

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

*Clarification of Brazilian cherry (*Eugenia uniflora* L.) juice and carotenoids concentration by microfiltration and ultrafiltration*

Autores | Authors

✉ Ricardo Schmitz ONGARATTO

Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP)
Departamento de Engenharia de Alimentos
(DEA)
Rua Monteiro Lobato, 80
Cidade Universitária (Barão Geraldo)
CEP: 13083-862
Campinas/SP - Brasil
e-mail: schmitz@fea.unicamp.br

Luiz Antonio VIOTTO

Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP)
Departamento de Engenharia de Alimentos
(DEA)
Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI)
e-mail: viotto@fea.unicamp.br

Resumo

O objetivo deste trabalho foi clarificar o suco de pitanga utilizando membranas poliméricas e avaliar a influência do tratamento enzimático no fluxo de permeado e nas características da alimentação, permeado e retentado. Foram utilizadas membranas de polifluoreto de vinilideno 200 kDa (PVDF200), polietersulfona 150 kDa (PES150) e celulose 30 kDa (CEL30). Todos os experimentos foram realizados a 35 °C, 2 bar e 500 rpm até fator de concentração 2. Para cada membrana foram realizados experimentos sem e com tratamento enzimático utilizando uma protease. Os fluxos médios obtidos para as membranas PVDF200, PES150 e CEL30 foram 11,5, 10,0 e 9,0 kg.m⁻².h⁻¹, para polpa sem tratamento e 12,4, 13,5 e 14,6 kg.m⁻².h⁻¹, para a polpa tratada, respectivamente. A avaliação reológica das frações demonstraram que o retentado tem comportamento pseudoplástico, com a viscosidade aparente entre 20 e 9 cP para taxas de deformações de 23 a 82 s⁻¹, respectivamente, e o permeado apresentou comportamento Newtoniano para taxas inferiores a 41 s⁻¹ e viscosidade dinâmica de 1,0 cP. Quanto às composições, no geral, os retentados apresentaram teores mais elevados de °Brix, sólidos totais, cinzas, acidez titulável, ácido ascórbico e taninos em relação aos permeados, porém, para todos os experimentos houve 100% de retenção dos carotenoides. A aplicação de tratamento enzimático melhorou o fluxo de permeado, aumentando o desempenho do processo, porém, ocasionou perdas sensoriais nos produtos obtidos.

Palavras-chave: Membranas; Fluxo de permeado; Pitanga; Carotenoides.

Summary

The aim of this work was to clarify Brazilian cherry juice using three polymeric membranes as well as evaluating the enzymatic treatment influence in the permeate flux and in characteristics of feed, permeate and retentate fractions. It was used polyvinylidene fluoride 200 kDa (PVDF200), polyethersulfone 150 kDa (PES150) and cellulose 30 kDa (CEL30) membranes. All experiments were carried out at 35 °C, 2 bar and 500 rpm, until concentration factor 2. For each membrane, experiments were done with and without enzymatic treatment using a protease. The average flux obtained for PVDF200, PES150 and CEL30 was 11.5, 10.0 and 9.0 kg.m⁻².h⁻¹ for juice without enzymatic treatment and 12.4, 13.5 and 14.6 kg.m⁻².h⁻¹ for juice enzymatically treated, respectively. The rheological evaluation showed that retentate has pseudoplastic behavior with apparent viscosity from 20 to 9 cP for deformation rate from 23 to 82 s⁻¹, respectively, and permeate showed Newtonian behavior for deformation rates lower than 41 s⁻¹ and apparent viscosity was 1 cP. Retentates, in general, showed higher contents for °Brix, total solids, ash, titrable acidity, ascorbic acid and tannins in relation to permeates, and it was observed 100% carotenoids retention for all experiments, though. The enzymatic treatment application increased the permeate flux, improving process performance, but sensory loss was observed in final products.

Key words: Membranes; Permeate flux; Brazilian cherry; Carotenoids.

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

ONGARATTO, R. S. e VIOTTO, L. A.

1 Introdução

A pitanga (*Eugenia uniflora* L.), também conhecida como “*Surinam cherry*” ou “*Brazilian cherry*”, é um fruto tropical pertencente à família das Mirtáceas. É nativa do Brasil, especificamente das regiões Sul e Sudeste, e tem se adaptado favoravelmente às condições climáticas e edáficas do Nordeste brasileiro (BEZERRA et al., 2000; GOMES, 1975). Segundo Guimarães et al. (1983) 69% do fruto é constituído de polpa e 31% de sementes. Dentre os frutos existentes na natureza, a pitanga está entre os que possuem maior teor de carotenoides (225,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), sendo que o licopeno representa 32% desse total, e um valor significativo de vitamina A (991 ER.100 g^{-1}) (CAVALCANTE, 1991).

Apesar de os carotenoides não serem nutricionalmente essenciais, eles têm grande importância na dieta humana. Diversos estudos epidemiológicos têm demonstrado efeitos significativos relacionando a ingestão de carotenoides com a diminuição de doenças degenerativas, incluindo diversos tipos de cânceres e problemas cardiovasculares (RAO e RAO, 2007; THANE e REDDY, 1997). Embora seja utilizado como corante natural em alimentos, apenas nos últimos anos o licopeno tem sido alvo de diversos estudos associando sua ingestão à redução de doenças crônicas. Devido à sua atividade antioxidante, o licopeno é um candidato promissor como componente alimentar que pode reduzir o risco de câncer e problemas coronários em humanos (BRAMLEY, 2000; RAO e RAO, 2007; STAHL e SIES, 1996).

