suco clarificado.

Foi necessária a utilização de três spindles, porque no caso das polpas integral e tratada enzimaticamente o único spindle que permitiu medir as viscosidades aparentes dentro da faixa de aceitação imposta pelos torques sofridos pelo spindle foi o CP 40. O mesmo aconteceu na medição das viscosidades aparentes para os sucos integral e tratado enzimaticamente, o único spindle que forneceu leituras coerentes dentro da faixa de aceitação imposta pelos torques sofridos pelo spindle foi o CP 42. No caso dos sucos clarificados foi necessário se trabalhar com um spindle que conseguisse medir viscosidades aparentes próximas à da água, e o único disponível que permitiu tal medição foi o CP 52.

4.2.7.7. Sólidos solúveis – Leitura direta realizada em um refratômetro digital marca ATAGO modelo PR 101, com escala em graus °Brix e uma leitura máxima até 40 °Brix.

4.2.7.8. Açúcares redutores e açúcares totais – Realizados pelo método DNS (3,5-Dinitro-salicílico), em que para a análise de açúcares totais foi feita uma hidrólise ácida para converter dissacarídeos presentes (sacarose) em monossacarídeos (glicose e frutose). As leituras foram feitas em espectrofotômetro a 504nm (A.O.A.C., 1980).

4.2.7.9. Teor de polpa – Análise para determinação da quantidade em peso de polpa em suspensão através da centrifugação dos sucos de caju integral e tratado enzimaticamente; das polpas de caju integral e tratada enzimaticamente, em tubos para centrifugação de 50 mL por 10 minutos e a 1700g (REED *et al.* 1986).

4.2.8. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

A análise estatística realizada teve como propósito avaliar se uma possível variação dos níveis em cada um dos quatro fatores estudados causou alguma alteração nos valores de vitamina C, taninos condensados, turbidez, sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais.

Estabelecendo-se uma situação genérica, ficou o seguinte: X_n serão os fatores estudados, a_n e b_n serão os níveis estudados no fator X_n , com todos os índices n variando de 1 a 4 e Y_m serão as análises acima relatadas, no qual o índice m varia de 1 a 7.

Fazendo o estudo na situação genérica, fica assim: existem oito valores para a análise Y_1 em que o experimento foi realizado no nível a_1 do fator X_1 e oito valores para a análise Y_1 em que o experimento foi realizado no nível b_1 do fator X_1 . De posse disto foi realizado o teste de Tukey (GOMES, 1990), em que os oito valores da análise Y_1 realizados no nível a_1 foram considerados como repetições, assim como os oito valores da análise Y_1 realizados no nível b_1 também foram considerados repetições.

O teste de Tukey faz as médias de cada conjunto de valores em cada nível e analisa as duas médias obtidas dos dois conjuntos de valores para alguma diferença significativa entre elas, podendo existir até uma diferença ao nível de 5% de probabilidade nos valores das médias. Havendo uma diferença maior que 5% o teste admite como sendo diferentes os dois valores em questão. Nos anexos encontra-se a descrição do teste de Tukey.

Os valores da análise Y_1 são agrupados em dois novos grupos de oito valores quando se analisa pelo teste de Tukey a influência dos níveis a_2 e b_2 do fator X_2 na análise Y_1 . O mesmo ocorre na análise para os níveis a_3 e b_3 do fator X_3 e a_4 e b_4 do fator X_4 . Agora para completar a análise basta ir analisando os quatro fatores estudados para cada uma das seis análises que ainda restaram.

Para se fazer avaliação detalhada anteriormente, utilizou-se o software estatístico *SANEST* – Sistema de Análise Estatística. Ele é um software gratuito produzido na USP. A análise se deu com a entrada de todos os fatores estudados,

os níveis, as análises realizadas e os dezesseis valores de cada análise, fornecendo após o processamento um arquivo com extensão do tipo .txt com todos os resultados obtidos.

Foi realizada também uma análise estatística no desempenho dos processos realizados. Para comparar o desempenho de cada um dos dezesseis processos, foi escolhido também o teste de Tukey, no qual o teste analisou a existência de diferença significativa ao nível 5% de probabilidade entre os valores médios de permeado dos dezesseis processos realizados. A análise foi realizada no programa computacional *STATISTICA*[®].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÕES QUÍMICAS, FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DA POLPA E DO SUCO DE CAJU INTEGRAIS

Nas polpas e nos suco de caju utilizados nos experimentos foram analisados os seguintes parâmetros: teor de sólidos solúveis (°Brix), acidez total titulável, taninos condensados, cor (pelos parâmetros L*, a*, b*), turbidez, teor de vitamina C e açúcares totais e redutores. A tabela 5.1 nos mostra os referidos valores das análises realizadas.

TABELA 5.1 – Características físicas, químicas e físico-químicas do suco de caju integral e da polpa de caju integral

Parâmetro	Suco de caju	Polpa de caju
Vitamina C (mg/100g)	185,25	160,86
Acidez (g ácido málico/100g)	0,25	0,23
Sólidos solúveis (°Brix)	10,7	10,5
Turbidez (NTU)	NR	618,67
Taninos condensados (mg/100g)	117,94	107,83
Açúcares redutores (g glicose/100g)	9,30	8,51
Açúcares totais (g glicose/100g)	9,31	9,15

NR – não realizado, por limitações de leitura do turbidímetro

Os valores encontrados nas análises realizadas para a polpa integral e para o suco de caju integral se encontram dentro dos padrões de aceitabilidade e aproximam-se dos valores encontrados por ABREU *et al.* (2005) e CAMPOS *et al.* (2002). O valor de turbidez para o suco integral não foi possível ser realizada, pois o turbidímetro utilizado não conseguiu realizar a medida dentro do limite máximo de confiança estabelecido no manual do mesmo.

5.2. O EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO NA POLPA E NO SUCO DE CAJU INTEGRAIS

O tratamento enzimático em parte do suco de caju integral e em parte da polpa de caju integral foi realizado por ter sido relatado na literatura o efeito positivo do referido tratamento na degradação de pectinas, materiais celulósicos e amiláceos em sucos e polpas de frutas, de acordo com MATTA (1999), ALVAREZ *et al.* (1997), SÁ *et al.* (2003) RODRIGUES (2003) e ABREU *et al.* (2005), que trabalharam com sucos de acerola, maçã, abacaxi, camu-camu e caju, respectivamente. A degradação destes materiais causa em muitos casos redução da viscosidade do suco ou da polpa e redução do teor de polpa.

Como a ação do tratamento enzimático foi realizada apenas nas pectinas, em materiais amiláceos e celulósicos presentes tanto no suco integral quanto na polpa integral, os parâmetros físico-químicos apresentados na tabela 5.1 não sofreram alterações significativas em seus valores com o uso desse tratamento. Os novos valores dos parâmetros físico-químicos para o suco e para a polpa tratados enzimaticamente são apresentados na tabela 5.2.

TABELA 5.2 – Características físicas, químicas e físico-químicas do suco de caju e da polpa de caju tratados enzimaticamente

Parâmetro	Suco de caju	Polpa de caju
Vitamina C (mg/100g)	184,76	159,28
Acidez (g ácido málico/100g)	0,24	0,23
Sólidos solúveis (°Brix)	10,6	10,6
Turbidez (NTU)	NR	615,00
Taninos condensados (mg/100g)	114,47	105,60
Açúcares redutores (g glicose/100g)	9,28	8,50
Açúcares totais (g glicose/100g)	9,30	9,10

NR – não realizado, por limitações de leitura do turbidímetro

Com relação ao teor de polpa das amostras de suco de caju integral e suco de caju tratado enzimaticamente os valores foram de 2,25% (p/p) e 1,99% (p/p) respectivamente. Para a polpa de caju integral o valor do teor de polpa encontrado

foi 23,7% (p/p) e a polpa de caju tratada enzimaticamente o teor de polpa variou para 19% (p/p). Neste caso, a redução chega quase a 20%, maior que a redução do teor de polpa do suco de caju, que foi de 10%.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram, respectivamente, a variação da viscosidade aparente e a variação da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de deformação. O comportamento tanto do suco de caju integral, quanto do suco de caju com pré-tratamento, mostra-se equivalente ao de um fluido pseudoplástico, por dois motivos: primeiro, a viscosidade aparente se reduz com o aumento da taxa de cisalhamento e segundo, porque quando utilizado o modelo *Power-Law* e fazendo-se duas regressões dos pontos da figura 5.2 encontra-se um índice de comportamento (n) menor que um. Os valores encontrados foram os seguintes: 0,9168 para o suco de caju integral e 0,9176 para o suco de caju com pré-tratamento enzimático. A tabela 5.3 apresenta as equações de regressão obtidas.

Os valores da viscosidade aparente no suco de caju integral sem e com tratamento enzimático foram, respectivamente, 1,37 mPa.s e 1,27 mPa.s a uma taxa de deformação de $345,6 \text{ s}^{-1}$. Esta redução na viscosidade provavelmente foi causada pela degradação de pectinas e outros materiais presentes no suco de caju integral, o que permitiu ao suco oferecer menos resistência a sua movimentação na análise realizada.

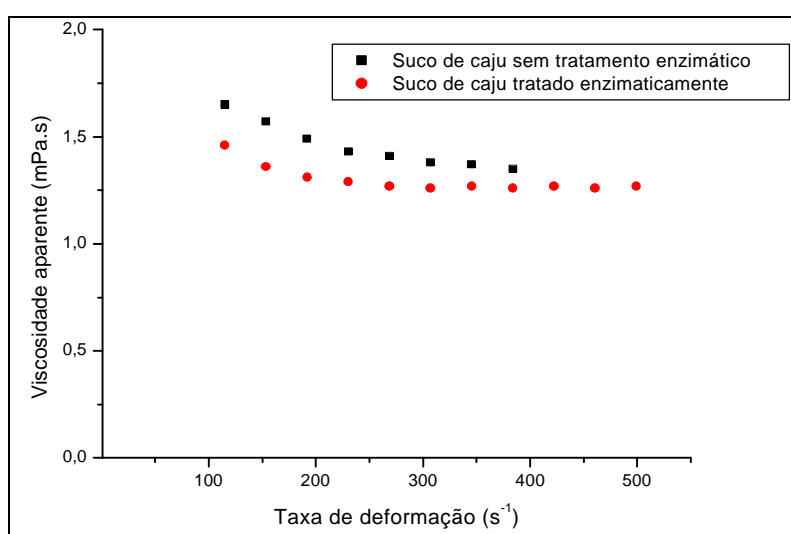


FIGURA 5.1 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação dos sucos de caju integral, sem e com tratamento enzimático.

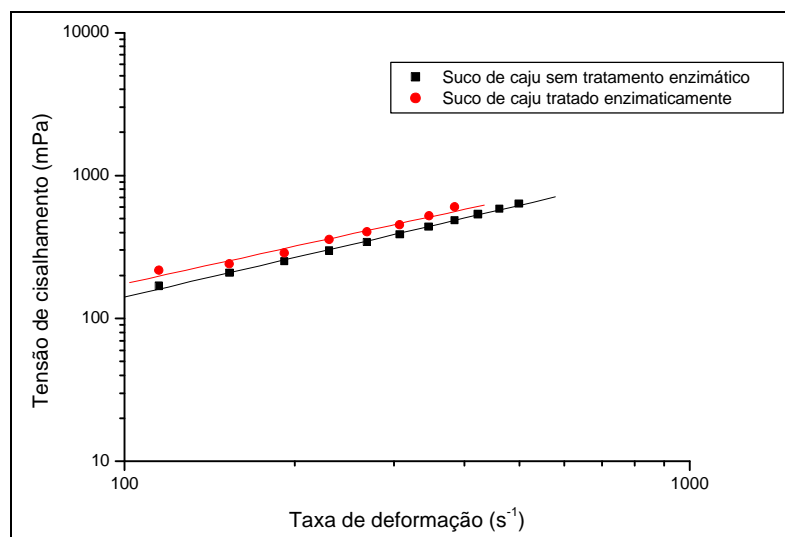


FIGURA 5.2 – Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação dos sucos de caju integral sem e com tratamento enzimático.

