UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

CONCENTRAÇÃO DE SUCO CLARIFICADO DE AÇAÍ POR OSMOSE INVERSA

DENISE NEVES MENCHERO PALACIO

Rio de Janeiro, 2008.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSO QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

CONCENTRAÇÃO DE SUCO CLARIFICADO DE AÇAÍ POR OSMOSE INVERSA

Denise Neves Menchero Palacio

Orientadoras: Suely Pereira Freitas
Virgínia Martins da Matta

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Rio de Janeiro, 2008.

CONCENTRAÇÃO DE SUCO CLARIFICADO DE AÇAÍ POR OSMOSE INVERSA

DENISE NEVES MENCHERO PALACIO

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre.

Aprovada em:
Comissão Julgadora:

_____
Suely Pereira Freitas, D. Sc. (Orientador)

_____
Virgínia Martins da Matta, D. Sc. (Orientador)

_____
Lourdes Maria Corrêa Cabral, D. Sc.

_____
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

_____
Ana Lúcia Vendramini, D. Sc.

Rio de Janeiro, Fevereiro/2008

FICHA CATALOGRÁFICA

PALACIO, D. N. M.

Concentração de suco clarificado de açaí por Osmose Inversa / Denise N. M. Palacio. Rio de Janeiro, 2008.

xiii, 73 f.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2007.

Orientadores: Dra. Suely Pereira Freitas e Dra. Virgínia Martins da Matta.

1. Açaí. 2. Membranas 3. Osmose inversa. 4. Compostos bioativos. 5. Atividade antioxidante. 6. Óleo. 7. Prensagem. I. FREITAS, Suely Pereira (orientador), MATTA, Virgínia Martins da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Osmose inversa para a concentração de suco de açaí clarificado com propriedades bioativas.

A meus pais,

Florentino Menchero Palacio e Lydia Maria Neves Palacio.

AGRADECIMENTOS

À DEUS, pai de todas as criaturas, por todas as bênçãos que tem realizado em minha vida. Que eu possa ser instrumento em suas mãos.

À meu noivo, Rafael Fogel, por me dar força e estar sempre a meu lado, em todas as circunstâncias. Agradeço por guiar minha trajetória profissional e me dar coragem para ir adiante, cada vez que eu desanimei.

À minha família, especialmente meus pais, que me deram apoio e estrutura para seguir meu caminho e crescer cada vez mais.

Aos colegas de pesquisa, estagiários da planta II da Embrapa/CTAA, Poliana, Cristina, Renata, Pingo, Alcilúcia, Ana Paula, Mônica, Aline, Daniel e Bia, pela ajuda e pela troca de experiências, a convivência foi muito enriquecedora.

Às minhas orientadoras Suely Freitas e Virgínia Matta, pela atenção e suporte.

Aos funcionários da planta II da Embrapa Agroindústria de Alimentos, em especial Luis Fernando, Filé, Flávia Gomes e Claudão pelo auxílio durante o trabalho e sábios conselhos.

Aos alunos da Escola de Química Renata, Lívia, Bernardo e Pedro Henrique pelo apoio nas análises de qualidade do óleo e de massa seca da torta.

À Embrapa Agroindústria de Alimentos/CTAA por fornecer a estrutura e os equipamentos para o desenvolvimento da pesquisa.

À Capes pelo auxílio financeiro.

RESUMO

PALACIO, D. N. M. **Concentração de suco clarificado de açaí por osmose inversa.** Orientadoras: Suely Pereira Freitas e Virgínia Martins da Matta. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2007.

O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) é um fruto da região amazônica que vem ganhando popularidade por seu caráter bioativo. A tecnologia de membranas vem sendo aplicada como uma alternativa ao processo convencional de clarificação e concentração de sucos de frutas. O uso de membranas possibilita a separação em condições brandas de temperatura, preservando os compostos termossensíveis. O objetivo principal deste trabalho foi estudar o processo de osmose inversa para concentração do suco de açaí clarificado, avaliando o seu efeito sobre os compostos bioativos, as antocianinas e os compostos fenólicos, e sobre a atividade antioxidante do suco. Avaliou-se, ainda, o pré-tratamento do suco de açaí e a extração de óleo a partir da fração residual da centrifugação da polpa de açaí. O suco centrifugado e microfiltrado, com um fator de concentração volumétrico igual a três, apresentou um valor de atividade antioxidante em torno de 12,6μmol Trolox/g. O óleo foi extraído por prensagem da torta após secagem, com rendimento elevado (78 - 80%) e boa qualidade do óleo, representada pelo baixo índice de peróxidos obtido, em torno de 3,7 meq O_2 ativo. Na concentração por osmose inversa, utilizando um fator de concentração volumétrico igual a nove, obteve-se um produto concentrado com 14,5^{o}Brix, partindo-se do suco clarficado com teor de sólidos solúveis de 1,5^{o}Brix. Os fluxos médios foram de 28L/hm^2, durante 75 minutos de processo, para operação a 45°C e pressão transmembrana de 60bar. O processo de osmose inversa mostrou-se adequado para a concentração do suco de açaí clarificado, preservando a sua atividade antioxidante, que aumentou proporcionalmente ao fator de concentração, alcançando o valor médio de 78,4μmol Trolox/g.

ABSTRACT

PALACIO, D. N. M. **Reverse osmosis for the concentration of clarified açaí juice.** Advisors: Suely Pereira Freitas and Virgínia Martins da Matta. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2008.

Açaí is a fruit from the Amazon region which has become popular due to its bioactive characteristics. Membrane technology has been applied as an alternative to the conventional process of fruit juice clarification and concentration. The use of membranes makes separation possible at lower temperatures, thus preserving thermosensitive compounds. The aim of the present work was the study of reverse osmosis for concentration of clarified açaí juice, evaluating its effect on bioactive compounds such as anthocyanins and phenolics on the juice antioxidant capacity. The pretreatment of the açaí juice and the extraction of the açaí oil from the residual fraction of the centrifugation of the açaí pulp was also evaluated. The centrifuged and microfiltrated juice, with a volumetric concentration factor equal to three, presented an antioxidant activity about 12,6μmol Trolox/g. After drying procedure the oil was extracted from the by-product of the centrifugation by press, with a high efficiency (78 – 80%) and a good quality, represented by the small peroxide index obtained, about 3,7 meq active O_2. Using a volumetric concentration factor equal to nine, it was obtained a concentrated product having 14.5^{o}Brix, from a clarified juice with soluble solids content of 1.5^{o}Brix. The average flow was 28L/hm^2, lasting 75 minutes, at 45°C and with a 60bar transmembrane pressure. The process of reverse osmosis showed to be adequate to the concentration of clarified açaí juice, preserving its antioxidant activity, that increased proportionately to the volumetric concentration factor, reaching the average value of 78,4μmol Trolox/g.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Açaizeiro. 4
Figura 2.2: Açaí no cacho. 5
Figura 2.3: Extrativismo vegetal de produtos alimentícios em 2005, segundo a base de dados Sidra/IBGE (2007). 7
Figura 2.4: Estrutura básica dos flavonóides. 10
Figura 2.5: Estrutura da cianidina. 11
Figura 2.6: Estrutura do ácido ferúlico. 11
Figura 2.7: Mecanismo antioxidante dos compostos fenólicos (WONG, 1995). 12
Figura 2.8: Separação entre os processos de acordo com o tamanho dos poros. (HABERT *et al*., 2006). 17
Figura 2.9: Comparação entre os fluxos para a filtração convencional e tangencial: (1) solvente puro, (2) solução, representando o fenômeno de polarização, (3) solução, representando o fenômeno de polarização associado ao entupimento dos poros (adaptado de HABERT *et al*., 2006). 18
Figura 2.10: Representação do fluxo osmótico (A), do equilíbrio osmótico (B) e da osmose inversa (C) (HABERT *et al*., 2006). 22
Figura 3.1: Diagrama de blocos do pré-tratamento do açaí grosso. 25
Figura 3.2: Sistemas de microfiltração cerâmico A) e polimérico B). 26
Figura 3.3: Diagrama do processo de microfiltração (MF = microfiltração) 27
Figura 3.4: Módulo de Osmose Inversa. 28
Figura 3.5: Diagrama do processo de osmose inversa (OI) operando em regime permanente 29
Figura 3.6: Diagrama de blocos do processo de osmose inversa (OI) operando em regime transiente 29
Figura 3.7: Secagem da torta em bandejas de alumínio. 33
Figura 3.8: Prensa manual para extração a quente do óleo de açaí. 34