Uma grande variedade de novos produtos, baseados em sucos de frutas clarificados, tais como bebidas suaves, coquetéis de frutas, águas naturalmente aromatizadas, bebidas alcoólicas, chás gelados com suco clarificado, entre outros, tem surgido no mercado. Para esses produtos, transparência e homogeneidade são duas características essenciais, as quais podem ser apenas obtidas a partir da completa remoção dos sólidos suspensos (VAILLANT et al., 2001). Atualmente, processos com membranas estão presentes em diversos setores produtivos, visto que o processo de separação não envolve grandes variações de temperatura e trocas de fases ou o uso de agentes químicos. A introdução dessa tecnologia no processamento de sucos representa uma das respostas tecnológicas ao problema da produção de sucos com elevada qualidade sensorial e nutricional (CASSANO et al., 2007).

Existem três fatores que estão diretamente relacionados ao fluxo de permeado: polarização da concentração, camada polarizada e incrustação. A polarização da concentração é caracterizada por um perfil de concentração dos solutos que se forma sobre a superfície da membrana, enquanto que a camada polarizada ocorre quando a concentração de solutos na interface

aumenta a ponto de depositar uma camada na superfície da membrana (CHERYAN, 1998). A incrustação, por sua vez, é decorrente da adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão (HABERT et al., 2006).

O desempenho ou eficiência de uma membrana é determinado por dois parâmetros: o fluxo através da membrana (Equação 1) e a sua capacidade de retenção a um ou mais componentes (Equação 2):

$$J = \frac{m_p}{A_p \cdot t} \quad (1)$$

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_R}\right) * 100 \quad (2)$$

onde, m_p é a massa de permeado obtido no tempo t , A_p é a área de permeação e C_p e C_R são a concentração de soluto no permeado e no retentado, respectivamente (CHERYAN, 1998). A escolha do diâmetro do poro é importante com relação ao fluxo e à qualidade do suco, relacionada à retenção de componentes. Em geral, o aumento do poro implica em menor resistência ao fluxo, porém, nem sempre as membranas de maior diâmetro de poro resultam em maior fluxo, pois estão mais susceptíveis à incrustação (FUKUMOTO et al., 1998).

Muitas frutas brasileiras têm grande potencial de mercado, tornando-se interessante o estudo de processos que lhes agreguem valor e/ou que permitam sua aplicação em novos produtos. Tradicionalmente, sucos tais como de laranja, maçã, uva, abacaxi e tomate estão bem estabelecidos em países desenvolvidos. Porém sucos com baixa escala de produção, especialmente os sucos tropicais, estão atraindo a atenção devido as suas características nutricionais e funcionais. Apesar dos estudos já existentes, ainda há uma deficiência de dados referentes ao processamento de frutas tropicais, entre elas a pitanga. Até então não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que reporte a aplicação de protease a processos de clarificação de sucos utilizando membranas. A maior parte dos trabalhos existentes faz uso de enzimas que atuam, principalmente, sobre a pectina e/ou celulose.

Com base nessas informações, a proposta deste trabalho foi avaliar a influência do tratamento enzimático com uma protease, material e diâmetro de poros das membranas nos processos de micro e ultrafiltração do suco de pitanga. Além disso, foi avaliado o efeito desses parâmetros na retenção de carotenoides, a fim de obter retentado que possa ser utilizado como matéria-prima no desenvolvimento de alimentos funcionais, além da produção de suco clarificado (permeado).

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

ONGARATTO, R. S. e VIOTTO, L. A.

2 Material e métodos

2.1 Preparação das amostras

Foi utilizada polpa de pitanga congelada (marca De Marchi) pertencente ao mesmo lote. Primeiramente, a polpa foi descongelada e diluída na proporção de uma parte de polpa para duas partes de água, em peso, conforme sugestão do fabricante para obtenção do suco ideal para consumo. Para o procedimento de hidrólise enzimática o pH do suco foi ajustado até pH 5 com solução de hidróxido de sódio 20%. O suco foi então colocado em erlenmeyers de 250 mL, que, após fechados, foram aquecidos em banho termostático até 60 °C (temperatura de hidrólise recomendada pelo fabricante da enzima). Atingida essa temperatura, a protease (Brazin 400, Prozyn, São Paulo) foi adicionada ao suco na concentração de 3,13% em relação ao seu teor de proteína. As amostras foram mantidas em *shaker* (Tecnal, Piracicaba, SP) a 60 °C e agitação de 150 rpm durante 120 min. Em seguida, realizou-se a inativação enzimática em banho termostático a 90 °C por 30 min.