TABELA 5.3 – Equações de regressão das amostras da figura 5.2

Amostra	Equação	R ²
Suco sem tratamento enzimático	$Y = 0,3144 + 0,9176.X$	0,9972
Suco com tratamento enzimático	$Y = 0,3853 + 0,9168.X$	0,9916

O comportamento da viscosidade aparente e da tensão de cisalhamento das polpas de caju integral sem e com tratamento enzimático frente à variação da taxa de deformação é mostrado respectivamente nas figuras 5.3 e 5.4. Percebe-se na figura 5.3 uma redução da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, comportamento típico dos fluidos pseudoplásticos. Para que se pudesse tirar alguma conclusão, foi preciso calcular o índice de comportamento, utilizando a equação do modelo *Power-Law*, a partir das equações de regressão apresentadas na tabela 5.4, dos pontos da figura 5.4. Os valores foram os seguintes: a polpa de caju integral apresentou índice de comportamento (n) de 0,5507 e o índice da polpa de caju tratada enzimaticamente foi 0,6182. Apesar dos valores dos índices de comportamento terem dado menor que um, índice característico de fluido pseudoplástico, não se pode concluir isto, pois o modelo *Power-law* se mostrou não adequado neste caso específico.

A faixa de variação da taxa de deformação sofrida pelas polpas foi muito pequena, fato ocasionado pela limitação apresentada pelo reômetro para as referidas amostras. Observando a figura 5.4 se percebe, no intervalo estudado, os pontos apresentando um comportamento curvo, mesmo com os coeficientes de determinações (R^2) altos para as duas regressões, não se pode confirmar o comportamento pseudoplástico das polpas.

O efeito da enzima na redução da viscosidade da polpa de caju foi positiva. Indo de 51002,25 mPa.s, fazendo com polpa de caju integral, para 11047 mPa.s, fazendo com polpa de caju integral tratada enzimaticamente, a uma taxa de deformação de $0,14 \text{ s}^{-1}$.

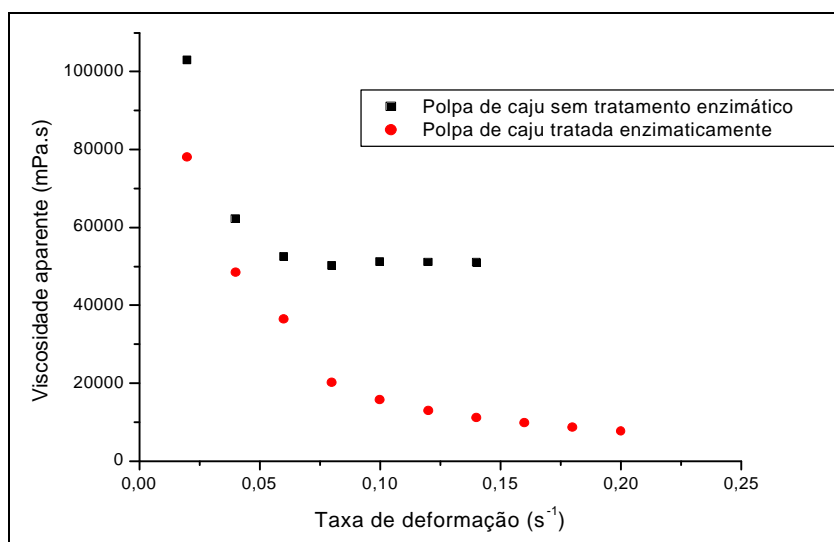


FIGURA 5.3 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação das polpas de caju integral sem e com tratamento enzimático.

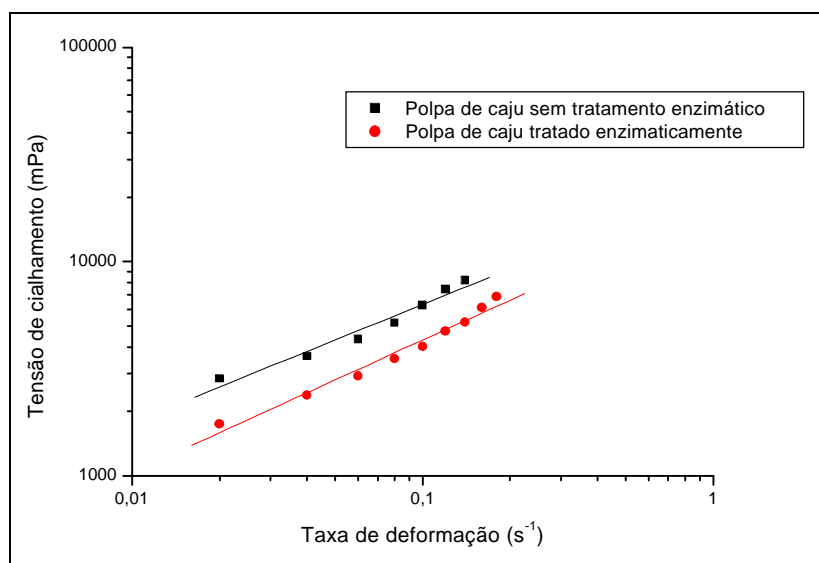


FIGURA 5.4 – Tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das polpas de caju integral sem e com tratamento enzimático.

TABELA 5.4 – Equações de regressão das amostras da figura 5.4

Amostra	Equação	R ²
Polpa sem tratamento enzimático	$Y = 4,3512 + 0,5508.X$	0,9611
Polpa com tratamento enzimático	$Y = 4,2524 + 0,6182.X$	0,9765

5.3. DESEMPENHO DOS PROCESSOS

Todos os processos discutidos neste tópico serão comparados com base em seus fluxos médios de permeados. O teste que será empregado para tal comparação será o Teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. A tabela comparativa com os dezesseis fluxos médios encontra-se nos anexos.

5.3.1. Efeito nos fluxos de permeado causado pelo uso da polpa e do suco

Os valores dos fluxos médios dos permeados dos experimentos realizados com polpa de caju foram sempre superiores aos fluxos médios dos permeados dos experimentos realizados com suco de caju, independente da polpa ou do suco ter sofrido ou não pré-tratamento enzimático. Isto pôde ser comprovado pelo teste de Tukey quando se comparou os fluxos médios dos permeados em questão. Em todas as comparações existiu uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade nas médias.

A figura 5.5 indica os resultados dos fluxos de permeado para os processos de microfiltração de polpa e de suco sem pré-tratamento enzimático operadas nas pressões transmembranares de 1,0 e 2,0 bar. O fluxo médio de permeado para o experimento com polpa foi de 231,6 L/hm² e para o suco foi de 84,0 L/hm² operando à pressão transmembranar de 1,0 bar, para a pressão transmembranar de 2,0 bar, os fluxos médios de permeado para a polpa foi 308,4 L/hm² e para o suco 97,2 L/hm².

A figura 5.6 traz o comportamento dos fluxos de permeados da polpa de caju e de suco de caju ambos pré-tratados enzimaticamente processados por microfiltração. Operando-se à pressão transmembranar de 1,0 bar o fluxo médio de permeado oriundo da polpa foi de 188,4 L/h.m² e operando o sistema com suco provocou um fluxo médio de permeado de 75,6 L/hm². Operando-se à pressão transmembranar de 2,0 bar, os fluxos médios de permeado trabalhando-se com polpa foi de 226,2 L/hm² e trabalhando-se com suco foi de 94,8 L/h.m².

A figura 5.7 apresenta o comportamento dos fluxos de permeado em ultrafiltração de polpa de caju e de suco de caju sem pré-tratamento enzimático e sob pressões transmembranares, de 1,0 e 2,0 bar. À pressão transmembranar de 1,0 bar, o fluxo médio de permeado oriundo da polpa foi 143,52 L/hm² e oriundo do suco de 27,12 L/hm², enquanto à pressão transmembranar de 2,0 bar, o fluxo médio de permeado oriundo da polpa foi 142,2 L/hm² e o fluxo médio oriundo do suco foi 24,72 L/hm².

Na figura 5.8 os fluxos de permeado possuem o mesmo comportamento das figuras anteriores. Trabalhou-se com polpa e suco tratados enzimaticamente clarificando-os em processos de ultrafiltração sob pressões transmembranares de 1,0 e 2,0 bar. À pressão transmembranar de 1,0 bar os fluxos médios de permeado obtidos para os processos com polpa foi de 86,4 L/hm² e com suco foi de 26,6 L/hm². À pressão transmembranar de 2,0 bar os fluxos médios de permeado para polpa foi de 105 L/hm² e para suco foi de 29,88 L/hm².

O maior fluxo de permeado da polpa em relação ao verificado com o permeado do suco de caju pode ser explicado por características bem particulares, presentes na polpa de caju e no suco de caju. O teor de material em suspensão na polpa em estudo foi bem superior ao do suco e o tamanho das partículas na polpa são superiores às do suco. O que a princípio poderia causar um problema se tornou um benefício. Como o fluxo do processo é tangencial, este material em suspensão e de maior tamanho acaba funcionando como um arraste para estas partículas menores e mais susceptíveis em obstruir os poros da membrana.

O mesmo não ocorre com o suco em estudo, pois além de possuir um baixo teor de sólidos, as partículas insolúveis presentes são bem menores que as da polpa. Isto favorece mais o entupimento dos poros da membrana e formação de uma camada de gel em um curto espaço de tempo.

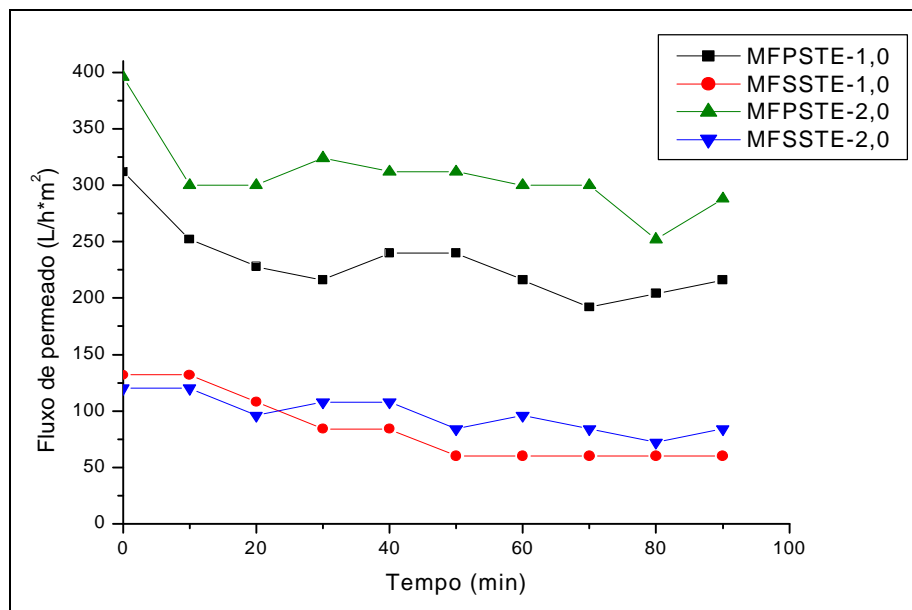


FIGURA 5.5 – Efeito do fluxo no processo de microfiltração da polpa e do suco sem tratamento enzimático a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembranar.