Figura 4.1: Comportamento dos fluxos de permeado em função do tempo na microfiltração de suco centrifugado em membranas cerâmica e polimérica. 42

Figura 4.2: Suco de açaí centrifugado (A) e clarificado (B). 45

Figura 4.3: Permeabilidade hidráulica da membrana de osmose inversa a 25°C. 46

Figura 4.4: Efeito da pressão e da temperatura sobre o fluxo de permeado do suco de açaí clarificado durante o processo de osmose inversa 47

Figura 4.5: Gráfico de Pareto que mostra o efeito do processamento na atividade antioxidante, em regime permanente. 49

Figura 4.6: Gráfico de Pareto que mostra o efeito do processamento no teor de fenólicos totais, em regime permanente. 49

Figura 4.7: Gráfico de Pareto que mostra o efeito do processamento no teor de antocianinas totais, em regime permanente. 50

Figura 4.8: Comportamento do fluxo de permeado do suco clarificado de açaí no processamento por osmose inversa em regime permanente. 51

Figura 4.9: Comportamento dos sólidos solúveis ao longo do tempo de processamento por osmose inversa em regime permanente de suco de açaí clarificado. 51

Figura 4.10: Fluxos de permeado nos processos de concentração, regime transiente. 55

Figura 4.11: Gráfico de Pareto que avalia o efeito das condições de secagem, tempo e temperatura, no rendimento de extração do óleo. 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição química e valor energético do açaí médio (ROGEZ, 2000) 8

Tabela 2.2: Composição de ácidos graxos do óleo de açaí médio (ROGEZ, 2000) 8

Tabela 3.1: Níveis do planejamento para a osmose inversa, operação em sistema fechado. 30

Tabela 3.2: Níveis de temperatura e tempo aplicados no aproveitamento da torta. 34

Tabela 4.1: Características do açaí grosso e do suco centrifugado[1,2]. 40

Tabela 4.2: Características das correntes do processo de microfiltração do suco centrifugado a 20°C e 2bar, em membrana cerâmica[1,2]. 44

Tabela 4.3: Valor médio das características físicas e químicas do retido e da alimentação da osmose inversa em regime permanente[1].. 48

Tabela 4.4: Características físicas e químicas das frações alimentação e concentrado do processo em regime transiente[1,2]. 53

Tabela 4.5: Rendimento de extração do óleo em função dos parâmetros de secagem*. 56

Tabela 4.6: Características químicas do óleo em função da temperatura de secagem*. 58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1. AÇAÍ 4
2.1.1. Produção extrativista 6
2.1.2. Consumo 7
2.1.3. Composição 8
2.1.4. Propriedades bioativas 10
2.1.5. Processamento 15
2.2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS 16
2.2.1. Limitações 18
2.2.2. Microfiltração e ultrafiltração 20
2.2.3. Osmose Inversa 21
3. MATERIAL E MÉTODOS 25
3.1. MATÉRIA-PRIMA 25
3.2. PRÉ-TRATAMENTOS 25
3.2.1. Centrifugação 26
3.2.2. Microfiltração 26
3.3. OSMOSE INVERSA 28
3.3.1. Operação em regime permanente 30
3.3.2. Operação em regime transiente 31
3.3.3. Permeabilidade da membrana 31
3.4. LIMPEZA DO SISTEMA DE MEMBRANAS 32
3.5. PROCESSAMENTO DA TORTA 33
3.5.1. Planejamento experimental 34
3.6. METODOLOGIA ANALÍTICA 35
3.6.1. Atividade antioxidante 35
3.6.2. Fenólicos totais 36
3.6.3. Antocianinas totais e monoméricas 36
3.6.4. Sólidos solúveis 37
3.6.5. Teor de polpa 37

3.6.6. pH ... 37
3.6.7. Acidez ... 37
3.6.8. Sólidos totais ... 37
3.6.9. Densidade ... 38
3.6.10. Teor de ácidos graxos livres ... 38
3.6.11. Índice de peróxidos ... 38
3.6.12. Índice de iodo ... 38
3.6.13. Índice de saponificação ... 38
3.6.14. Índice de acidez ... 38
3.6.15 Teor de óleo residual ... 39
3.7. ANÀLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS ... 39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO ... 40
4.1. PRÉ-TRATAMENTO ... 40
4.1.1. Centrifugação ... 40
4.1.2. Microfiltração ... 42
4.1.2.1. *Permeabilidade hidráulica* ... 42
4.1.2.2. *Desempenho do processo* ... 42
4.2. OSMOSE INVERSA ... 46
4.2.2. Permeabilidade hidráulica e do suco clarificado ... 46
4.2.2. Regime permanente ... 47
4.2.3. Concentração ... 52
4.2.3.1. *Desempenho do processo* ... 55
4.3. APROVEITAMENTO DA TORTA PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ... 56
5. CONCLUSÕES ... 60
6. BIBLIOGRAFIA ... 62
ANEXO I 73

1. *INTRODUÇÃO*

O interesse pelas frutas tem aumentado em função da mudança no foco das pesquisas na área de nutrição, que, antes, buscavam apenas restringir o consumo de substâncias e alimentos que provocavam potenciais danos ao organismo e, hoje, procuram incentivar o consumo de produtos que favoreçam a manutenção da saúde. As investigações sobre os compostos bioativos nas frutas têm sido crescentes e a cada dia surgem novas publicações que indicam o efeito destes compostos na prevenção de doenças crônico-degenerativas (LUO *et a*l., 2002; GALVANO et al., 2004).

De acordo com dados reportados pelo IBRAF (2008), o volume de produção de frutas processadas, no ano de 2007, no Brasil, atingiu 2,3 bilhões de kg, correspondendo a um faturamento de 2,7 bilhões de dólares, 48,1% maior em comparação ao ano de 2006.

O açaí é um fruto nativo da Amazônia, de grande importância sócio-econômica e cultural para a região, sendo consumido diariamente como parte da dieta alimentar da população, além de contribuir para a renda das populações ribeirinhas. Sua produção é predominantemente extrativista e concentrada na região Norte do Brasil, sendo o Estado do Pará o principal produtor. É um fruto que tem despertado grande interesse tanto científico como comercial, por seu alto teor de antocianinas e sua capacidade antioxidante (COISSON *et al*., 2005; GALLORI *et al*., 2004; POZO-INSFRAN *et al*., 2004). O principal produto comercial do fruto do açaí é o açaí congelado, na forma de polpa, apesar de já começarem a surgir diferentes bebidas contendo açaí ou o "sabor" açaí.

A tecnologia de membranas é uma alternativa aos processos convencionais de clarificação e concentração de sucos de frutas. Em geral, a separação ocorre em temperatura ambiente e sem mudança de fase, o que resulta em uma considerável economia em energia (CHERYAN, 1998). Como a separação se dá em condições amenas de temperatura, os compostos termossensíveis são mais preservados em relação aos processos térmicos. GALAVERNA et al. (2008) estudaram o processo integrado de

clarificação e concentração de sucos por tecnologia de membranas e observaram menores perdas nos compostos bioativos e na capacidade antioxidante do suco de laranja, comparando com o processo de evaporação, que utiliza altas temperaturas.

O suco clarificado por microfiltração pode ser comercializado ou submetido a um processo de concentração, de forma a obter um produto que pode ser usado como ingrediente para a indústria alimentícia, sendo incorporado na formulação de sorvetes, gelatinas, entre outros.