2.2 Determinações físico-químicas

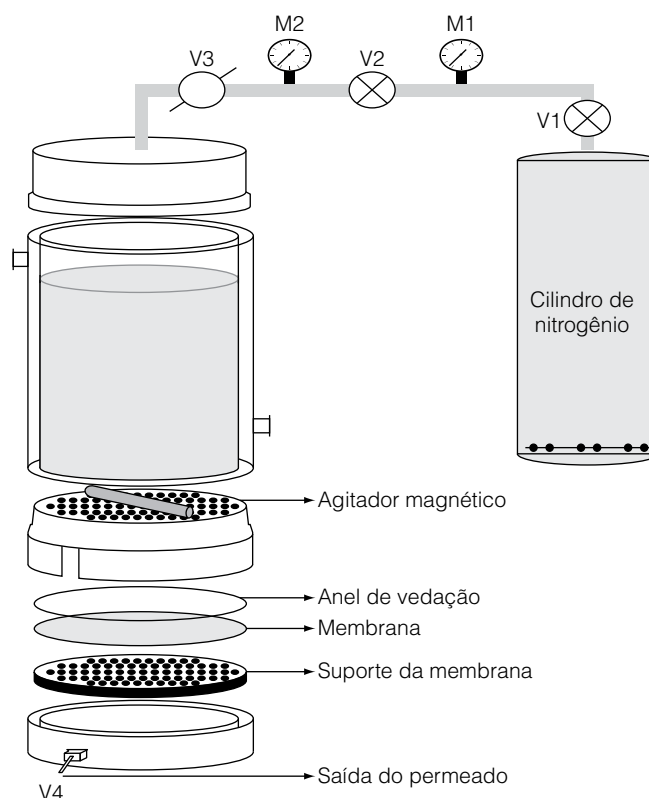
Medidas de pH, sólidos solúveis e totais, cinzas, acidez titulável, taninos, carotenoides totais, ácido ascórbico, cor e viscosidade foram feitas para amostras da alimentação, retentado e permeado de todas as corridas. Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente para verificar se houve diferença significativa utilizando o teste de Tukey com nível de confiança de 95%.

O pH foi medido em potenciômetro (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suíça), segundo método nº 981-12 da AOAC (1995); sólidos solúveis: a partir de leitura direta em refratômetro (PZO, Varsóvia, Polônia), com correção do °Brix em função da temperatura e da acidez da amostra, segundo método nº 932.12 da AOAC (1995); sólidos totais: por meio de secagem em estufa, segundo método nº 920.151 da AOAC (1995); cinzas: segundo método gravimétrico nº 940.26 da AOAC (1995); acidez titulável: a partir de titulação com NaOH, segundo método nº 942.15 da AOAC (1995) até o ponto de viragem em pH 8,1; taninos: segundo método nº 952.03 da AOAC (1995); carotenoides totais (expressos em licopeno) foram determinados por meio de quantificação por espectrofotometria de absorção no ultravioleta visível, utilizando espectrofotômetro Beckman DU-70 (Beckman, Loveland, USA), segundo método descrito por Rodriguez-Amaya (1999); ácido ascórbico (vitamina C) foi determinado por titulação com solução 2,6-diclorofenolindofenol, segundo método nº 43.065 da AOAC (1984) modificado por Benassi (1990), que substitui o solvente extrator ácido metafosfórico por ácido oxálico; cor: pelo sistema Hunter, leitura em colorímetro ColorQuest II (Hunterlab, Reston, EUA),

utilizando os parâmetros L^* (luminosidade), que varia de 0 (escuro) a 100 (claro), c^* (saturação) e h^* (ângulo de tonalidade); viscosidade: através de leitura a 30 °C na faixa de 40 a 140 rpm em viscosímetro (Brookfield, Middleboro, EUA), modelo LVF, spindle 00 e adaptador UL para as amostras de permeado e spindle 18 para as amostras de alimentação e retentado.

2.3 Procedimento experimental na unidade de filtração

As corridas foram realizadas em uma célula de laboratório construída em aço inox AISI 304 sob medida, constituída de um cilindro de diâmetros externo de 128 mm e interno de 110 mm e comprimento de 260 mm, encamisado, capacidade de 800 mL e que opera até 40 bar, conforme a Figura 1. Na parte inferior deste cilindro há uma saída de permeado e uma base sobre a qual são montados dois suportes, um que serve de apoio ao disco de membrana e outro sobre o qual é colocado o agitador magnético, que promove o efeito da velocidade tangencial. Na parte superior, existe a entrada de gás



- V1 - válvula abre/fecha do cilindro de nitrogênio
- M1 - manômetro 1: fornece a leitura da pressão interna do cilindro de nitrogênio quando V1 está aberta
- V2 - válvula de regulação: regula pressão no interior da célula
- M2 - manômetro 2: fornece a leitura da pressão no interior da célula
- V3 - válvula de 3 vias (escape)
- V4 - válvula de saída de permeado

Figura 1. Esquema da célula de filtração utilizada nos experimentos.

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

ONGARATTO, R. S. e VIOTTO, L. A.

nitrogênio que é utilizado para criar a pressão no interior da célula gerando a força motriz do processo. Além disso, anéis de vedação (padrão sanitário) impedem o vazamento entre as partes e a temperatura é controlada por meio da circulação de água na camisa do equipamento, através de um banho termostático modelo NT281 (Nova Técnica, Piracicaba, Brasil).

Foram utilizadas duas membranas de microfiltração (polietersulfona de 150 kDa - PES150 - e polifluoreto de vinilideno de 200 kDa - PVDF200) e uma de ultrafiltração (celulose de 30 kDa - CEL30), sendo que para cada uma delas foram realizados experimentos com e sem tratamento enzimático. Utilizou-se massa inicial de alimentação (polpa de pitanga diluída com ou sem tratamento enzimático) de 500 g. A rotação do agitador magnético foi ajustada para 500 rpm e a temperatura do banho a 35 °C. Logo após a temperatura da alimentação alcançar o valor determinado do processo, foi realizado o ajuste da pressão a 2 bar. A válvula de saída de permeado foi então aberta e a cada intervalo de tempo foi registrada a massa de permeado, coletado em béquer previamente tarado em balança semianalítica até fator de concentração (FC) 2 para construção da curva do fluxo de permeado.