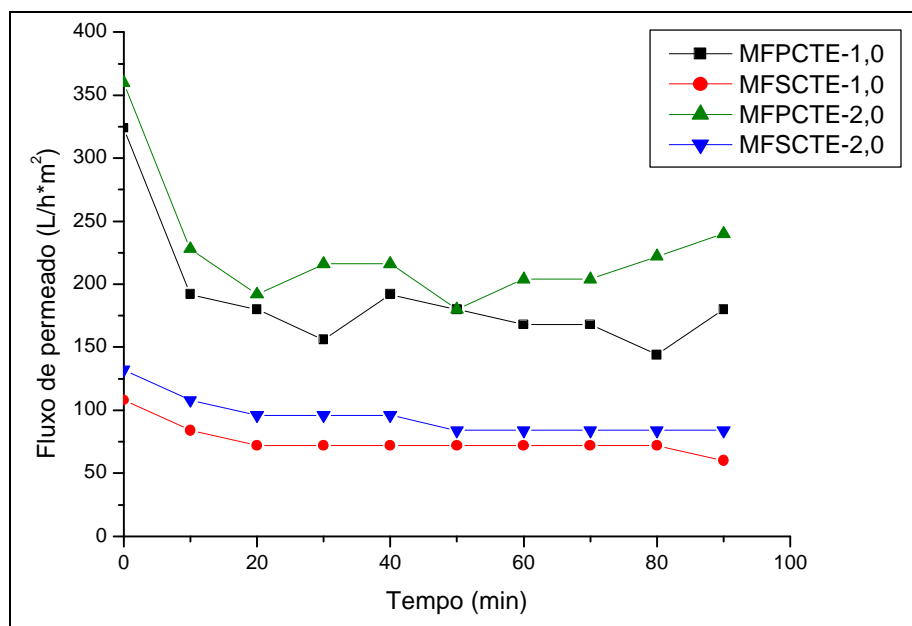


FIGURA 5.6 – Efeito do fluxo no processo de microfiltração da polpa e do suco tratado enzimaticamente a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembranar.

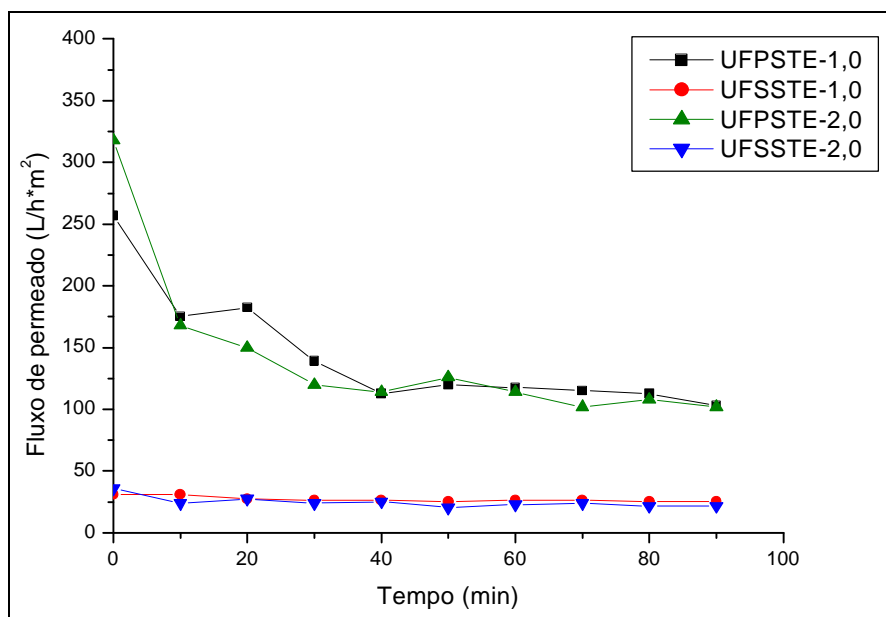


FIGURA 5.7 – Efeito do fluxo no processo de ultrafiltração da polpa e do suco sem tratamento enzimático a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembrana.

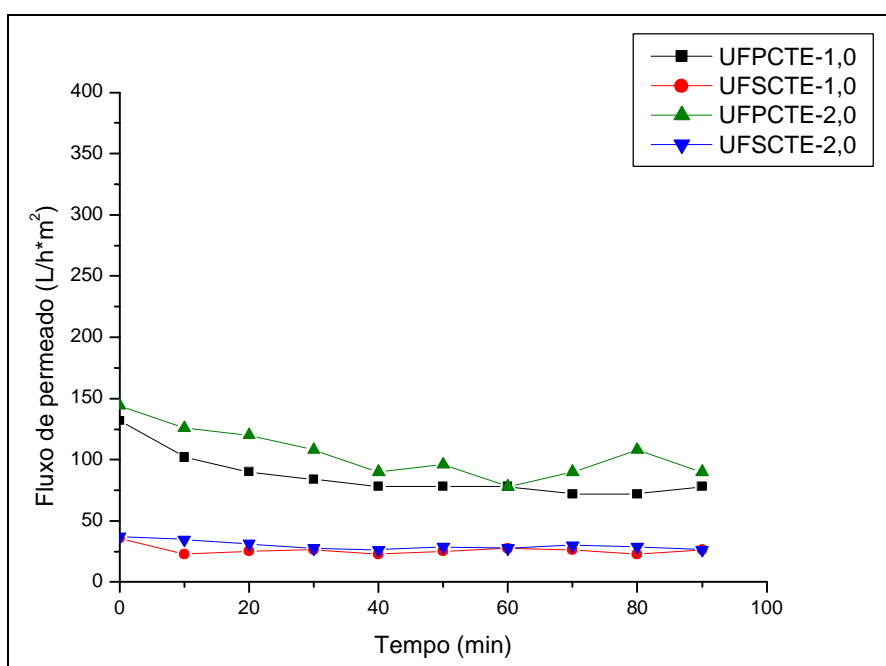


FIGURA 5.8 – Efeito do fluxo no processo de ultrafiltração da polpa e do suco tratado enzimaticamente a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembrana.

5.3.2. Efeito nos fluxos de permeado causado pelo tipo de membrana utilizada

Percebe-se nas figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, fluxos médios de permeado na microfiltração sempre maiores, em relação aos fluxos médios de permeado na ultrafiltração. Este comportamento está de acordo com o esperado teoricamente, pois o tamanho médio dos poros são maiores nas membranas de microfiltração, conseqüentemente seria esperado um maior fluxo de permeado neste tipo de processo.

Na figura 5.9 observa-se o comportamento do fluxo de permeado da polpa de caju sem pré-tratamento enzimático nos processos de microfiltração e ultrafiltração sob duas pressões transmembranares. À pressão de 1,0 bar os fluxos médios de permeado são 231,6 L/hm² e 143,5 L/hm² nos processos de microfiltração e ultrafiltração, respectivamente. Estes valores de fluxos médios no teste de Tukey apresentou uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade. À pressão de 2,0 bar a média dos fluxos de permeados na microfiltração é 308,4 L/hm² e na ultrafiltração é 142,2 L/hm². O teste de Tukey também apresentou para estes fluxos médios de permeado uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade.

A figura 5.10 mostra o perfil do fluxo de permeado da polpa de caju pré-tratada enzimaticamente utilizando-se microfiltração e ultrafiltração e operando-se a duas pressões transmembranares. À pressão de 1,0 bar o fluxo médio de permeado foi de 188,4 L/hm² na microfiltração e 86,4 L/hm² na ultrafiltração. O teste de Tukey apresentou uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade nos fluxos médios apresentados. À pressão de 2,0 bar os fluxos médios de permeado foram de 226,2 L/hm² e 105 L/hm² na microfiltração e na ultrafiltração, respectivamente. Aplicando-se o teste de Tukey a estes valores de fluxos médios, o resultado é uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade entre eles.

Na figura 5.11 é apresentado o perfil dos fluxos de permeado do suco de caju sem pré-tratamento enzimático nos processos de microfiltração e ultrafiltração, operando-se em duas pressões transmembranares. À pressão de 1,0 bar o fluxo médio de permeado na microfiltração foi de 84,0 L/hm² e o fluxo médio de permeado na ultrafiltração foi de 27,1 L/hm². Aplicando o teste de Tukey aos fluxos médios tem-se como resultado a diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade

entre eles. À pressão de 2,0 bar o fluxo médio de permeado foi de 97,2 L/hm² e 24,7 L/hm², respectivamente nos processos de microfiltração e de ultrafiltração. Novamente pelo teste de Tukey, o fluxo médio na microfiltração foi significativamente maior ao nível de 5% de probabilidade que o fluxo médio na ultrafiltração.

A figura 5.12 mostra o comportamento do fluxo do permeado de suco de caju tratado enzimaticamente nos processos de microfiltração e ultrafiltração em duas pressões transmembranares. À pressão de 1,0 bar o fluxo médio de permeado foi de 75,6 L/h.m² e 26,2 L/h.m² respectivamente, na microfiltração e na ultrafiltração. O teste de Tukey apresentou uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade entre os dois fluxos médios apresentados. À pressão de 2,0 bar, o fluxo médio foi de 94,8 L/hm² na microfiltração e 29,9 L/h.m² na ultrafiltração. Também neste caso o teste de Tukey detectou uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade entre os fluxos médios de permeado.

MATTA (1999) obteve fluxos médios de permeado maiores na microfiltração do que na ultrafiltração, quando clarificou suco de acerola. E essa tendência no comportamento foi verificada tanto para o suco de acerola sem tratamento enzimático como para o suco tratado enzimaticamente.