A osmose inversa permite a separação da água do suco e pode ser utilizada como uma pré-concentração, já que o produto obtido atinge concentrações em torno de 30°Brix. Compostos de aroma e outros constituintes importantes dos sucos como antocianinas, vitaminas, açucares, ácidos, cálcio, potássio, magnésio e fósforo são concentrados pelo processo (CASSANO *et al*., 2003; JIAO et al., 2004).

Diversos autores têm avaliado processos de separação com membranas para concentração de sucos de frutas tropicais, como camu-camu (RODRIGUES *et al*., 2004), kiwi (CASSANO *et al*., 2006), caju (CIANCI et al., 2005) verificando a viabilidade dos mesmos para aplicação no segmento de sucos.

O presente trabalho faz parte de duas linhas de pesquisa, de processos de separação por membranas, da Embrapa Agroindústria de Alimentos, e extração de óleo vegetais, do Laboratório de Processamento de Matérias-Primas Vegetais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, estando inserido no projeto de pesquisa "Produzindo Valor Agregado a Frutas Tropicais Subutilizadas".

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de osmose inversa para concentração do suco de açaí clarificado, avaliando o seu efeito sobre os compostos bioativos, as antocianinas e os compostos fenólicos, e sobre a atividade antioxidante do suco. Como objetivos específicos, têm-se:

- Avaliar os pré-tratamentos necessários para a concentração por osmose inversa;
- Extrair o óleo presente no subproduto da centrifugação do açaí;
- Avaliar a qualidade do óleo obtido.

2. *REVISÃO BIBLIOGRÁFICA*

2.1. AÇAÍ

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.), Figura 2.1, é uma palmeira tropical nativa da Amazônia. Desenvolve-se espontaneamente nos Estados do Pará, Amapá, Maranhão, Mato Grosso e Tocantins (ROGEZ, 2000).

A palmeira pode atingir acima de 25 metros de altura e apresentar em torno de 20 estirpes (caules), dos quais pelo menos três em produção. De cada estirpe nascem de 6 a 8 cachos anualmente com cerca de 2,5kg de frutos cada um (OLIVEIRA *et al*., 1998).

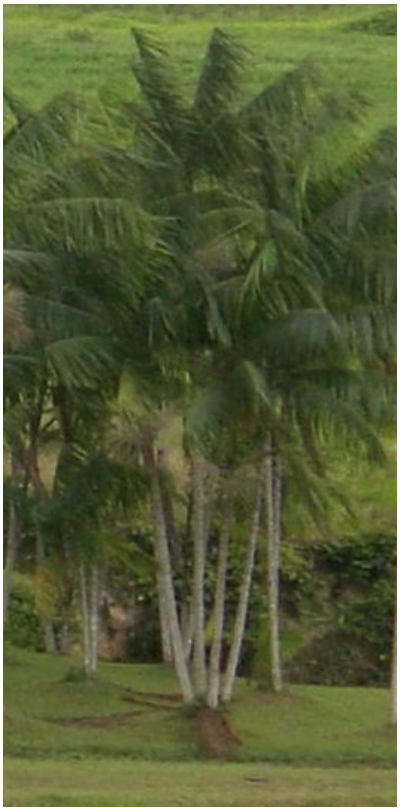


Foto: Virgínia Matta

Figura 2.1: Açaizeiro.

De acordo QUEIROZ & MELEM JUNIOR (2001), o açaizeiro se destaca frente às outras da região Norte do Brasil por sua importância econômica, social e cultural. Seu grande potencial sócio-econômico está baseado na exploração do fruto e do palmito (NOGUEIRA & CONCEIÇÃO, 2000; CALBO & MORAES, 2000), porém a utilização da palmeira do açaí é integral. As folhas são usadas para cobertura de casas, alimentação verde para animais e fabricação de papel; a madeira é usada em construções rústicas e também na fabricação de papel; as fibras das folhas são usadas para tecer chapéus, esteiras e cestas utilizadas como medida-padrão no transporte e comércio da fruta; os cachos secos são aproveitados como vassouras (AÇAÍ, 2005; SILVA & ALMEIDA, 2004). O caroço, que corresponde a 85% do peso, pode ser utilizado em diversas finalidades, como cosméticos, placas acústicas, xaxim, compensados, indústria automobilística, ração animal, geração de vapor e adubo orgânico, entre outros (TINOCO, 2005).

Os frutos são globosos, medindo de 1,1 a 1,5cm de diâmetro (Figura 2.2). Possuem uma única semente, envolvida por um tecido fibroso e coberta por uma camada de polpa fina e seca (ROGEZ, 2000).

Foto: Virgínia Matta

Figura 2.2: Açaí no cacho.

O principal produto oriundo do fruto é uma bebida de consistência pastosa, denominada açaí. A bebida de açaí é obtida com a adição de água durante o processamento dos frutos. De acordo com a instrução normativa no 1, de 7 de janeiro de 2000 do Ministério da Agricultura e do Abastecimento (BRASIL, 2000) os produtos obtidos do fruto do açaí são classificados da seguinte forma:

- Açaí grosso ou especial - polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando teor de sólidos totais acima de 14%;

- Açaí médio ou regular - polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando teor de sólidos totais entre 11% e 14%;

- Açaí fino ou popular - polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando teor de sólidos totais entre 8% e 11%;

2.1.1. Produção extrativista

Segundo dados da Secretaria do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (AMAZONAS, 2005), estima-se que 98% do açaí produzido no Brasil são extrativistas e apenas 2% são produzidos em plantios mistos.

A região Norte é a maior produtora de açaí proveniente do extrativismo, sendo que, em 2005, apenas o estado do Pará respondeu por 88% da produção nacional. O segundo estado, em produção extrativista de açaí, foi o Maranhão, na região Nordeste, com 9% do total. Em seguida, os estados de Amapá, Amazonas e Acre, cada um com 1% da produção extrativista de 2005 (IBGE, 2007).

Entre os alimentos produzidos por extrativismo vegetal em 2005, o açaí correspondeu ao segundo em volume de produção, em torno de 105 mil toneladas, representando 26% do total (Figura 2.3). O valor da produção em 2005 atingiu 83,22 milhões de reais, superior ao da erva-mate, 76,71 milhões de reais, que possui o maior volume de produção Em comparação ao ano de 1995, a produção de palmito caiu em 62% enquanto a de açaí se manteve no mesmo patamar, o que pode estar relacionado à exploração mais racional das palmeiras e à valorização do açaí frente ao mercado consumidor nacional e internacional (IBGE, 2007).

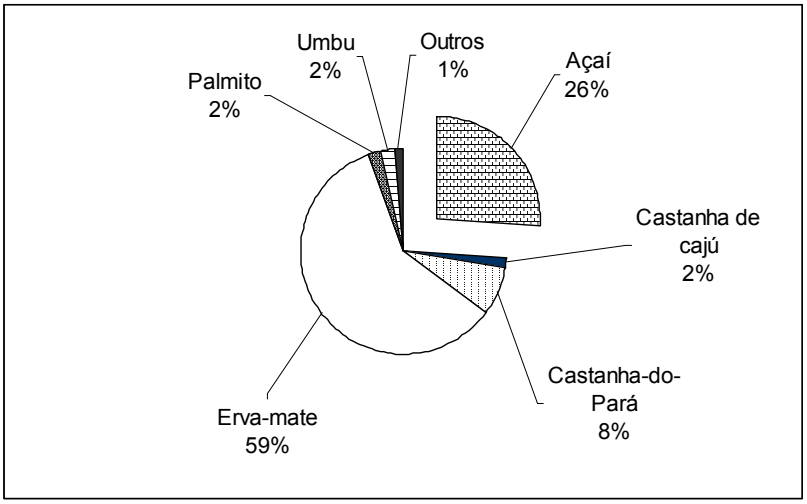


Figura 2.3: Extrativismo vegetal de produtos alimentícios em 2005, segundo a base de dados Sidra/IBGE (2007).