2.4 Análises das resistências

A queda do fluxo de permeado foi analisada a partir do modelo de resistências em série (JIRARATANANON e CHANACHAI, 1996; BRUIJN et al., 2002). A resistência total (R_T) foi calculada a partir do fluxo pontual (J) obtido no final do experimento, conforme segue:

$$R_T = \frac{P_T}{\mu \cdot J} \quad (3)$$

onde, μ é a viscosidade (Pa.s) do permeado na temperatura do experimento e P_T é a pressão transmembrana (kPa).

A resistência da membrana limpa foi calculada a partir da Equação 4, medindo-se o fluxo do solvente puro (água) (J_w) nas condições do experimento (35 °C e 2 bar), utilizando-se uma membrana nova, limpa e previamente imersa em água por 24 h:

$$R_M = \frac{P_T}{\mu_w \cdot J_w} \quad (4)$$

onde, μ_w é a viscosidade (Pa.s) da água a 35 °C.

A resistência devido à incrustação (R_F) foi determinada pela Equação 5, utilizando-se o fluxo de água filtrada que passa pela membrana após o processamento e retirada da camada polarizada por meio de enxágue com água (J_w'), seguido da remoção da camada polarizada:

$$R_F = \frac{P_T}{\mu_w \cdot J_w'} - R_M \quad (5)$$

Como a resistência total (R_T) é a soma das resistências R_M , R_F e R_P , a resistência causada pela camada polarizada (R_P) pode ser obtida por diferença:

$$R_P = R_T - (R_M + R_F) \quad (6)$$

3 Resultados e discussão

3.1 Características das frações

Na Tabela 1 estão presentes os resultados das análises físico-químicas das amostras de alimentação, retentado e permeado obtidos das corridas efetuadas com polpa sem tratamento (PSTE) e com tratamento enzimático (PCTE). A diferença significativa existente para pH e acidez titulável entre os ensaios com e sem tratamento enzimático é decorrente do ajuste de pH necessário para uma boa atividade da enzima. Comparando-se as respostas para pH e acidez titulável das amostras de retentado e permeado, percebeu-se que no processo de micro e ultrafiltração da polpa diluída de pitanga ocorreu uma concentração de ácidos não dissociados, sem alterar a concentração de íons de hidrogênio, visto que o retentado apresentou maior concentração de ácido cítrico quando comparado com o permeado, porém, o pH foi praticamente igual em ambas as frações. O mesmo comportamento foi obtido com suco de umbu (USHIKUBO et al., 2007), tamarindo (WATANABE, 2007) e abacaxi (BARROS et al., 2003).

A correção do pH feita com solução de hidróxido de sódio elevou a quantidade de sólidos e, conseqüentemente, a quantidade de cinzas, quando se comparam os resultados para suco com e sem tratamento. Além disso, o uso de membranas ocasionou retenção de sólidos, conforme as respostas encontradas para sólidos totais e cinzas entre as amostras de retentado e permeado.

O ácido ascórbico, em presença de ar, sofre oxidação rapidamente (FENNEMA, 1985). Isso justifica a maior quantidade de vitamina C na alimentação que sofreu menos manipulação. O permeado, por sua vez, ficou em contato direto com ar durante o experimento, provocando perda mais acentuada de ácido ascórbico, exceto para microfiltração com membrana a PVDF200 sem tratamento enzimático, conforme os resultados apresentados na Tabela 1. Cassano et al. (2007), avaliando a ultrafiltração de suco de kiwi com uma membrana de PVDF de 15 kDa, também obtiveram maior concentração de ácido ascórbico no permeado (750 mg.L⁻¹). Porém, Venturini Filho et al. (2003) encontraram maior concentração de vitamina C no retentado (32,2 a 39,6 mg.100 g⁻¹) quando estudaram a aplicação de membranas cerâmicas na microfiltração de suco de laranja. Como a quantidade de ácido ascórbico na polpa diluída inicial foi muito pequena, é difícil estabelecer uma relação, pois qualquer diferença no tratamento do suco pode ter influenciado o

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

ONGARATTO, R. S. e VIOTTO, L. A.

Tabela 1. Resultados das análises físico-químicas para amostras da alimentação, permeado e retentado.