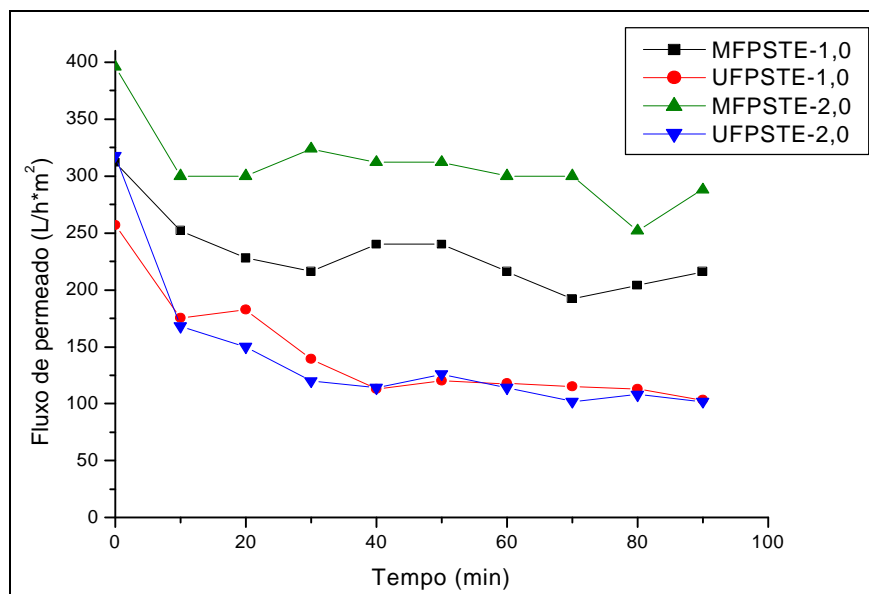


FIGURA 5.9 – Efeito do tipo da membrana utilizada no fluxo de polpa sem tratamento enzimático a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar

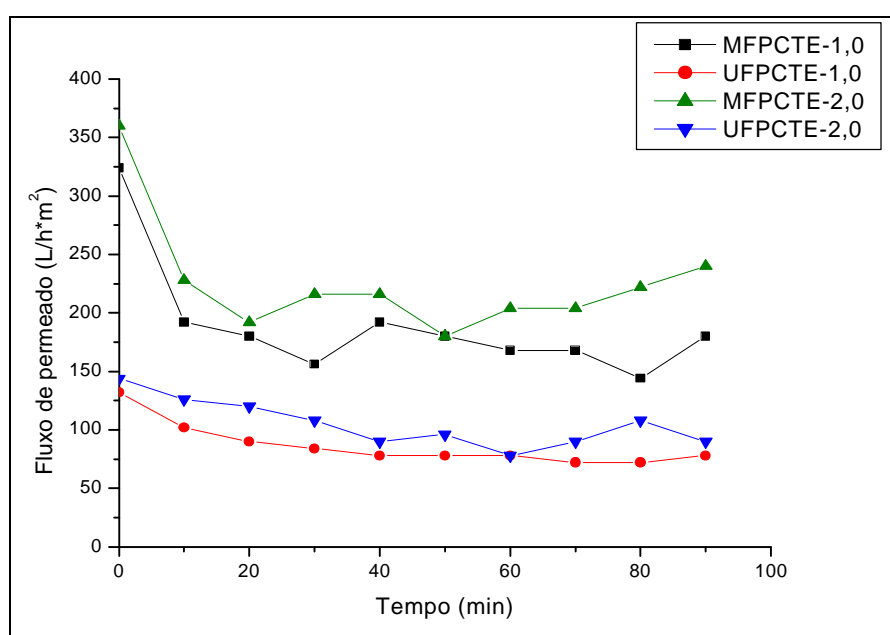


FIGURA 5.10 – Efeito do tipo da membrana utilizada no fluxo de polpa com tratamento enzimático a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar.

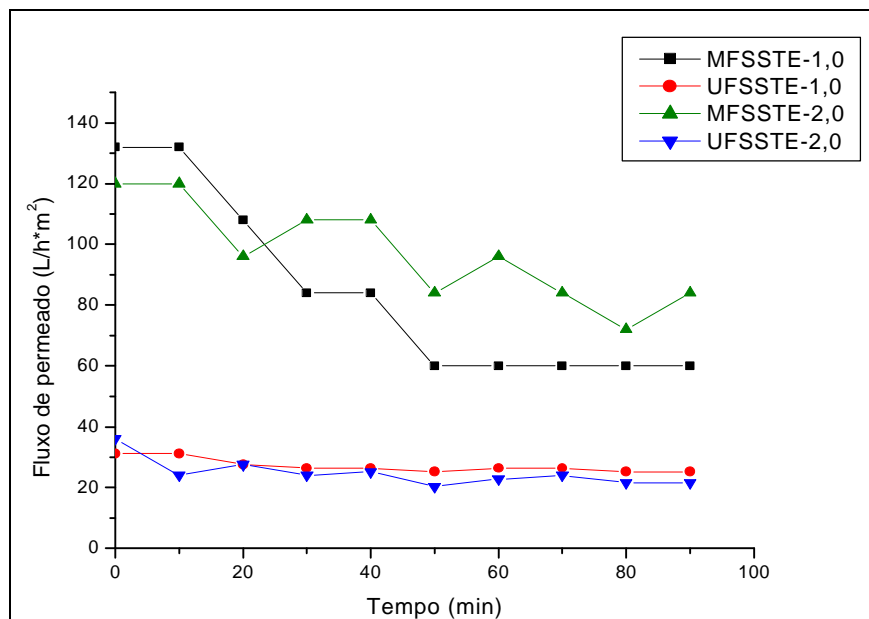


FIGURA 5.11 – Efeito do tipo da membrana utilizada no fluxo de suco sem tratamento enzimático a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar

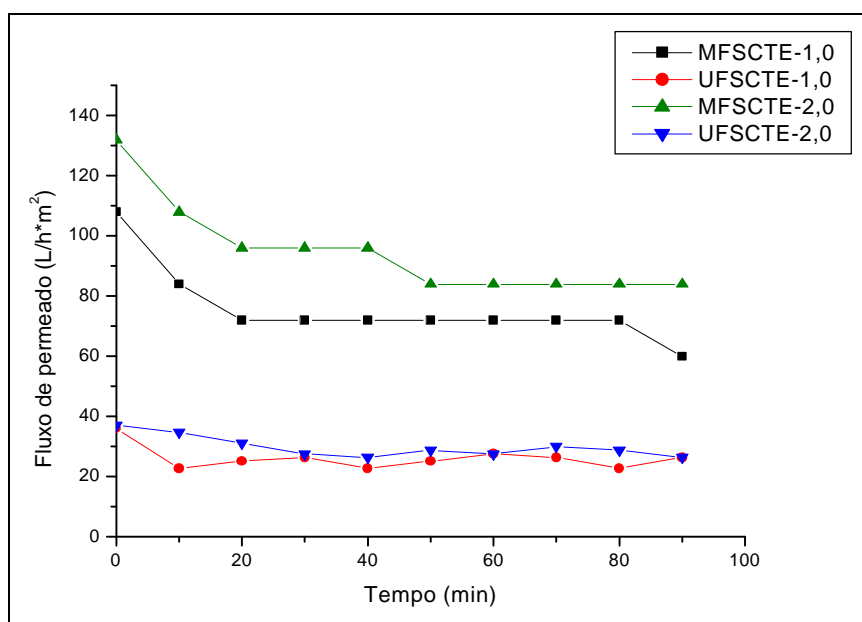


FIGURA 5.12 – Efeito do tipo da membrana utilizada no fluxo de suco com tratamento enzimático a 1,0 e a 2,0 bares de pressão transmembranar.

5.3.3. Efeito nos fluxos de permeado causado pelo tratamento enzimático

O tratamento enzimático em nenhum dos casos estudados promoveu aumento do fluxo médio de permeado. A redução da viscosidade provocada pelo

uso do preparado enzimático não apresentou influência positiva no aumento do fluxo médio tanto para a polpa quanto para o suco de caju.

A figura 5.13 mostra que na microfiltração da polpa de caju a 1,0 bar de pressão transmembranar o uso do tratamento enzimático não influenciou no aumento do fluxo médio de permeado. Isto indica que não houve diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade nos fluxos médios de permeado pelo teste de Tukey. Por outro lado na microfiltração de polpa de caju a 2,0 bar de pressão transmembranar o uso de tratamento enzimático causou um abaixamento no fluxo médio de permeado, registrando diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey. O fluxo médio do permeado da microfiltração da polpa sem tratamento enzimático foi de 308,4 L/h.m² e o fluxo médio para a microfiltração da polpa tratada enzimaticamente foi de 226,2 L/h.m².

A figura 5.14 mostra que os fluxos de permeado da polpa ultrafiltrada às pressões transmembranares de 1,0 e 2,0 bar apresentam redução de fluxo médio de permeado com o tratamento enzimático. O fluxo médio do permeado das polpas tratadas enzimaticamente foi reduzido em relação ao fluxo médio das polpas sem tratamento enzimático. Este comportamento é comprovado pelo teste de Tukey, onde os fluxos médios apresentam uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade.

O estudo do efeito causado pelo tratamento enzimático nos fluxos médios de permeado nas figuras 5.15 e 5.16 não mostrou diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey. No caso do suco de caju, o uso de tratamento enzimático não teve nenhuma influência na melhoria do fluxo médio de permeado.

Uma redução no fluxo de permeado pelo uso do tratamento enzimático foi verificado por BARROS *et al.*(2004). Em três experimentos com níveis crescentes de preparado enzimático, o fluxo foi reduzido com o aumento da concentração do preparado enzimático aplicado ao suco de acerola. A hidrólise de material presente no suco causou colmatação da membrana, daí o porquê de quanto maior a concentração do preparado enzimático, menor o fluxo obtido. Em concentrações maiores a hidrólise do material se dá em maior intensidade e com isso obtinha-se

maior quantidade de material com tamanho suficiente para obstruir os poros da membrana.

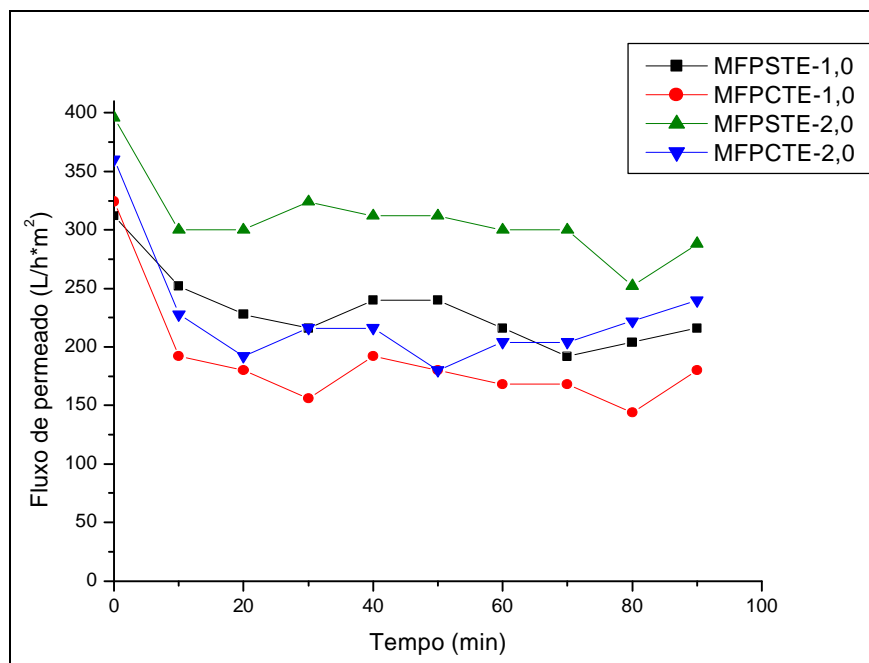


FIGURA 5.13 – Efeito do tratamento enzimático no fluxo de permeado da polpa utilizando o processo de microfiltração a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembranar.