2.1.2. Consumo

O Estado que mais produz açaí, o Pará, é o que também mais consome o açaí no Brasil. Na cidade de Belém existem cerca de 3 mil pontos de venda onde o açaí é comercializado, sendo consumidos 120 mil litros diariamente (COHEN & ALVES, 2006).

Enquanto na região Norte o açaí é consumido, na maioria das vezes, na refeição principal, puro ou misturado com farinha de mandioca; nas regiões Sul e Sudeste, é consumido como bebida energética, principalmente entre os jovens de classes média e alta, geralmente misturada com xarope de guaraná e outras frutas tropicais. Esses consumidores buscam um complemento alimentar rico em vitaminas e minerais, de alto valor calórico.

No mercado externo, o consumo vem crescendo 20% ao ano nos últimos três anos. A polpa congelada é exportada para Estados Unidos e Itália desde o ano 2000, onde se tornou popular a mistura do açaí com outras frutas (COHEN & ALVES, 2006).

2.1.3. Composição

A composição do açaí foi avaliada por ROGEZ (2000), como mostrado na Tabela 2.1. De acordo com o autor, levando em conta o teor de lipídios, o açaí médio fornece contribuição energética comparável à do leite integral para um jovem de atividade física média. E o óleo apresenta um bom perfil de ácidos graxos mono- e poli-insaturados, semelhante ao apresentado pelo óleo de oliva (Tabela 2.2). Além dos lipídios, se destacam: o baixo teor de glicídios assimiláveis, que permite o consumo do açaí por pessoas diabéticas; o teor de fibras (segundo composto em maior quantidade após os lipídios), que apresentam papel importante na regulação do trânsito intestinal, além de participarem na prevenção do câncer de cólon.

Tabela 2.1: Composição química e valor energético do açaí médio (ROGEZ, 2000).

Composição	Açaí médio
pH	5,8
Energia (kcal/100g)	66,3
Matéria seca (%)	15,0
Proteínas (g/100g MS)	13,0
Lipídios totais (g/100g MS)	48,0
Açúcares totais (g/100g MS)	1,5
Açúcares redutores (g/100g MS)	1,5
Frutose (g/100g MS)	0,0
Glicose (g/100g MS)	1,5
Sacarose (g/100g MS)	0,0
Fibras brutas (g/100g MS)	34,0
Cinzas (g/100g MS)	3,5

MS = matéria seca.

PEREIRA *et al*. (2002) avaliaram a composição físico-química da polpa de açaí e obtiveram resultados próximos aos de ROGEZ (2000), comprovando o elevado teor nutricional da polpa, como fonte de lipídios e proteínas.

Tabela 2.2: Composição de ácidos graxos do óleo de açaí médio (ROGEZ, 2000).

Ácidos graxos (% totais)	Açaí médio
$C_{16:0}$ (palmítico)	22
$C_{18:0}$ (esteárico)	2
$C_{20:0}$ (araquídico)	3
$C_{16:1}$ (palmitolénico)	2
$C_{18:1}$ (oléico)	60
$C_{18:2}$ (linoléico)	12
$C_{18:3}$ (linolénico)	Traços

ROGEZ (2000) observou que os minerais mais abundantes no açaí são o potássio e o cálcio, com 990 e 309 mg/100g, em base seca. Entretanto, o autor questiona a biodisponibilidade do cálcio e do ferro e conclui que o consumo de leite deve ser estimulado na região amazônica, pois a população é carente em cálcio apesar do consumo de açaí.

Os teores de ferro reportado para o açaí variam de 26 mg/100g em base seca (LEHTI, 1993) até 1,5 mg/100g em base seca (ROGEZ *et al.,*1996). Em um trabalho posterior, ao avaliar 127 amostras de açaí, ROGEZ (2000) encontrou um teor médio de ferro ainda menor, de 2,6 mg/L para o açaí médio. Contrariando a crença popular, o autor indica que "o açaí não pode mais ser considerado pelo consumidor como uma importante fonte de ferro". ROSA (2001) avaliou o impacto da utilização do açaí como fonte de ferro para crianças em idade pré-escolar em uma unidade filantrópica de Manaus/AM. Foi verificado pelo estudo que as crianças anêmicas que receberam ferro aminoquelato tiveram maior recuperação do que as que receberam açaí, porém as crianças que receberam açaí tiveram um aumento de peso significantemente maior do que as que não receberam, sugerindo que o açaí deve ser indicado como fonte de energia.

2.1.4. Propriedades bioativas

De acordo com a Anvisa (BRASIL, 2004), substâncias bioativas podem ser definidas como nutrientes e/ou não nutrientes com ação metabólica ou fisiológica específica. Entre os efeitos benéficos que os compostos bioativos podem exercer está a atividade antioxidante, atualmente em evidência no mundo científico. Entre os compostos bioativos presentes nas frutas, destacados por seu caráter antioxidante, estão os fenólicos e as antocianinas (SHAHIDI & NACZK, 1995).

Os compostos fenólicos englobam desde moléculas simples até outras com elevado grau de polimerização (BRAVO, 1998). Podem ser caracterizados pela presença de, pelo menos, um grupo hidroxila ligado diretamente a um anel aromático. De acordo com JACKSON (1994), podem ser divididos em flavonóides (polifenóis) e não-flavonóides (fenóis simples ou ácidos). Os flavonóides (Figura 2.4) apresentam estrutura química de 15 átomos de carbono, ou seja, dois anéis de benzeno (A e B) ligados por um grupo pirano (C), com representação C_6-C_3-C_6, segundo HERRMANN (1976). Dependendo do grau de oxidação do anel pirano central, eles podem ser divididos em diversas classes: flavonas, flavonóis, flavanonas, isoflavonas, flavanas, flavanóis e antocianinas (SKERGET *et al.*, 2004).

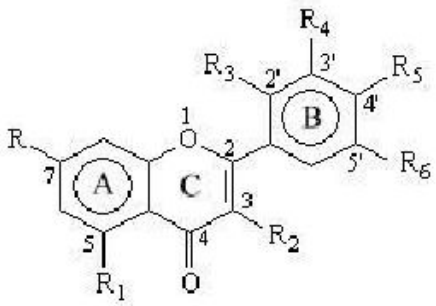


Figura 2.4: Estrutura básica dos flavonóides.

As antocianinas são pigmentos solúveis em água, responsáveis pela maioria das cores vermelha, laranja e azul de flores, frutas e vegetais (BROUILLARD, 1983). Diferem dos outros flavonóides principalmente por não possuírem a função oxo (-C=O) no anel pirano. A principal antocianina do açaí é a cianidina (Figura 2.5), nas formas

cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo (ROGEZ, 2000; GALLORI *et al*., 2004).

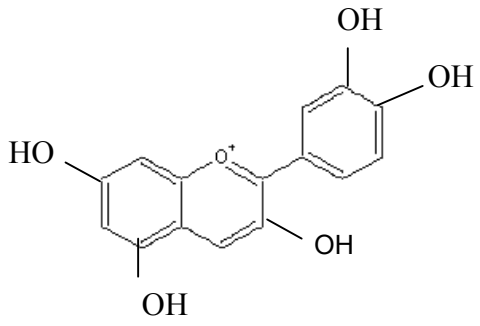


Figura 2.5: Estrutura da cianidina.

Entre os compostos fenólicos não-flavonóides identificados no açaí, destacam-se o ácido ferúlico (Figura 2.6), a epicatequina e o ácido p-hidróxibenzóico (POZO-INSFRAN *et al*., 2004).

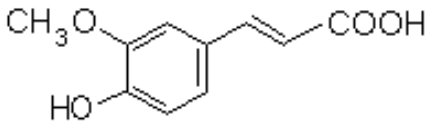


Figura 2.6: Estrutura do ácido ferúlico.