		pH			°Brix			Sólidos totais (%)		
		A	R	P	A	R	P	A	R	P
PSTE	PVDF200	2,95 ^a	2,92 ^a	2,92 ^a	2,47 ^a	2,63 ^a	1,89 ^a	2,34 ^a	2,54 ^a	1,44 ^a
	PES150		2,93 ^a	2,95 ^a		2,71 ^a	2,05 ^b		2,47 ^b	1,57 ^b
	CEL30		2,94 ^a	2,92 ^a		2,60 ^a	2,03 ^b		2,41 ^b	1,57 ^b
PCTE	PVDF200	5,00 ^b	5,00 ^b	5,00 ^b	2,71 ^b	2,93 ^b	2,21 ^c	2,50 ^b	2,83 ^c	1,94 ^c
	PES150		5,01 ^b	5,04 ^b		3,11 ^b	2,31 ^d		2,88 ^c	1,94 ^c
	CEL30		5,00 ^b	5,05 ^b		2,90 ^b	2,18 ^c		2,81 ^c	1,88 ^d
		Cinzas (%)			Acidez titulável (mg ácido cítrico.100 g ⁻¹)			Ácido ascórbico (mg.100 g ⁻¹)		
		A	R	P	A	R	P	A	R	P
PSTE	PVDF200	0,06 ^a	0,05 ^a	0,03 ^{ab}	38,84 ^a	40,54 ^a	33,59 ^a	20,02 ^a	16,61 ^a	19,83 ^a
	PES150		0,06 ^a	0,06 ^a		40,04 ^a	34,13 ^a		15,42 ^{ab}	11,93 ^b
	CEL30		0,03 ^a	0,02 ^b		39,35 ^a	34,92 ^a		14,87 ^{ab}	15,84 ^c
PCTE	PVDF200	0,22 ^b	0,28 ^b	0,13 ^c	14,78 ^b	15,34 ^c	13,31 ^b	14,90 ^b	9,15 ^{bc}	8,17 ^{de}
	PES150		0,23 ^b	0,20 ^d		14,91 ^c	12,91 ^b		13,54 ^{ab}	10,66 ^b
	CEL30		0,24 ^b	0,20 ^d		15,37 ^c	13,29 ^b		12,25 ^b	9,35 ^{bde}
		Cor								
		Parâmetro L*			Parâmetro h*			Parâmetro c*		
		A	R	P	A	R	P	A	R	P
PSTE	PVDF200	41,17 ^a	41,97 ^a	96,51 ^a	53,72 ^a	52,54 ^a	83,28 ^a	29,64 ^a	31,20 ^a	9,50 ^a
	PES150		42,31 ^b	95,95 ^b		52,46 ^a	85,03 ^b		32,35 ^b	12,19 ^b
	CEL30		42,50 ^b	95,71 ^c		52,50 ^a	84,19 ^c		32,32 ^b	12,69 ^c
PCTE	PVDF200	39,14 ^b	40,58 ^c	95,51 ^d	55,75 ^b	53,64 ^b	98,77 ^d	26,02 ^b	29,25 ^c	22,24 ^d
	PES150		41,05 ^d	95,01 ^e		53,52 ^b	98,44 ^e		29,98 ^d	24,62 ^e
	CEL30		40,36 ^c	94,75 ^f		53,25 ^c	97,85 ^f		29,04 ^c	25,43 ^f

Letras diferentes (na mesma coluna) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

resultado da análise. Além disso, a menor concentração de vitamina C nas amostras de suco com tratamento enzimático foi decorrente do ajuste de pH, assim como o próprio tratamento também pode ter influenciado, conforme relataram Cianci et al. (2005) quando estudaram a clarificação e concentração de suco de caju aplicando uma membrana de polietersulfona de 0,3 µm.

Em relação à quantidade de taninos para as corridas com suco tratado enzimaticamente houve retenção entre 41 e 44%, enquanto que com suco sem tratamento esse valor variou entre 46 e 49%, considerando-se concentração inicial de taninos de 14,02 e 13,73 mg.100 g⁻¹ para polpa com e sem tratamento enzimático, respectivamente. Comportamento semelhante foi encontrado para suco de tamarindo, no qual se chegou à retenção de até 36% de taninos em alguns experimentos (WATANABE, 2007).

A análise de cor apresentou tendência semelhante em todos os experimentos, comparando-se os resultados para alimentação, retentado e permeado. Percebeu-se que tanto a alimentação quanto o retentado têm luminosidade tendendo ao escuro (L* inferior a 50): cor alaranjado tendendo ao amarelo (45 < h* < 60) e saturação em torno de 30. Notou-se uma discreta diferença entre os valores

dos parâmetros do retentado e da alimentação, porém, dada a grandeza da escala dos parâmetros, essa diferença não é importante e não foi percebida visualmente. O permeado, por sua vez, mostrou-se claro (L* superior a 94): cor no quadrante do amarelo com tendência ao vermelho para as amostras de suco sem tratamento enzimático (h* em torno de 84) e amarelo com tendência ao verde (h* > 97) para aquelas com tratamento, sendo que este último grupo apresentou maior saturação (c* > 22).

A concentração de carotenoides nas alimentações é diferente quando se compara o suco antes e após o tratamento enzimático (Tabela 2). Essa diferença ocorre devido às perdas de carotenoides decorrentes do tratamento térmico pelo qual passa a amostra durante inativação enzimática.

Em nenhum experimento houve permeação de carotenoides pela membrana, ou seja, 100% de retenção. Vaillant et al. (2005) obtiveram 100% de retenção de β-caroteno na clarificação de suco de melão utilizando membrana cerâmica de diâmetro de poro de 0,2 µm. As perdas de carotenoides durante o processamento variaram em torno de 5,41 a 17,96% da quantidade inicial. Essas perdas podem ter sido devido à retenção na

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

ONGARATTO, R. S. e VIOTTO, L. A.

camada gel formada sobre a membrana e à degradação por oxidação e isomerização, resultantes da exposição à luz e ao oxigênio.

3.2 Comportamento reológico

No ajuste das curvas de escoamento (Figura 2) foram utilizados os modelos: Newtoniano, Lei da Potência, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk. De acordo com os resultados encontrados, as amostras de retentado (FC 2) apresentaram índice de comportamento (n) menor que 1, caracterizando comportamento pseudoplástico, caracte-

rístico para polpas de frutas. Exceto o modelo Newtoniano, os demais apresentaram coeficiente de determinação (R^2) próximo de 0,99. Sendo assim, o modelo Lei da Potência é indicado para aplicação em cálculos de engenharia, por apresentar apenas dois parâmetros (Tabela 3). Sato e Cunha (2007) e Silva et al. (2005) encontraram comportamento semelhante para polpa de jabuticaba e suco de acerola, respectivamente.