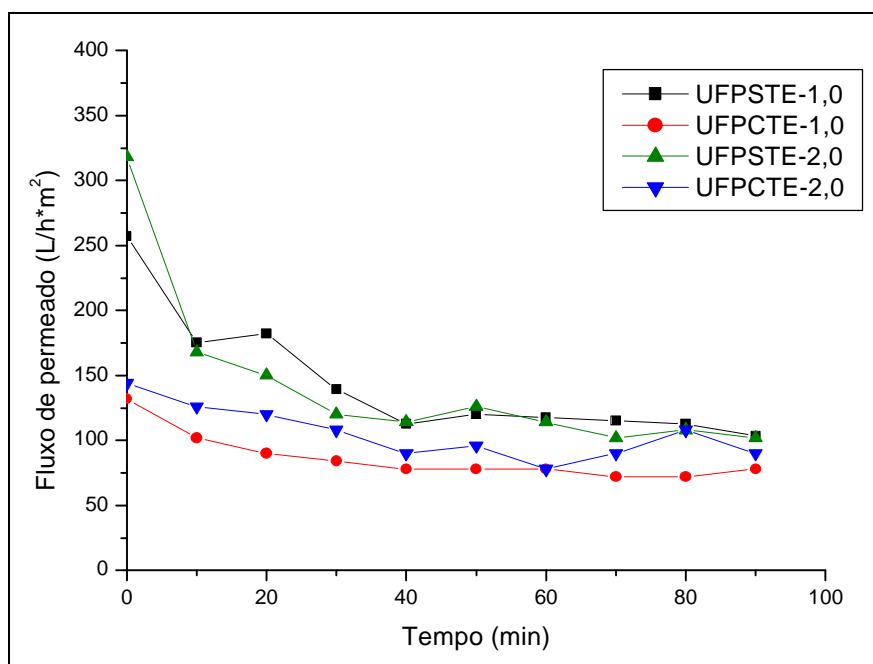


FIGURA 5.14 – Efeito do tratamento enzimático no fluxo de permeado da polpa utilizando o processo de ultrafiltração a 1,0 e 2,0 bar de pressão transmembranar

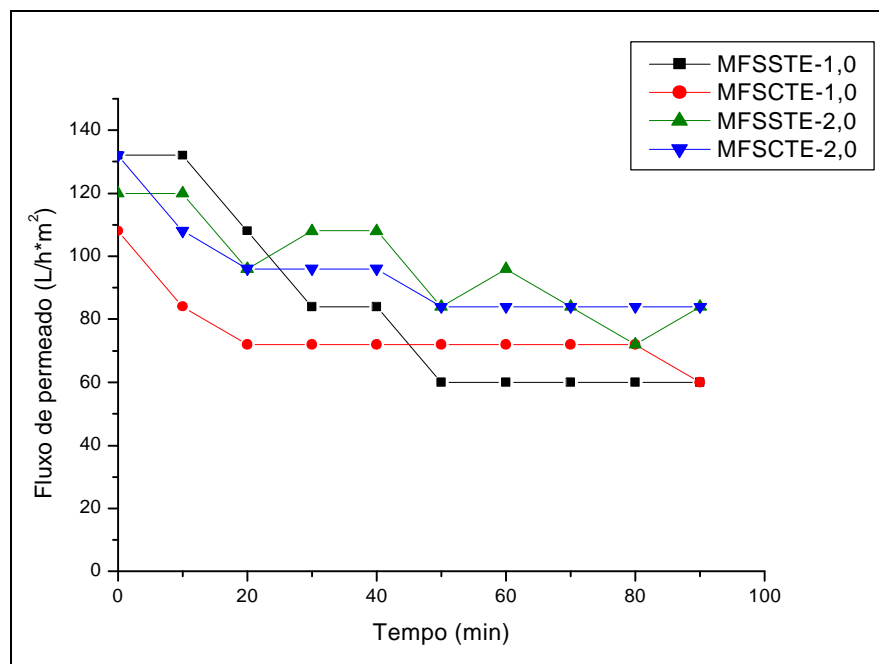


FIGURA 5.15 – Efeito do tratamento enzimático no fluxo de permeado do suco utilizando o processo de microfiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar.

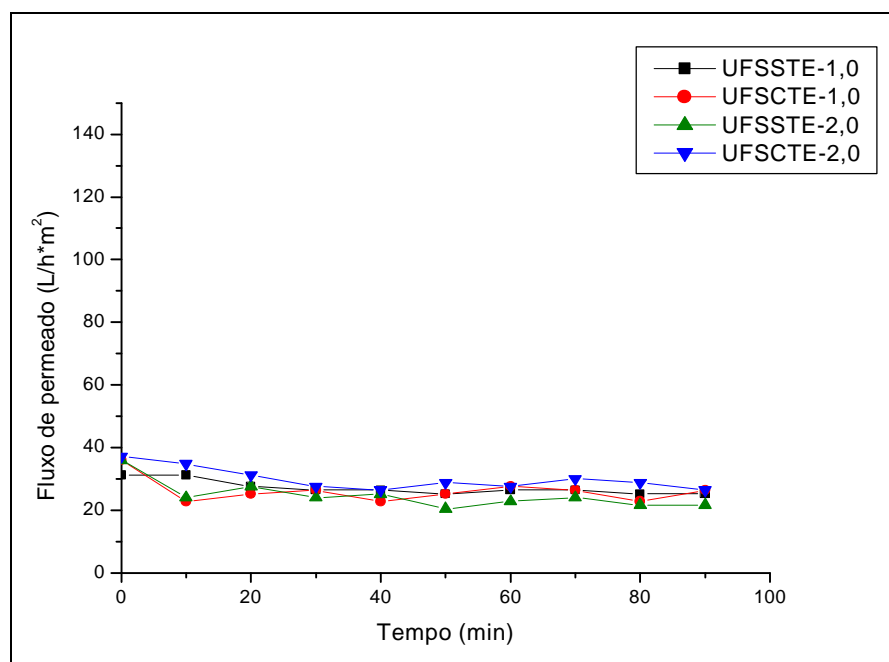


FIGURA 5.16 – Efeito do tratamento enzimático no fluxo de permeado do suco utilizando o processo de ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão transmembranar.

5.3.4. Efeito nos fluxos de permeado causado pela pressão transmembranar

Para se perceber a influência da pressão utilizada nos processos, as curvas de permeação foram agrupadas em quatro gráficos. Na figura 5.17 encontram-se as curvas de permeado oriundos de polpa de caju sem tratamento enzimático processados por ultrafiltração e microfiltração nas duas pressões estudadas. No gráfico da figura 5.18 encontram-se as curvas de permeados oriundos de polpa de caju tratado enzimaticamente processados por microfiltração e ultrafiltração nas duas pressões estudadas. Os gráficos 5.19 e 5.20 mostram o comportamento do permeado oriundo de suco de caju, processados por microfiltração e ultrafiltração, sendo que o gráfico 5.19 o suco de caju não sofreu tratamento enzimático e o gráfico 5.20 foi tratado enzimaticamente.

Em quase todos os experimentos realizados não houve aumento significativo no fluxo médio de permeado favorecido pelo aumento da pressão transmembranar. Este foi o caso, da ultrafiltração de polpa de caju sem tratamento enzimático, da microfiltração de polpa de caju tratada enzimaticamente, da ultrafiltração de polpa de caju sem tratamento enzimático e em todos os processamentos do suco de caju com ou sem pré-tratamento enzimático.

Esta observação tirada do aumento não significativo dos fluxos médios de permeados foi obtida pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância realizada nos fluxos médios das curvas de permeação. MATTA (1999) também obteve resultados semelhantes processando suco de acerola em três níveis de pressão, ou seja, a pressão não influenciou no aumento do fluxo de permeado, do que foi concluído que o responsável por isso seja a formação da camada de gel e da polarização da concentração na superfície da membrana o que tornou o fluxo praticamente independente da pressão.

O único aumento significativo no fluxo médio de permeado ocorreu na microfiltração de polpa de caju sem tratamento enzimático, enquanto o fluxo médio de permeado obtido a pressão 1,0 bar foi 231,6 L/h.m² o fluxo médio obtido a pressão de 2,0 bar foi de 308,4 L/h.m². Este resultado nos faz concluir que as pressões trabalhadas estavam abaixo do fluxo limite, pois ainda permitiu o aumento

do fluxo, resultado condizente com os relatos por HABERT *et al.* (2003), GIRARD & FUKUMOTO (2000) e MULDER (1995).

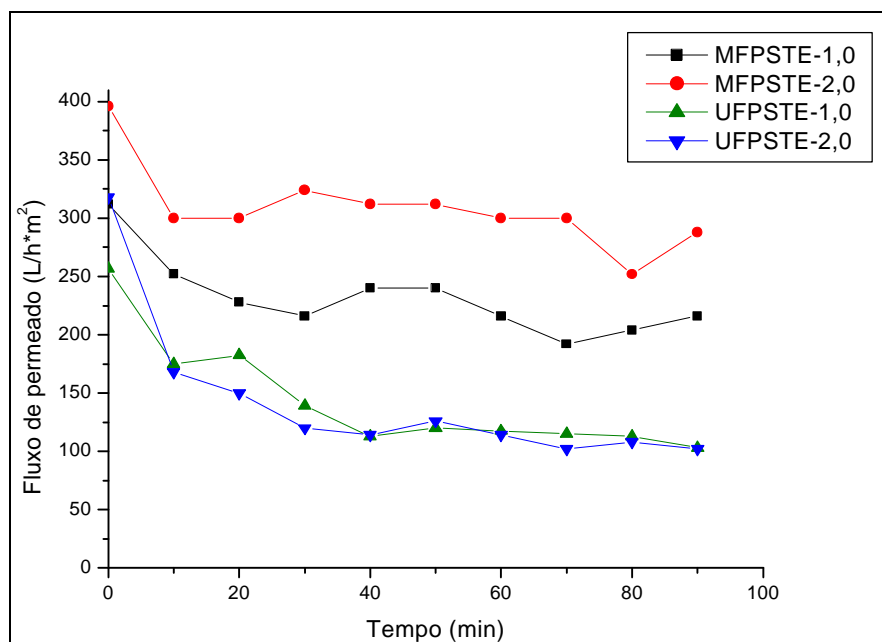


FIGURA 5.17 – Efeito da pressão transmembranar no fluxo de permeado da polpa sem tratamento enzimático utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão

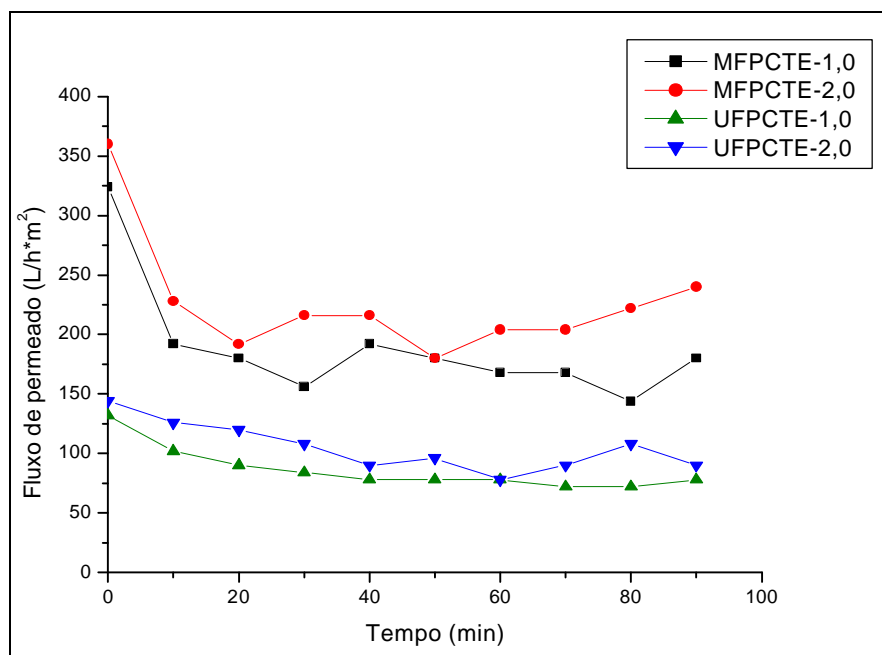


FIGURA 5.18 – Efeito da pressão transmembranar no fluxo de permeado da polpa com tratamento enzimático utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão

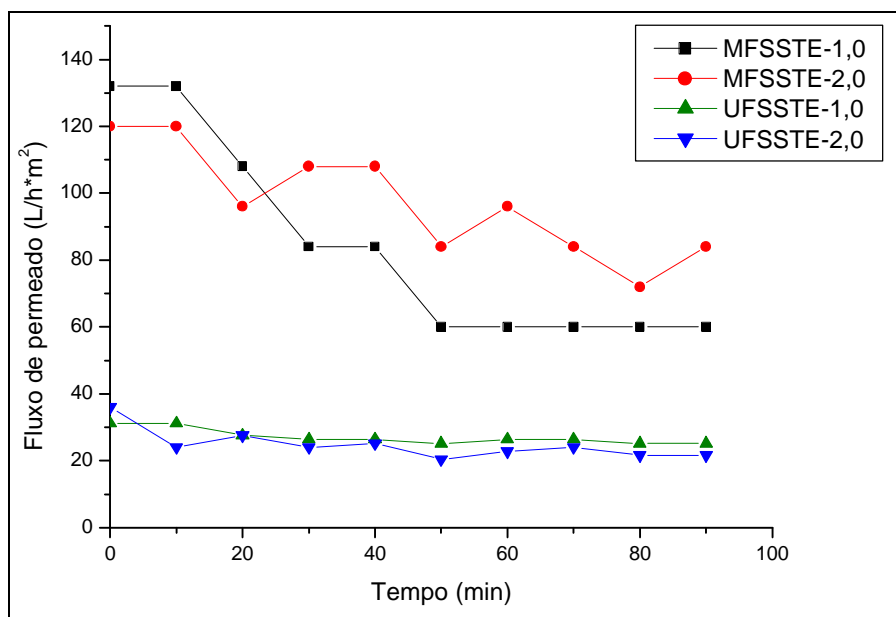


FIGURA 5.19 – Efeito da pressão transmembrana no fluxo de permeado do suco sem tratamento enzimático utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão

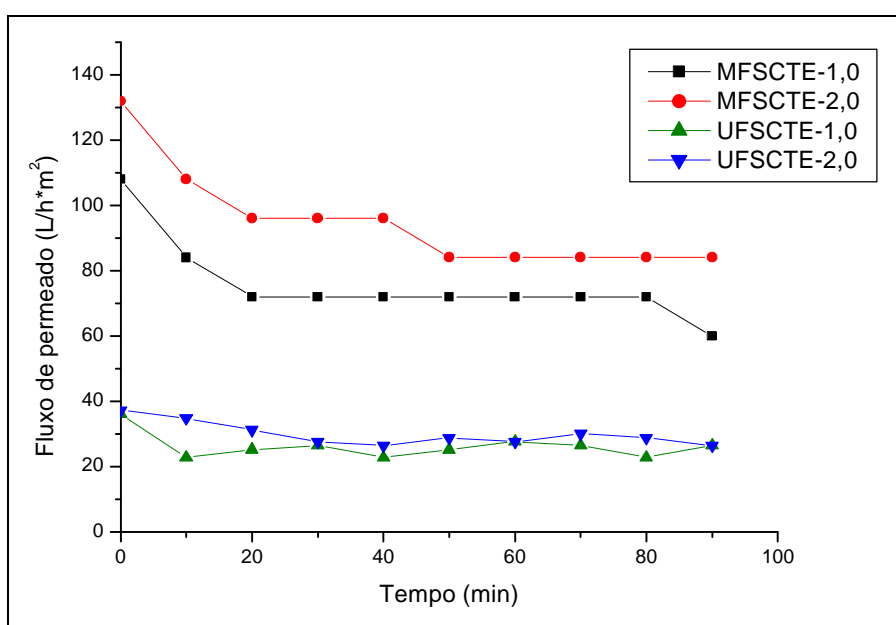


FIGURA 5.20 – Efeito da pressão transmembrana no fluxo de permeado do suco com tratamento enzimático utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração a 1,0 e a 2,0 bar de pressão

5.4. ANÁLISES DOS SUCOS CLARIFICADOS

5.4.1. ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DOS SUCOS CLARIFICADOS

Como se percebe nas tabelas 5.5 e 5.6, o tipo de matéria-prima, suco de caju ou polpa de caju, não interferiu nos valores médios de vitamina C, de taninos condensados, de turbidez, de sólidos solúveis, de acidez titulável, de açúcares redutores e de açúcares totais dos sucos clarificados obtidos, como ficou comprovado pelo teste de Tukey realizado, no qual em nenhuma das sete comparações as diferenças foram significativas entre si.

TABELA 5.5 – Teste de Tukey para vitamina C, taninos condensados e turbidez dos sucos clarificados entre os níveis da matéria-prima

Fator	Níveis	Vitamina C	Taninos condensados	Turbidez
Matéria-prima	Suco	165,98 ^a	3,85 ^a	0.67 ^a
	Polpa	160.13 ^a	3,45 ^a	0.42 ^a

Valores na vertical com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

TABELA 5.6 – Teste de Tukey para sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados entre os níveis da matéria-prima

Fator	Níveis	Sólidos solúveis	Acidez titulável	Açúcares redutores	Açúcares totais
Matéria-prima	suco	9,81 ^a	0,18 ^a	8,59 ^a	8,78 ^a
	polpa	9,84 ^a	0,20 ^a	8,58 ^a	8,86 ^a

Valores na vertical com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

Também não foi detectado pelo teste de Tukey, interferência pelo tipo de processo utilizado, ultrafiltração ou microfiltração, para os valores médios de vitamina C, taninos condensados, turbidez, sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados obtidos, em nenhuma

das sete comparações os valores variaram significativamente, como ficou evidenciado nas tabelas 5.7 e 5.8.

TABELA 5.7 – Teste de Tukey para vitamina C, taninos condensados e turbidez dos sucos clarificados entre os níveis do tipo de processo

Fator	Níveis	Vitamina C	Taninos condensados	Turbidez
Tipo de processo	UF	168,55 ^a	4,17 ^a	0.59 ^a
	MF	157,56 ^a	3,13 ^a	0.50 ^a

Valores na vertical com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

TABELA 5.8 – Teste de Tukey para sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados entre os níveis do tipo de processo

Fator	Níveis	Sólidos solúveis	Acidez titulável	Açúcares redutores	Açúcares totais
Tipo de processo	UF	9,79 ^a	0,18 ^a	8,59 ^a	8,79 ^a
	MF	9,86 ^a	0,19 ^a	8,58 ^a	8,85 ^a

Valores na vertical com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

As tabelas 5.9 e 5.10 mostram os valores médios de vitamina C, taninos condensados, turbidez, sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados obtidos. Estudou-se aqui a influência nos resultados da existência ou não do tratamento enzimático. Mais uma vez o teste de Tukey não mostrou diferença significativa entre as sete comparações realizadas.

TABELA 5.9 – Teste de Tukey para vitamina C, taninos condensados e turbidez dos sucos clarificados entre os níveis do tratamento enzimático

Fator	Níveis	Vitamina C	Taninos condensados	Turbidez
Tratamento enzimático	Sem	158,76 ^a	3,96 ^a	0.44 ^a
	Com	167,34 ^a	3,34 ^a	0.52 ^a

Valores na vertical com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

TABELA 5.10 – Teste de Tukey para sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados entre os níveis do tratamento enzimático

Fator	Níveis	Sólidos solúveis	Acidez titulável	Açúcares redutores	Açúcares totais
Tratamento enzimático	Sem	9,74 ^a	0,18 ^a	8,45 ^a	8,65 ^a
	Com	10,00 ^a	0,19 ^a	8,73 ^a	8,99 ^a

Valores na vertical com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

As tabelas 5.11 e 5.12 mostram valores médios de vitamina C, de taninos condensados, de turbidez, de sólidos solúveis, de acidez titulável, de açúcares redutores e de açúcares totais dos sucos clarificados obtidos. Procurou-se aqui buscar a influência da variação da pressão transmembranar nos valores das referidas análises citadas acima. Novamente não foi detectado pelo teste de Tukey uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade nos valores das sete análises.

TABELA 5.11 – Teste de Tukey para vitamina C, taninos condensados e turbidez dos sucos clarificados entre os níveis da pressão

Fator	Níveis	Vitamina C	Taninos condensados	Turbidez
Pressão (bar)	1,0	168,61 ^a	3,78 ^a	0.63 ^a
	2,0	157,50 ^a	3,52 ^a	0.46 ^a

Valores na vertical com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

TABELA 5.12 – Teste de Tukey para sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares redutores e açúcares totais dos sucos clarificados entre os níveis da pressão

Fator	Níveis	Sólidos solúveis	Acidez titulável	Açúcares redutores	Açúcares totais
Pressão	1,0	9,96 ^a	0,19 ^a	8,69 ^a	8,89 ^a
	2,0	9,68 ^a	0,19 ^a	8,48 ^a	8,74 ^a

Valores na vertical com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

Os resultados das análises dos sucos clarificados apresentados nas tabelas 5.5 a 5.12, quando comparados com os valores apresentados na tabela 5.1 das análises da polpa de caju integral e do suco de caju integral percebe-se redução em seus valores, algumas bem pronunciadas outras menos. Com relação à vitamina C, comparando o valor médio nos sucos clarificados com o valor médio nos sucos e nas polpas de alimentação, percebe-se uma redução de mais ou menos 5,7%. Estas perdas podem ter sido proporcionadas por oxidação da vitamina pelo contato do suco com o ar no tanque de alimentação.

ABREU *et al.* (2005) trabalhando com suco de caju conseguiram uma perda de no máximo 3,3% de vitamina C utilizando membranas e CAMPOS *et al.* (2002) também operando com suco de caju conseguiu uma perda de 22% de vitamina C utilizando membranas. SOUSA FILHO *et al.* (1991) clarificando suco por gelatina e auxiliado por enzimas obteve uma redução no valor da vitamina C no suco clarificado de 23,6% em relação ao suco original.

A turbidez e o teor de taninos condensados reduziram-se para valores bem abaixo dos valores de seus respectivos sucos e polpas de alimentação, a turbidez se reduziu em torno de 99% e o teor de tanino condensado em torno de 96%, isto tanto para o clarificado obtido a partir do suco como o obtido a partir da polpa. ABREU *et al.* (2005) conseguiram uma redução de também 96% de taninos condensados e de 99% de turbidez, com a clarificação do suco de caju por microfiltração.

Pode-se perceber que os parâmetros sólidos solúveis, acidez titulável, açúcares totais e açúcares redutores sofrem uma pequena variação quando comparados aos respectivos materiais de origem (suco e polpa), porém tais diferenças não foram significativas para alterar a qualidade do suco clarificado obtido.