De acordo com SHAHIDI & NACZK (1995) os compostos fenólicos são os maiores responsáveis pela atividade antioxidante em alimentos. Funcionam como seqüestradores de radicais e algumas vezes como quelantes de metais, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (Figura 2.7). Ao mesmo tempo em que favorecem a ressonância, as insaturações de sua estrutura tornam estes compostos instáveis e suscetíveis à degradação por diversos fatores tais como pH, temperatura, presença de luz e oxigênio (MARKAKIS, 1982).

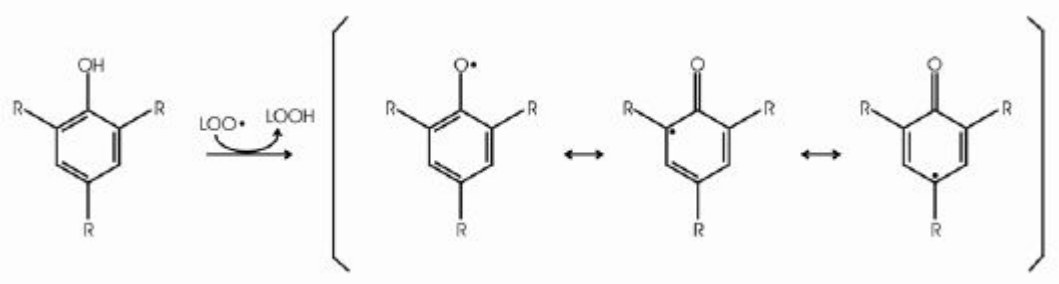


Figura 2.7: Mecanismo antioxidante dos compostos fenólicos (WONG, 1995).

POZO-INSFRAN et al. (2004) estudaram as antocianinas e os fenólicos do açaí, obtendo um teor de 1040mg/L de cianidina-3-glicosídeo como antocianina principal e um teor entre 4 e 212 mg/L para os 16 compostos fenólicos identificados. Os autores tentaram isolar os compostos para avaliar a atividade antioxidante, porém, mediante a diversidade de compostos polifenólicos antioxidantes presentes no açaí, não foi possível obter uma resposta clara para a questão. A capacidade antioxidante da polpa de açaí foi de 48,6 μmol Trolox/mL.

KUSKOSKI *et al.* (2006a) compararam os métodos ABTS, DPPH e ORAC para a avaliação da atividade antioxidante de polpas de frutas tropicais. Foi observada uma forte correlação entre o teor de fenólicos (136,8 mg/100g) e a atividade antioxidante pelos métodos ABTS (9,4 μmol Trolox/g para 7 minutos de reação) e DPPH (8,3 μmol Trolox/g para 60 minutos de reação). Para o método ORAC a resposta foi de 13,8 μmol Trolox/g. A atividade antioxidante da polpa de açaí foi a terceira maior no conjunto das 11 polpas de fruta avaliadas.

As variações nos teores dos compostos bioativos do açaí assim como da sua atividade antioxidante pode ser atribuída tanto aos diferentes locais de origem dos frutos quanto à forma de obtenção das polpas e às condições de transporte e armazenamento das mesmas. Além, naturalmente, da metodologia aplicada para a determinação dos referidos compostos.

KUSKOSKI *et al*. (2006b) avaliaram 15 polpas de frutos tropicais e obtiveram correlação positiva para o teor de compostos fenólicos e de antocianinas em relação a

atividade antioxidante em todos os casos, inclusive para o açaí, por dois métodos de avaliação da atividade antioxidante.

Com o objetivo de avaliar a influencia de variáveis como o teor de vitaminas A e C e dos compostos fenólicos na atividade antioxidante, ZULUETA *et al*. (2007) estudaram 17 tipos de bebidas comerciais à base de leite e frutas adquiridas no mercado espanhol. Os autores propuseram um modelo com base nestas variáveis e concluíram que o teor de vitamina C foi a mais importante, seguida dos compostos fenólicos. A temperatura, os sólidos solúveis e a densidade influenciaram na estabilidade da vitamina C, modificando de forma indireta a atividade antioxidante.

Diversos efeitos biológicos foram atribuídos aos compostos fenólicos, em função do potencial antioxidante dos mesmos, entre eles, a prevenção da arteriosclerose (MIDDLETON JR, 2000), câncer, catarata e doenças degenerativas (BAZZANO *et al*., 2002). Segundo alguns autores faltam testes em seres humanos que comprovem as potenciais propriedades benéficas dos compostos fenólicos (GORINSTEIN *et al*., 1999, TEISSEDRE & LANDRAULT, 2000, SOARES, 2002).

O efeito dos compostos fenólicos do açaí contra células humanas com leucemia foi avaliado por POZO-INSFRAN *et al*. (2006). Foi demonstrado neste estudo que os extratos de açaí foram capazes de estimular a destruição de até 86% das células, o que representa um forte indício do potencial bioativo do fruto.

Segundo BOBBIO *et al*. (2000) o açaí pode ser utilizado como matéria-prima para obtenção de corante natural, uma vez que seus extratos aquosos não possuem efeitos tóxicos e o mesmo apresenta elevado teor de antocianinas.

CONSTANT (2003) desenvolveu um método de extração das antocianinas do açaí, formulou um corante, com maltodextrina e b-ciclodextrina, e realizou a secagem por “spray drier” e liofilização. O corante em pó foi aplicado em iogurte, queijo tipo petit suisse, bebida isotônica líquida e em pó. Para comparação, foi utilizado um corante de antocianinas de uva comercial. Entre os alimentos testados com o corante de açaí,

apenas a bebida isotônica na forma líquida não foi apropriada como aplicação, pois houve rápida degradação das antocianinas do corante. O corante formulado a partir do açaí mostrou-se mais eficiente em relação ao corante comercial de uva, pois a cor foi mais estável com o tempo.

O enriquecimento de iogurte com suco de açaí foi estudado por COISSON *et al*. (2005), que observaram no iogurte enriquecido com 10% (p/p) de suco de açaí, características similares à de um iogurte comercial com suco de mirtilo, sugerindo sua utilização como pigmento natural e funcional para iogurtes, conferindo sabor, cor e aroma aos mesmos.

DE ROSSO & MERCADANTE (2007) avaliaram a estabilidade das antocianinas de acerola e de açaí em diferentes condições de armazenamento e observaram para a polpa de açaí uma degradação de 63% para a cianidina-3-glicosídeo em presença de luz e oxigênio, 50% na presença de luz e nitrogênio, e 10% sob oxigênio na ausência de luz, por um período de dois meses.

O uso do açaí não está restrito à área alimentícia, ou a seus compostos bioativos. Foi desenvolvido recentemente pela Universidade Federal do Pará, em parceria com a Embrapa Amazônia Oriental, um produto odontológico à base de açaí e urucum, cujo pedido de patente foi aprovado nos Estados Unidos em fevereiro de 2007, sob o título de evidenciador de placa bacteriana baseado em corantes naturais (RIBEIRO DE NAZARÉ *et al*., 2007).

De acordo com CÓRDOVA-FRAGA *et al*. (2004), o açaí pode ser utilizado como agente de contraste para exames de ressonância magnética do trato gastrointestional. Os autores detectaram a presença dos metais ferro, manganês e cobre no açaí. Realizaram testes comparativos com soluções de metais, água e um contraste comercial, observando semelhança entre o contraste apresentado pelo açaí e pelo contraste comercial, com a vantagem de não possuir efeitos colaterais. A ingestão de açaí auxiliou no contraste e possibilitou maior definição nos exames de estômago em testes com humanos, comprovando seu potencial de aplicação clínica.