O permeado, por não conter sólidos em suspensão, apresentou comportamento Newtoniano, considerando taxas de deformação inferiores a 41 s^{-1} . Para taxas superiores os resultados apresentaram comportamento anômalo, decorrente da limitação do equipamento nessa faixa de estudo.

Tabela 2. Concentração na alimentação, retenção e perdas de carotenoides.

		Carotenoides ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na alimentação	Retenção (%)	Perdas (%)
PSTE	PVDF200	28,14	100	12,04
	PES150		100	12,96
	CEL30		100	17,96
PCTE	PVDF200	24,99	100	5,41
	PES150		100	8,22
	CEL30		100	7,98

3.3 Fluxo de permeado

Observou-se, através da Figura 3b, que a realização do tratamento enzimático melhorou o fluxo de permeado. Para o caso das amostras que não sofreram tratamento, quanto menor o diâmetro de corte da membrana, menor foi o fluxo de permeado, sendo que a membrana PVDF200 apresentou o melhor resultado, com fluxo médio de $11,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto que a membrana

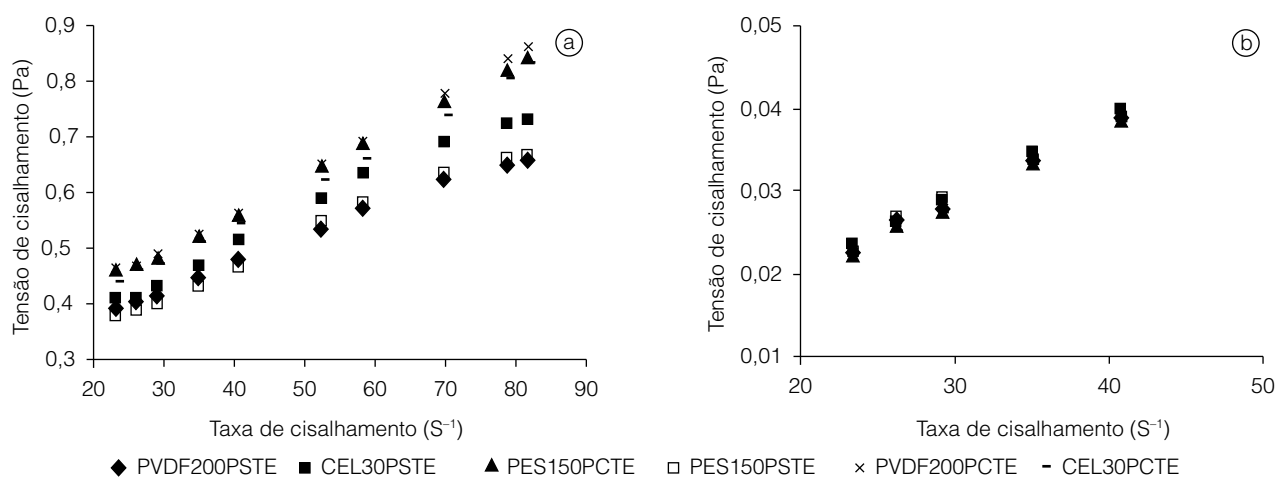


Figura 2. Curvas de escoamento para retentado a) e permeado b).

Tabela 3. Valores dos parâmetros de acordo com o modelo Lei da Potência para o retentado e Newtoniano para o permeado.

Experimento		Lei da potência $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$				Newtoniano $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$		
		K (Pa.s)	n	R^2	χ^2	η (Pa.s)	R^2	χ^2
PSTE	PVDF200	0,0931	0,4444	0,9960	0,0001	0,0010	0,9926	0,0000
	PES150	0,0787	0,4871	0,9936	0,0016	0,0010	0,9981	0,0000
	CEL30	0,0791	0,5075	0,9959	0,0013	0,0010	0,9989	0,0000
PCTE	PVDF200	0,0792	0,5381	0,9887	0,0038	0,0010	0,9982	0,0000
	PES150	0,0838	0,5212	0,9901	0,0038	0,0010	0,9980	0,0000
	CEL30	0,077	0,535	0,9875	0,0035	0,0010	0,9969	0,0000

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

ONGARATTO, R. S. e VIOTTO, L. A.

CEL30 apresentou o menor fluxo médio, $9,0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. O tratamento enzimático ocasionou o efeito inverso, no qual, a membrana CEL30 apresentou o melhor fluxo geral, $14,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Membranas de celulose, em geral, apresentam maior absorção superficial de proteínas quando comparadas com membranas de PVDF e PES, porém a natureza do material da membrana torna-se menos importante se a polarização da concentração e a deposição de proteínas são significativas (CHERYAN, 1998). Esse efeito pode ser observado na Figura 4b, na qual, para os experimentos realizados sem tratamento enzimático, a membrana de celulose apresentou maior resistência total decorrente da maior absorção de proteínas na superfície dessa membrana. Após aplicação enzimática com protease, o efeito da absorção de proteínas na superfície da membrana diminuiu e o entupimento dos poros passa a ser mais significativo. De acordo com a Figura 4c, o efeito do entupimento dos poros é maior nas membranas PVDF200 e PES150, o que explica o menor fluxo obtido com essas

membranas, quando comparado com o resultado obtido para a membrana CEL30.