5.4.2. ANÁLISE DE LUMINOSIDADE (L^*) E PARÂMETROS (a^*) E (b^*) CIELab

A tabela 5.13 apresenta o resultado da análise de cor, representado pelos três parâmetros que a caracterizam L^* (luminosidade), a^* e b^* medidos no sistema CIELab.

Tabela 5.13 – Luminosidade, a^* e b^* para a polpa de caju, para o suco de caju e para seus respectivos sucos clarificados.

Amostra	L^*	a^*	b^*
Polpa integral	42,82	-4,43	25,71
MFPSTE-1,0	69,16	-0,51	2,76
MFPSTE-2,0	68,00	-0,73	3,65
MFPCTE-1,0	68,74	-0,73	3,19
MFPCTE-2,0	72,01	-0,43	2,43
UFPSTE-1,0	72,35	-0,33	2,08
UFPSTE-2,0	70,12	-0,45	2,59
UFPCTE-1,0	73,68	-0,56	2,69
UFPCTE-2,0	74,05	-0,39	2,71
Suco integral	63,28	-0,12	3,87
MFSSTE-1,0	70,07	-0,45	3,32
MFSSTE-2,0	69,16	-0,14	2,67
MFSCTE-1,0	70,43	-0,42	2,51
MFSCTE-2,0	73,07	-0,34	2,54
UFSSTE-1,0	71,21	-0,41	2,34
UFSSTE-2,0	69,79	-0,43	2,18
UFSCTE-1,0	70,43	-0,14	1,76
UFSCTE-2,0	71,70	-0,24	2,32

Para efeito de comparação foram adicionados à tabela 5.13 os valores de L , a e b da polpa de caju integral e do suco de caju integral. Os sucos clarificados obtidos da polpa de caju tiveram um aumento de L^* (luminosidade) quando comparada ao L^* da mesma. O parâmetro a^* dos clarificados, aumentou seus valores comparado ao valor da polpa, ocasionando nos clarificados uma redução da

intensidade do verde, os valores do parâmetro b^* dos clarificados se reduziram em relação ao parâmetro b^* da polpa de caju, mas se mantiveram dentro da faixa do amarelo.

Os valores de L^* para os clarificados de suco de caju também aumentaram quando comparados ao valor de L^* do próprio suco de caju. O parâmetro a^* no suco de caju e em seus clarificados praticamente se mantiveram os mesmos, tendo variações mínimas dentro da faixa do verde. O parâmetro b^* dos clarificados também se mantiveram praticamente os mesmos em relação ao valor do parâmetro b^* do suco, ambos dentro da faixa do amarelo.

5.4.3. O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO SUCO CLARIFICADO

O tipo de comportamento fluidodinâmico do suco foi comprovado após realização da análise reológica. Todos os sucos clarificados apresentaram teor de polpa zero, independente de a sua origem ter sido dos sucos integrais sem ou com tratamento enzimático ou da polpa integral sem e com tratamento enzimático.

Os comportamentos dos gráficos de viscosidade aparente versus taxa de deformação e de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação foram muito próximos entre as amostras. Foram então escolhidas duas amostras aleatórias para serem apresentadas, uma de suco clarificado originado do suco de caju integral e outra de suco clarificado originado da polpa de caju integral.

As figuras 5.21 e 5.22 mostram respectivamente o comportamento da viscosidade aparente versus taxa de deformação e da tensão de cisalhamento versus taxa de deformação do suco clarificado. Foram utilizados dois tipos de suco: o clarificado (1) resultado da clarificação do suco de caju integral e o clarificado (2) resultado da clarificação da polpa de caju integral.

A figura 5.21 mostra valores de viscosidade aparente muito próximas ao se variar a taxa de deformação, mas isso não é conclusivo para se predizer qual tipo de comportamento dos sucos clarificados foi preciso a partir da linearização dos pontos da figura 5.22 e utilizando o modelo *Power-Law* confirma-se o valor do índice de

comportamento. Os valores encontrados foram os seguintes: para o suco clarificado (1) o índice de comportamento (n) foi de 0,9936 e para o suco clarificado (2) o seu valor foi de 0,9947, com isso percebe-se que o suco clarificado de caju se comporta como fluido newtoniano, com a viscosidade não dependendo da taxa de deformação.

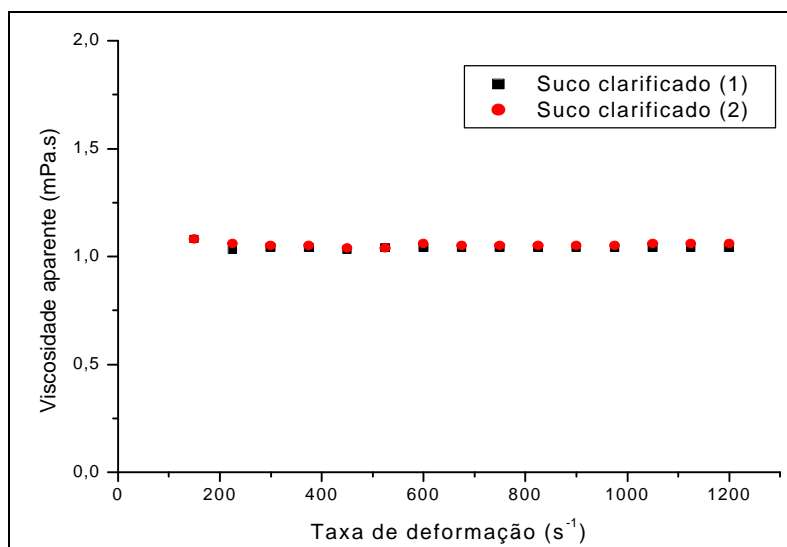


FIGURA 5.21 – Viscosidade aparente versus taxa de deformação dos sucos clarificados (1) e (2)

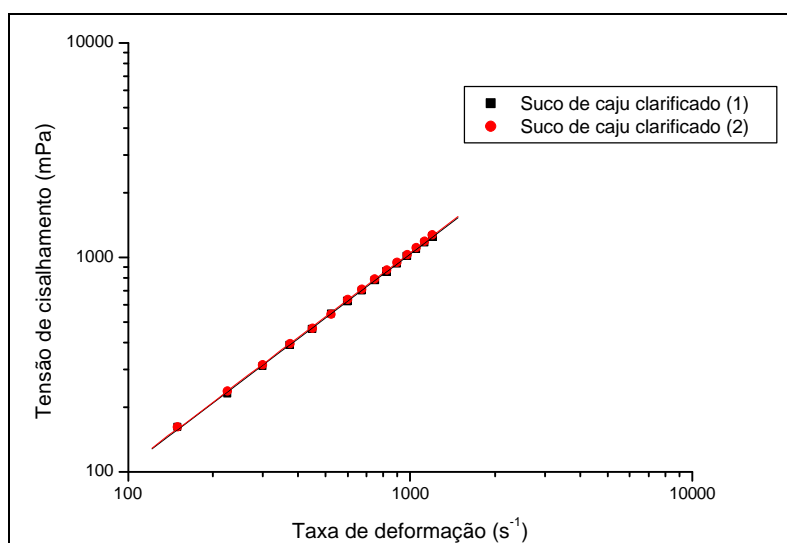


FIGURA 5.22 – Tensão de cisalhamento versus taxa de deformação dos sucos clarificados, (1) e (2)

Os sucos clarificados obtidos por MATTA (1999), DAMASCENO (2001), SÁ (2002) e RODRIGUES (2002) também tiveram o comportamento de fluido newtoniano.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

O suco clarificado obtido em todos os ensaios apresentou uma baixa turbidez, um baixo teor de taninos condensados e um teor de polpa zero, mantendo o nível de componentes solúveis, tais como: vitamina C, acidez total titulável, sólidos solúveis (°Brix), açúcares redutores e açúcares totais em valores próximos ao dos sucos e polpas originais.

Tanto a polpa de caju quanto o suco de caju, tratados ou não enzimaticamente, apresentaram em testes de viscosidade aparente, um comportamento de fluido pseudoplástico, diferentemente dos sucos clarificados obtidos, que apresentaram comportamento de fluido newtoniano.

O uso da polpa de caju sem tratamento enzimático ou tratada enzimaticamente, apresentou em todos os experimentos realizados um maior fluxo de permeado quando comparado ao suco de caju sem tratamento ou tratado enzimaticamente, independente do processo utilizado ser microfiltração ou ultrafiltração.

Os processos utilizando membrana de microfiltração apresentaram um fluxo de permeado maior em todas as condições trabalhadas, quando comparados aos fluxos de permeado dos processos que utilizaram membrana de ultrafiltração nas mesmas condições.

O efeito do tratamento enzimático nos experimentos não causou um aumento no fluxo médio de permeado, apresentando em alguns casos diminuição do mesmo. Nos processos de microfiltração da polpa de caju, sob pressão transmembrana de 1,0 bar e nos processos de microfiltração e ultrafiltração de suco de caju sob pressões transmembranares de 1,0 e 2,0 bar, o efeito do tratamento enzimático manteve o fluxo médio de permeado constante.

Nos experimentos realizados o efeito positivo no fluxo médio de permeado com o aumento da pressão transmembrana só ocorreu na microfiltração

de polpa sem tratamento enzimático, no qual o fluxo médio apresentou um aumento significativo com a elevação da pressão transmembranar de 1,0 bar para 2,0 bar; nos outros ensaios o aumento no fluxo médio de permeado não foi significativo.

O experimento que apresentou um melhor desempenho, com maior fluxo de permeado foi o que se utilizou de membrana de microfiltração com processamento da polpa de caju sem tratamento enzimático à pressão transmembranar de 2,0 bar, sendo estas as condições indicadas para se dar continuidade aos trabalhos aqui realizados, com vistas a uma ampliação de escala de produção e adequação a uma linha industrial.

Recomenda-se ainda para ampliar estes estudos, a utilização apenas das variáveis no qual se obtiveram os melhores rendimentos, com a realização de testes de aceitabilidade e de estabilidade do produto obtido, através da realização de análises sensoriais e de testes microbiológicos.

Pode-se investigar qual a real influência do teor de polpa do material a ser clarificado no desempenho do processo de clarificação, para que se tenha a otimização na clarificação.

Trabalhar com mais níveis de pressões transmembranares, para que se tenha condição de construção de uma curva Fluxo x Pressão Transmembranar, pois somente com a construção desta curva, figura 3.4, pode-se otimizar a pressão de trabalho, pois a característica desta curva seria a de apresentar uma estabilização no fluxo de permeado mesmo variando-se as pressões transmembranares após esta estabilização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. A. P. **Aspectos tecnológicos da gaseificação do vinho de caju**. 1997. 99 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia de alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1997.

ABREU, F. A. P. **Extrato de bagaço de caju rico em pigmento**. PI 0103885-0. 19 de junho de 2001.

ABREU F. A. P.; CARVAJAL, A. M. P.; DORNIER, M.; REYNES, M. Evaluation de l'interêt de la microfiltration tangentielle sur membrane pour la production de jus de pomme de cajou (*Anacardium occidentale*, L.) **Fruits**, v. 60, p. 33–40, 2005.

ÁLVAREZ, S; ÁLVAREZ, R.; RIERA; F. A.; COCA, J. Influence of depectinization on apple juice ultrafiltration, **colloids and surfaces**, v. 138, p. 376-382, 1997.

A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists) **Official methods of analysis**. 11th ed. Washington: AOAC, 1980. 1115p.