Não existe uma tecnologia otimizada para extração do óleo de açaí, embora o mesmo já seja empregado na formulação de cosméticos. O método comercial de extração utiliza a prensagem do fruto, usando condições adaptadas de outras matérias primas oleaginosas, com rendimento é inferior a 50%. Pesquisas desenvolvidas em escala de bancada (NASCIMENTO, 2004) sugere o uso de enzimas para extração aquosa do óleo de açaí a partir da polpa comercial. Devido a elevada viscosidade da suspensão, o rendimento de extração foi também da ordem de 50%. Neste caso, o óleo obtido apresentou alta estabilidade oxidativa.

2.1.5. Processamento

O açaí é um fruto altamente perecível, sua vida de prateleira é limitada a um prazo de 12 a 72 horas, mesmo sob refrigeração, a depender das práticas de pós-colheita. O acondicionamento, manuseio e transporte adequados são fundamentais para evitar contaminações por coliformes fecais, *Salmonellas* e outros microorganismos patogênicos. Além disso, existe ainda a degradação natural no fruto, promovida pela ação enzimática (COHEN & ALVES, 2006).

O processamento industrial do açaí consiste na seleção, lavagem (em duas etapas, para retirada de sujidades e sanitização dos frutos), amolecimento (maceração, utilizando ou não aquecimento), despolpamento com adição de água para auxiliar o processo, refino, homogeneização, pasteurização e congelamento (COHEN & ALVES, 2006). Segundo ROGEZ (2000), as etapas que mais influenciam na qualidade e no rendimento do açaí são o amolecimento e o despolpamento.

ALEXANDRE *et al.* (2004) aplicaram métodos combinados para a conservação do açaí à temperatura ambiente, utilizando alteração de pH, tratamento térmico e redução da atividade de água. Os autores avaliaram oito formulações com diferentes teores de sacarose e sorbato de potássio, aciduladas e pasteurizadas. Obtiveram três formulações aceitas sensorialmente após cinco meses de vida-de-prateleira, entre elas a mais branda, 25% de sacarose e 0,075% de sorbato de potássio. Foi verificado que a

pasteurização afetou significativamente a cor do açaí, provocando escurecimento e diminuição da cor vermelha. O açaí apenas acidulado e pasteurizado foi rejeitado sensorialmente no primeiro mês de vida-de-prateleira.

Com o objetivo de disponibilizar um produto em boas condições sanitárias e com preço acessível à população, SOUSA *et al*. (2006) estudaram os processos de pasteurização e fervura do açaí adquirido em feiras de Manaus. Foi observado que a pasteurização a 90°C por 10 minutos reduziu a carga microbiana a níveis aceitáveis e que a fervura por um minuto, além de eliminar os microorganismos, foi sensorialmente mais aceita pelos provadores - as alterações de cor foram discretas e o sabor foi praticamente inalterado ao longo da vida-de-prateleira, quatro meses sob congelamento a –18°C.

SOUSA (2000) avaliou a estabilidade das antocianinas de açaí e observou perda de 29% entre 5 e 30 dias de armazenamento a 25°C, do açaí pasteurizado. De acordo com o autor a temperatura de armazenagem é o fator mais importante para a conservação das antocianinas do açaí.

Perdas de 27% no teor de compostos fenólicos e 20% no teor de antocianinas e na atividade antioxidante foram observadas por PACHECO-PALENCIA *et al*. (2007) na clarificação de polpa de açaí por filtração com auxílio de terra diatomácea. Foram testadas as temperaturas de 4 e 20°C para o armazenamento. A temperatura de 4°C foi a mais adequada para preservar os compostos bioativos. O efeito da temperatura foi maior para as antocianinas, que sofreram maior perda em um período de um mês.

2.2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A tecnologia de membranas oferece grande vantagem em relação aos processos térmicos. Em geral, a separação ocorre em temperatura ambiente e sem mudança de fase, o que resulta em uma considerável economia de energia (CHERYAN, 1998). O

emprego de condições amenas de temperatura gera menores perdas nos compostos termossensíveis presentes nos alimentos.

Na indústria de sucos de fruta os processos com membranas de maior interesse são a microfiltração, ultrafiltração e a osmose inversa, nos quais a força motriz é a diferença de pressão aplicada à membrana. Nos processos de microfiltração e ultrafiltração, são utilizadas membranas porosas, cuja diferença entre elas está no tamanho de soluto que é retido em cada uma, que diminui da microfiltração para a ultrafiltração. O mecanismo de separação nestes casos é a convecção, diferente do que ocorre na osmose inversa, onde são utilizadas membranas densas e a retenção de soluto se dá em função da retenção nominal de um soluto padrão, de baixo peso molecular, como o cloreto de sódio, por exemplo. No processo de osmose inversa o soluto precisa se dissolver na superfície da membrana e atravessar a espessura da membrana, encontrando resistência muito maior do que a oferecida nos processos de microfiltração e ultrafiltração, que possuem poros maiores (Figura 2.8).

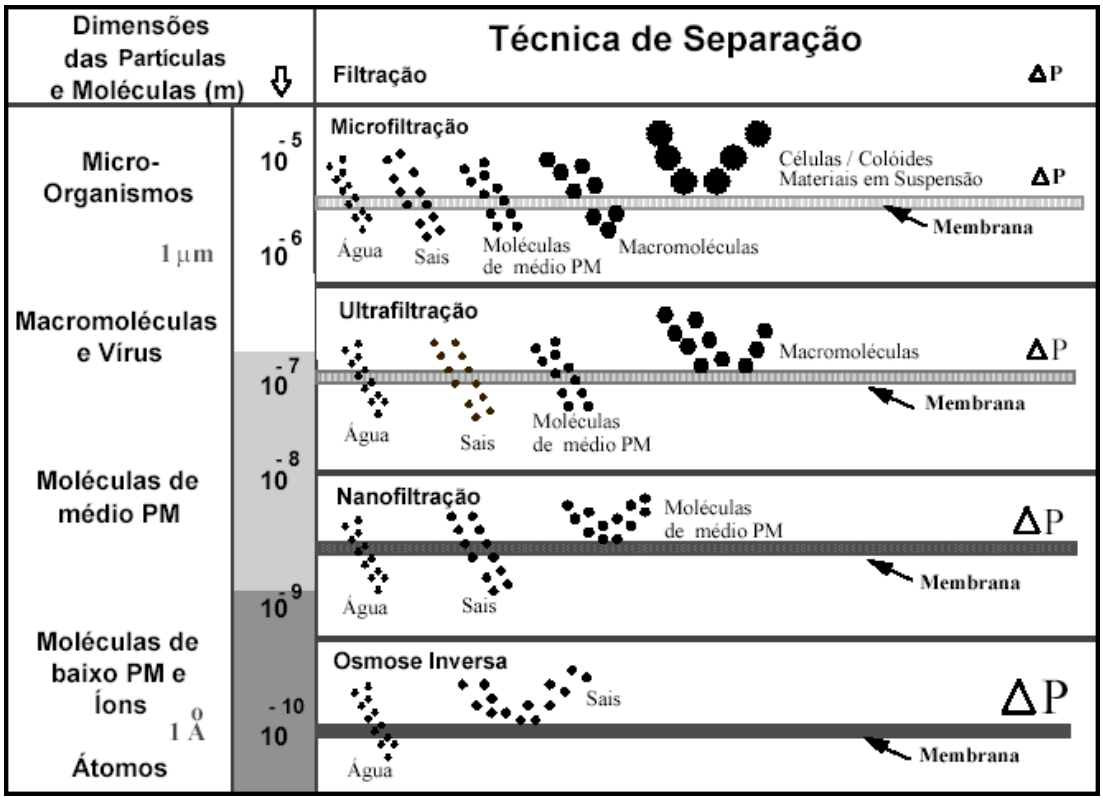


Figura 2.8: Separação entre os processos de acordo com o tamanho dos poros (HABERT *et al*., 2006).

2.2.1. Limitações

No decorrer dos processos de separação por membrana, devido à seletividade das mesmas, ocorre uma concentração de solutos próximos à superfície da membrana, formando uma camada de polarização. Este fenômeno é mais acentuado na filtração convencional, fluxo perpendicular, quando comparado à filtração tangencial, no qual o fluxo é paralelo, Figura 2.9 (CHERYAN, 1998).