O tamanho dos poros da membrana e dos solutos presentes na alimentação são fatores muito importantes na avaliação do fluxo de permeado. Frequentemente, membranas com poros maiores têm fluxo inicial de permeado maior, mas menores fluxos médios (CHERYAN, 1998). Se partículas do soluto têm a mesma ordem de grandeza dos poros da membrana, a possibilidade de entupimento dos poros é maior, ou seja, escolher uma membrana com poros maiores não significa obter melhores fluxos. Chamchong e Noomhorn (1991) perceberam que para a clarificação de suco de tangerina, uma membrana de $0,2 \mu\text{m}$ resultou em menor fluxo de permeado que aquele obtido para membranas de $0,1 \mu\text{m}$ e 100 kDa .

Lukanin et al. (2003) avaliaram o processo de concentração de suco de maçã por destilação com membranas e mostraram que o tratamento enzimático

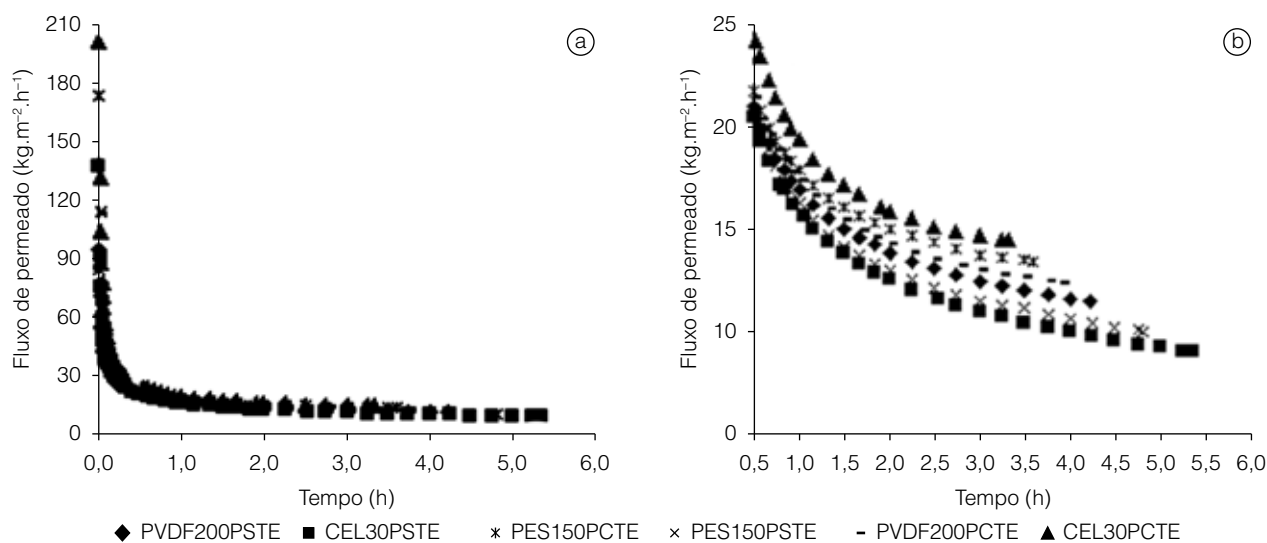


Figura 3. Curvas de fluxo de permeado a); curvas de fluxo de permeado para $t > 0,5 \text{ h}$ b).

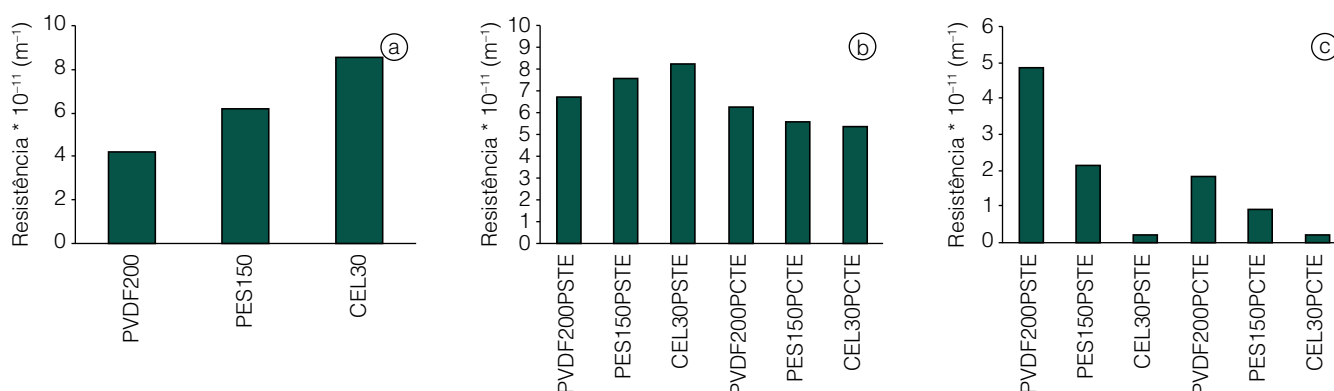


Figura 4. Resistência das membranas a); resistência total b); e resistência devido ao entupimento dos poros c).

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

ONGARATTO, R. S. e VIOTTO, L. A.

adicional realizado com protease aumentou o fluxo de permeado. Os autores atribuíram essa melhora no fluxo devido à redução de biopolímeros (entre eles as proteínas) presentes no suco após hidrólise enzimática.