BALISCHI L.; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. M.; BARROS, S. T. D.; DAMASCENO, J. W.; MENDES, E. S. Influência do tratamento enzimático sobre as características reológicas e microscópicas da polpa de acerola. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1649 – 1658, 2002.

BARROS, S. T. D.; MENDES, E. S.; PERES, L. Influence of important parameters in acerola juice ultrafiltration. In: **Anais do II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL**, Florianópolis – SC, 1999.

BARROS, S. T. D.; MENDES, E. S.; PERES, L. Influence in the ultrafiltration of west indian cherry (*Malpighia glabra* L.) and pineapple (*Ananas comosus* (L.) Meer) juices, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 24, n. 2, p. 194 – 201, 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**, Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energia y cantidad de movimiento**, Barcelona: Editorial Reverté, S. A., 1985.

BROADHURST, R. B.; JONES, W. T. Analysis of condensed tannins using acidified vanillin. **Journal Science Food Agriculture**. v. 29, p. 788 – 794, 1978.

CAMEX – Câmara e Comércio Exterior. **Boletim Estatístico**: Programa especial de Exportações, 1º trimestre, 2004.

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

CAVALCANTE M. A., MAIA G. A., ORIA, H. F., FIGUEIREDO, R. W., GUEDES Z. B. L. Estudo do Processamento e Estabilidade da Cajuina a partir do Suco de Caju (*Anacardium occidentale* L.), **Ciência Agrônômica**, v. 17, 1986.

COMERCIO EXTERIOR – **Informe BB**, p 50 – 57, novembro 2000, Edição Especial.

DAMASCENO J. W.; **Concentração do suco de acerola por Osmose Inversa em módulo espiral** 2001, 92 f. Dissertação (mestrado em engenharia química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2001.

EMBRAPA - CNPAT. **Campanha nacional de aumento da produtividade do cajueiro e produtos derivados do cajueiro**. Fortaleza, 1992. 4 p.

FAO **FAOSTAT**: FAO Statistical Databases – agriculture. Atualizada em 27/10/2001. Disponível em: <<http://apps.fao.org>>. Acesso em: 10/05/2005.

FIEC/CIN. **Estudo estatístico**: suco de caju e LCC, Fortaleza, 2004.

GARRUTI, D. S.; PAIVA, F. F. A. **Aproveitamento industrial do caju**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 1995. 88 p.

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

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**, 13ª edição, São Paulo: Livraria Nobel S. A., 1990.

HABERT, A C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**, Escola piloto em engenharia química, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: Métodos físicos e químicos para análise de alimentos. 3ª ed. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado, 1984. 533 p.

JIRARATANANON, R. & CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of Membranes Sciences**, v. 111, p. 39 – 48, 1996.

KOHLSCMITT, S. **The integrated utilization of the Cashew Plant in Brazil – Fruit juice and its sales opportunities on the German fruit juice industry**. Universitat Bonn. Thesis. 2004.

LEITE, L. A. **A agroindústria do caju no Brasil**: Políticas públicas e transformações econômicas. Fortaleza: Embrapa/CNPAT, 1994. 195p.

LISBOA, E. F. A. **Uma abordagem multi-escala para o cálculo da permeabilidade longitudinal de meios porosos fibrosos randômicos** 2000. Dissertação (Mestrado ciências em engenharia mecânica), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.

MAIA, G.A.; HOLANDA, L.F.F.; MARTINS, C.B. Características físicas e químicas do caju. **Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 1, n. 2, p. 115-120, 1971.

MATTA, V. M. **Estudo dos processos de separação por membranas para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado**. 1999. 201 f. Tese (doutorado em tecnologia de alimentos), Faculdade de engenharia de Alimentos – FEA, UNICAMP, Campinas, 1999.

MAURO, S. Novas regras vão facilitar venda de sucos tropicais. **O povo on-line**, Fortaleza, 18 de outubro de 2004. Disponível em: <<http://www.opovo.com.br>>. Acesso em: 12 mar. 2005.

MORESI, M.; LO PRESTI S. Present and potential applications of membrane processing in the food industry. **Italian Food and Beverage Techonology**, v.36, p. 11 – 33, 2004.

MULDER M. H. V. Polarization phenomena and membrane fouling. In:____. **Membrane separations techonology**: principles and applications. Amsterdam: Elsevier, 1995. cap. 2, 45 – 84.

PAIVA, J. R.; BARROS, L. M. **Clones de cajueiro**: obtenção, características e perspectivas / - Fortaleza : Embrapa Agroindústria Tropical, 2004. 26p., documentos 82.

PARENTE, J.I.G.; OLIVEIRA, V.H. Manejo da cultura do cajueiro. In: ARAÚJO, J.P.P., SILVA, V.V. (Org.). **Cajucultura**: modernas técnicas de produção. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 1995.

PAULA B.; MORAES I. V. M.; CASTILHO, C. C., GOMES, F. S., MATTA, V. M., LOURDES, M. C. C. Melhoria na eficiência da clarificação de suco de maracujá pela combinação dos processos de microfiltração e enzimático. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 2, p. 311–324, 2004.

PELEGRINE, D. H.; VIDAL; J. R. M. B., GASPARETTO, A.; Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola) **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Vol. 20, n. 1, 2000.

PIMENTEL, C. R. M. **Castanha de caju**: produção e consumo internacional. Fortaleza. Embrapa/CNPCa. 18p. , 1997.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. Westwood: Noyes Publications. 1990, p 604.

PRATO, A. M.; MENDES, E. S.; BARROS, S. T. D. ANDRADE, C. M. G.; Mecanismo de *fouling* no processo de clarificação por ultrafiltração da polpa de acerola tratada enzimaticamente In: **Anais do 4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas**, Florianópolis – SC, 2003.

REED, B. J.; HENDRIX JUNIOR, C. M.; HENDRIX, D. L. **Quality control for citrus processing plants**. Florida. Intercit. v. 1, 1986.

RODRIGUES, R. B. **Aplicação dos processo de separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu camu (*Myrciaria dúbia*)**. 2002, 151 f. Tese (Doutorado em tecnologia de alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos – FEA, UNICAMP, Campinas, 2002.

RODRIGUES, S. L. C.; MOREIRA, R. L. S.; CARDOSO, M. H., MERÇON, F. Avaliação de parâmetros de ultrafiltração de suco de banana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 98 – 101, 2003.

SÁ, I. S.; CABRAL, L. M. C. e MATTA, V. M.; Concentração de suco de abacaxi através dos processos como membranas; **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, p. 53-62, 2003.

SILVA NETO, R. M. **Cajuína**: como produzir com qualidade, Teresina: SEBRAE, 2003.

SOARES, J. B. **O caju**: aspectos tecnológicos Fortaleza, Banco do Nordeste, 256p, 1986.

SOUZA FILHO, M. S. M., MAIA, G. A., HOLANDA, L. F. F., ORIÁ, H. F., OLIVEIRA, G. S. F., FIGUEIREDO, R. W. Clarificação enzimática do suco do caju, **Pesquisa Agropecuária Brasileira** v. 26, n. 10, p. 1647-1653, 1991.

VAILLANT, F.; MILLA, A.; DORNIER, M.; DECLoux, M.; REYNES, M. Strategy for economical optimization of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. **Journal of Food Engineering** v. 48. p. 83 – 90, 2001.

VENTURINI, W. G. F. **Microfiltração tangencial de suco de laranja**. Relatório de pesquisa de Pós-doutorado. Universidade de Montpellier II / École National Supérieure des Industries Agroalimentaires - ENSIA. 99 p. Montpellier, 1999.

WALTON, M. F.; HASKINS, F. A., GORZ, H. J. False positive results in the vanillin–HCl assay of tannins in sorghum forage. **Crop Science**, v. 23, n. 2, p. 197 – 200, 1983.

ANEXOS

ANEXO A – Descrição do teste de Tukey

O teste de Tukey, baseado na amplitude total estudentizada (*studentized range*, em inglês) pode ser utilizado para comparar todo e qualquer contraste entre duas médias de tratamentos. O teste é exato e de uso muito simples quando o número de repetições é o mesmo para todos os tratamentos, o que admitiremos de início.

Começamos por calcular o valor $\Delta = q \cdot s / \sqrt{r}$, onde q é o valor da amplitude total estudentizada ao nível de 5% ou de 1% de probabilidade; e r é o número de repetições, suposto o mesmo para todos os tratamentos.

Então todo contraste entre duas médias, isto é, do tipo

$$Y = m_1 - m_2,$$

Caso Y exceda o valor Δ , então será significativo ao nível de probabilidade escolhido, 5% ou 1%.

Vejamos um exemplo onde se tem 4 tratamentos, 6 repetições de cada tratamento, isso fornecesse 3 (nº de tratamentos – 1 = GL_t) graus de liberdade para os tratamentos e 20 graus de liberdade para os resíduos ou erros [(nº de tratamentos x repetições – 1) – GL_t]. Esses dados nos fornecem $r = 6$, $s = 1,20$ e através de tabelas (números de tratamentos versus número de graus de liberdade do resíduo) ao nível de probabilidade escolhido, 5% ou 1%, encontra-se o valor de q . No exemplo o valor de $q = 3,96$ ao nível de 5% de probabilidade.

$$\Delta = 3,96 \cdot \frac{1,20}{\sqrt{6}} = 1,94$$

Se três das médias do exemplo forem $m_1 = 26,5$, $m_2 = 25,6$ e $m_3 = 22,8$

$Y_{1-2} = 26,5 - 25,6 = 0,9$ (não significativo ao nível de 5% de probabilidade, $0,9 < 1,94$)

$Y_{1-3} = 26,5 - 22,8 = 3,7$ (significativo ao nível de 5% de probabilidade ($3,7 > 1,94$)).

$Y_{2-3} = 25,6 - 22,8 = 2,8$ (significativo ao nível de 5% de probabilidade ($3,7 > 1,94$)).

Fonte: GOMES, F. P. Os testes ou provas de significância. In:_____. **Curso de estatística experimental**, 13. ed. São Paulo: Nobel, 1990. cap. 3, p. 18 – 41.

ANEXO B – Teste de Tukey dos fluxos médios de permeado dos experimentos realizados

Tabela com o teste de Tukey dos fluxos médios de permeado dos experimentos realizados

Tratamento	Média
S, STE, MF, 1 bar	84 e
S, STE, UF, 1 bar	27.12 f, g
S, STE, MF, 2 bar	97.2 d, e
S, STE, UF, 2 bar	24.72 g
S, CTE, MF, 1 bar	75.6 e, f
S, CTE, UF, 1 bar	26.16 g
S, CTE, MF, 2 bar	94.8 d, e
S, CTE, UF, 2 bar	29.88 f, g
P, STE, MF, 1 bar	231.6 b
P, STE, UF, 1 bar	143.52 c, d
P, STE, MF, 2 bar	308.4 a
P, STE, UF, 2 bar	142.2 c, d
P, CTE, MF, 1 bar	188.4 b, c
P, CTE, UF, 1 bar	86.4 e
P, CTE, MF, 2 bar	226.2 b
P, CTE, UF, 2 bar	105 d, e

Valores na vertical com letras iguais não são significativas ao nível de 5% de probabilidade.

Legenda:

S – suco

P – polpa

STE – sem tratamento enzimático

CTE – com tratamento enzimático

MF – microfiltração

UF – ultrafiltração

1 bar – pressão de 1,0 bar

2 bar – pressão de 2,0 bar