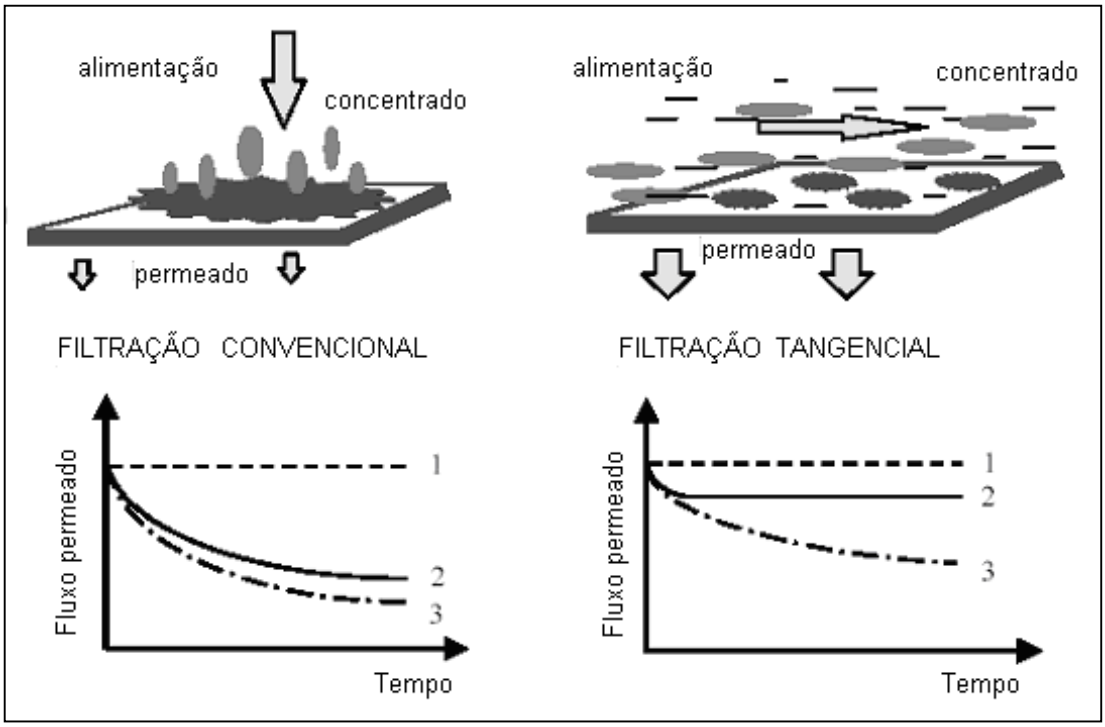


Figura 2.9: Comparação entre os fluxos para a filtração convencional e tangencial: (1) solvente puro, (2) solução, representando o fenômeno de polarização, (3) solução, representando o fenômeno de polarização associado ao entupimento dos poros (HABERT *et al*., 2006).

A polarização da concentração é um fenômeno dinâmico reversível, inerente aos processos seletivos de separação. Provoca uma resistência adicional à transferência de massa, que pode ser reduzida de acordo com as condições de escoamento. A medida que a velocidade tangencial aumenta, a espessura da camada polarizada diminui, levando a um aumento do fluxo através da membrana. O acúmulo de material pode levar à

formação de uma camada gel, que pode ser removida por um procedimento de limpeza adequado (CHERYAN, 1998).

Mesmo quando se opera em fluxo tangencial é comum se observar uma redução contínua do fluxo ao longo do tempo. Este efeito ocorre principalmente em membranas porosas, pois, além da polarização da concentração, outros fenômenos podem ocorrer. As espécies presentes na solução processada podem provocar incrustações na membrana, como adsorção, entupimento ou depósito de material em suspensão. Este conjunto de fenômenos depende de parâmetros físicos e químicos, como concentração, temperatura, pH, força iônica e interações específicas. Ao contrário do fenômeno de polarização da concentração, cujos efeitos podem ser reduzidos ou controlados, os efeitos de incrustação são caracterizados por declínio irreversível no fluxo através da membrana (CHERYAN, 1998).

Para diminuir os efeitos dos fenômenos de polarização e incrustação é necessário controlar a temperatura, a velocidade de circulação e a pressão. Embora a força motriz dos processos de microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa seja o gradiente de pressão, o aumento da pressão não se traduz necessariamente em aumento de fluxo. Quando se atinge a pressão limite do sistema, o fluxo de permeado permanece inalterado com o aumento da pressão, pois a resistência ao transporte causada pela polarização de concentração em pressões superiores ao limite é muito elevada (BAKER, 1996).

A limpeza e sanitização da membrana são necessárias para garantir a higiene e para restabelecer o fluxo. É recomendado que seja feita uma limpeza a cada início e final do processo, e que seja repetida até que o fluxo original seja alcançado. O método de limpeza depende da resistência química da membrana e do soluto utilizado (MULDER, 1991).

2.2.2. Microfiltração e ultrafiltração

A microfiltração e a ultrafiltração envolvem a separação de um grande número de macromoléculas. O que diferencia esses dois processos é o tamanho do poro da membrana, e consequentemente a pressão de operação. A ultrafiltração exige maiores pressões para a separação, pois apresenta poros menores em relação aos da microfiltração.

O desempenho dos processos de microfiltração e ultrafiltração é dado pelo fluxo de permeado, definido como o volume de fluido (V) que atravessa a membrana por unidade de tempo (Δt) e área de filtração (A), de acordo com a Equação 2.1:

$$J = V / A \, \Delta t \qquad \textbf{[Eq. 2.1]}$$

A microfiltração de suco de caju foi avaliada por CAMPOS *et al*. (2002), precedida de um pré-tratamento enzimático. A clarificação foi conduzida em módulo tubular de polimérico, com tamanho de poro de 0,3μm e área de 0,05m^2, a uma pressão transmembrana de 2bar e temperatura de 30°C. Devido ao fenômeno de polarização da concentração e a possível compactação da membrana o fluxo sofreu um declínio acentuado e atingiu um patamar de 70L/hm^2 após 20 minutos de processo. O clarificado armazenado a 4°C, após um período de dois meses, não apresentou alteração de cor e luminosidade, e permaneceu sendo uma boa fonte de vitamina C, apesar da redução de 46% em seu valor inicial.

Considerando a vitamina C e a atividade antioxidante do kiwi, CASSANO *et al*. (2006) estudaram sua clarificação por ultrafiltração, apresentando um permeado com redução de apenas 8% no teor de atividade antioxidante em relação ao suco integral. A ultrafiltração foi conduzida após um tratamento enzimático, em sistema de módulo tubular polimérico, com retenção nominal de 15KDa e área de 0,23m^2. O fenômeno de polarização da concentração foi observado para as três temperaturas de operação e os fluxos apresentaram dependência positiva com a temperatura. A melhor condição operacional, 25°C a 9bar e vazão de 700L/h, foi selecionada de acordo com desempenho

do processo e qualidade do fluxo, apresentando um fluxo médio de 16L/hm^2 e redução de 8% na atividade antioxidante.

A clarificação de suco de limão foi estudada por ESPAMER *et al*. (2006). Os testes foram realizados por membrana preparada em laboratório, com tamanho médio de poro de 0,2μm. Na condição de 20°C, velocidade de circulação de 1m/s e pressão transmembrana de 0,6bar, sem o auxílio de pré-tratamento, os autores obtiveram um fluxo médio em torno de 25L/hm^2.

FONTES & CAMINOTO (2007) avaliaram a microfiltração de suco de açaí diluído e refinado, com o objetivo de reter fibras e posteriormente caracterizar as antocianinas das frações do permeado e retido do processo. Os autores atribuíram a baixa produtividade obtida ao tamanho de poro utilizado (0,2 e 0,6μm) e sugeriram novos experimentos com poros maiores, na faixa de 1 a 2μm.