4 Conclusões

As membranas estudadas PVDF200, PES150 e CEL30 apresentaram frações com diferenças importantes que resultaram na produção de suco clarificado de pitanga (permeado) com comportamento Newtoniano, enquanto que o retentado apresentou comportamento pseudoplástico. De acordo com as análises realizadas, foi possível verificar que, de modo geral, a membrana representou uma barreira à passagem dos componentes havendo 100% de retenção dos carotenoides presentes no suco, independente do tratamento. A aplicação de tratamento enzimático melhorou o fluxo de permeado, aumentando o desempenho do processo, porém, ocasionou perdas sensoriais nos produtos obtidos. O processamento do suco sem tratamento, por sua vez, resultou em fluxos de permeado um pouco menores, porém, manteve as características sensoriais da pitanga.

Considerando-se as composições das frações, o permeado poderia ser comercializado como suco de pitanga clarificado ou como matéria-prima para produção de águas aromatizadas, bebidas energéticas ou mistas. O retentado a FC2, decorrente da retenção total dos carotenoides poderia ser utilizado como insumo industrial para produção de alimentos com características funcionais, entre outros.

Referências

BARROS, S. T. D.; ANDRADE, C. M. G.; MENDES, E. S.; PERES, L. Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 215, n. 1-2, p. 213-224, 2003.

BENASSI, M. T. **Análise dos estudos de diferentes parâmetros na estabilidade de vitamina C em vegetais processados**. 1990. 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BEZERRA, J. E. F.; SILVA Jr., J. F.; LEDERMAN, I. E. **Pitanga (*Eugenia uniflora* L.)**. 1 ed. Jaboticabal: Funep, 2000. 30 p.

BRAMLEY, P. M. Is lycopene beneficial to human health? **Phytochemistry**. New York: [s.n.], 2000. V. 54, p. 233-236.

BRUIJN, J.; VENEGAS, A.; BORQUEZ, R. Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality. **Desalination**, Amsterdam, v. 148, n. 1-3, p. 131-136, 2002.

CASSANO, A.; DONATO, L.; DRIOLI, E. Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 79, n. 2, p. 613-621, 2007.

CAVALCANTE, M. L. **Composição de carotenóides e valor de vitamina A em pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e acerola (*Malpighia glabra* L.)**. 1991. 86 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CHAMCHONG, M.; NOOMHORM, A. Effect of pH and enzymatic treatment on microfiltration and ultrafiltration of tangerine juice. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v. 14, n. 1, p. 21-34, 1991.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. 2 ed. Lacanster: Technomic Publishing Company, 1998. 527 p.

CIANCI, F. C.; SILVA, L. F. M.; CABRAL, L. M. C.; MATTA, V. M. Clarificação e concentração de suco de caju por processos com membranas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 579-583, 2005.

CUNNIFF, P. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists International**. 16 ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC, 1995.

FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. 2 ed. New York: M. Dekker, 1985. 991 p.

FUKUMOTO, L. R.; DELAQUIS, P.; GIRARD, B. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 63, n. 5, p. 845-850, 1998.

GOMES, R. P. **Fruticultura brasileira**. 2 ed. São Paulo: Nobel, 1975. 446 p.

GUIMARÃES, F. A.; HOLANDA, L. F. F.; MAIA, G. A.; MOURA FÉ, J. A. Contribuição tecnológica ao processamento e conservação da polpa de pitanga (*Eugenia uniflora*, L.). **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 1, p. 1-13, 1983.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.

JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 111, n. 1, p. 39-48, 1996.

LUKANIN, O. S.; GUNKO, S. M.; BRYK, M. T.; NIGMATULLIN, R. R. The effect of content of apple juice biopolymers on the concentration by membrane distillation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 60, n. 3, p. 275-280, 2003.

RAO, A. V.; RAO, L. G. Carotenoids and human health. **Pharmacological Research**, London, v. 55, n. 3, p. 207-216, 2007.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. 1 ed. Washington: Opportunities for Micronutrient Intervention (OMNI), 1999. 64 p.

Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração

ONGARATTO, R. S. e VIOTTO, L. A.

- SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. Influência da temperatura no comportamento reológico da polpa de jaboticaba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 890-896, 2007.
- SILVA, F. C.; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C. A. Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 121-126, 2005.
- STAHL, W.; SIES, H. Lycopene: a biologically important carotenoid for humans? **Archives of Biochemistry and Biophysics**, New York, v. 336, n. 1, p. 1-9, 1996.
- THANE, C.; REDDY, S. Processing of fruit and vegetables: effect on carotenoids. **Nutrition & Food Science**, London, v. 97, n. 2, p. 58-65, 1997.
- USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 288, n. 1-2, p. 61-66, 2007.
- VAILLANT, F.; MILLAN, 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**, Essex, v. 48, n. 1, p. 83-90, 2001.
- VAILLANT, F.; CISSE, M.; CHAVERRI, M.; PEREZ, A.; DORNIER, M.; VIQUEZ, F.; DHUIQUE-MAYER, C. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 213-220, 2005.
- VENTURINI FILHO, W. G.; DORNIER, M.; BELLEVILLE, M. P. Tangential microfiltration of orange juice in bench pilot. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p. 330-336, 2003.
- WATANABE, A. P. **Microfiltração de suco de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) por membrana polimérica**: efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- WILLIAMS, S. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 14 ed. Arlington, Virginia: AOAC, 1984. 1141 p.