As condições operacionais da microfiltração do açaí fino, não pasteurizado, foram avaliadas por CRUZ *et al*. (2007), que operaram um sistema de membranas tubulares cerâmicas de α-alumina, com tamanho de poro de 0,1μm e área filtrante de 0,022m^2. O fluxo médio obtido para temperatura de 25°C com pressão transmembrana de 3,4bar foi de 136L/hm^2, com fator de concentração volumétrico de 1,8.

2.2.3. Osmose Inversa

A osmose inversa retém quase todos os solutos dissolvidos, incluindo sais e íons, permitindo a passagem de solvente. O termo osmose inversa se deve ao fato do fluxo de permeado do processo ocorrer no sentido inverso ao do fluxo osmótico (BAKER, 2004).

Quando uma membrana semipermeável separa uma solução de um solvente puro, haverá um fluxo de solvente na direção da solução (Figura 2.10A), porque existe uma diferença de potencial químico entre as duas fases; com isso o solvente atravessa a

membrana para equilibrar o potencial químico dos dois lados, uma vez que o soluto não pode ultrapassar a membrana. A diferença de pressão gerada entre o solvente e a solução, neste momento, é a diferença de pressão osmótica, e como não existe mais força motriz atinge-se o equilíbrio osmótico (Figura 2.10B). A osmose inversa ocorre quando se aplica uma diferença de pressão no lado da solução, forçando o solvente a atravessar a membrana para o lado do solvente puro, rompendo o equilíbrio, invertendo o fluxo osmótico (Figura 2.10C). Para tanto a diferença de pressão aplicada deve ser superior à diferença de pressão osmótica da solução (BAKER, 2004).

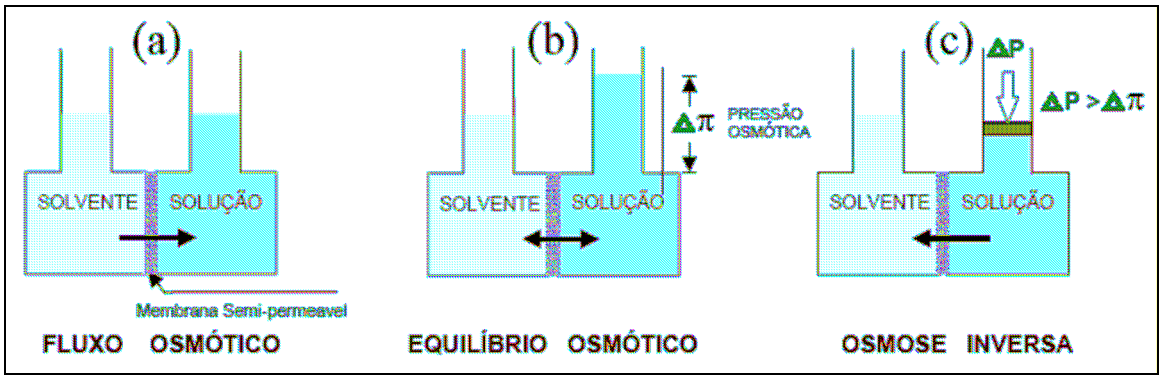


Figura 2.10: Representação do fluxo osmótico (A), do equilíbrio osmótico (B) e da osmose inversa (C) (HABERT *et al*., 2006).

O fluxo através da membrana pode ser representado pela Equação 2.2:

$$J = Lp\ (\Delta P - \Delta\pi) \qquad \textbf{[Eq. 2.2]}$$

onde $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica.

A integração dos processos de ultrafiltração, osmose inversa e evaporação osmótica para a clarificação e a concentração de sucos cítricos e de cenoura foi avaliada por CASSANO *et al*. (2003). Em todas as etapas dos processos foi avaliada a atividade antioxidante do suco. O suco concentrado obtido apresentou boa qualidade no que diz respeito à atividade antioxidante e um teor de sólidos solúveis em torno de 60-63g/100g. De acordo com os autores o processo de osmose inversa para concentração de sucos é limitado pelas altas pressões osmóticas, razão pela qual sugere-se a sua utilização como

uma técnica de pré-concentração de sucos até um teor de 30g/100g de sólidos solúveis, correspondente a uma pressão osmótica de 50 bar.

MATTA *et al*. (2004) aplicaram microfiltração e osmose inversa na clarificação e concentração de suco de acerola e verificaram que a preservação do teor de ácido ascórbico foi uma das características mais importantes na qualidade do produto. O suco clarificado teve boa aceitação segundo a análise sensorial realizada. Na etapa de concentração, o suco com 7°Brix atingiu 29,2^{o}Brix e o aumento de vitamina C foi proporcional à concentração.

De acordo com o trabalho de RODRIGUES *et al*. (2004), que estudaram a osmose inversa e a evaporação osmótica para concentração de camu-camu clarificado por microfiltração, as duas etapas de concentração foram eficazes na preservação da vitamina C. O suco de camu-camu clarificado apresentava um teor de sólidos solúveis de 64g/kg antes da concentração e atingiu um teor de 255g/kg na etapa de osmose inversa, e 640g/kg na etapa de evaporação osmótica. A perda durante a concentração foi de apenas 3%.

CASSANO *et al*. (2004) produziram suco de kiwi concentrado através de um processo integrado de ultrafiltração e evaporação osmótica, avaliando a atividade antioxidante como parâmetro de qualidade. A concentração atingiu 60°Brix e foi observada uma pequena redução da capacidade antioxidante do suco, apesar da manutenção do teor de vitamina C. Com o objetivo de recuperar o aroma do suco de kiwi, CASSANO et al. (2006) propuseram a integração entre ultrafiltração, evaporação osmótica e pervaporação. Foi observado que a pervaporação deve ser realizada antes da etapa de clarificação por ultrafiltração, para minimizar as perdas. Ao fim do estudo foi proposta a reinserção do aroma recuperado no concentrado, que pode receber também parte do retido da ultrafiltração pasteurizado para evitar contaminação.

O suco de caju foi estudado por CIANCI et al. (2005), que utilizaram microfiltração e osmose inversa para a clarificação e concentração do mesmo. O suco clarificado obtido apresentou 12,1^{o}Brix e foi concentrado até 28,6^{o}Brix. O teor de

vitamina C aumentou em 2,3 vezes e o suco concentrado foi considerado uma excelente fonte de vitamina C.

GALAVERNA et al. (2008) aplicaram ultrafiltração, osmose inversa e evaporação osmótica para concentrar suco de laranja em duas etapas, atingindo 30 e 60°Brix respectivamente. O estudo avaliou o efeito do processamento sobre os compostos bioativos e sobre a atividade antioxidante do suco, tendo sido observada uma perda de 15% da capacidade antioxidante do suco, devido à degradação da vitamina C (15%) e das antocianinas (20%). Entretanto, as perdas foram consideradas pequenas em comparação à evaporação, de 26%, 30% e 36% na mesma ordem. O processo integrado permitiu oferecer um suco rico em compostos bioativos, de coloração e aroma característicos, merecendo destaque em relação ao processo térmico convencional.

3. *MATERIAL E MÉTODOS*

3.1. MATÉRIA-PRIMA

Foi utilizado como matéria-prima açaí grosso não pasteurizado, comprado diretamente de uma empresa produtora, situada em Belém, Pará. O açaí grosso foi transportado congelado e ao abrigo de luz, para evitar a ação de enzimas e a degradação de compostos bioativos, permanecendo na câmara de congelamento até a realização dos experimentos.

3.2. PRÉ-TRATAMENTOS

A fim de possibilitar o processamento do açaí grosso no sistema de osmose inversa, o açaí grosso foi submetido a duas formas de pré-tratamento: centrifugação e centrifugação combinada com microfiltração. Foram utilizados processos físicos (Figura 3.1), minimizando desta forma as modificações químicas e sensoriais indesejadas na matéria-prima.

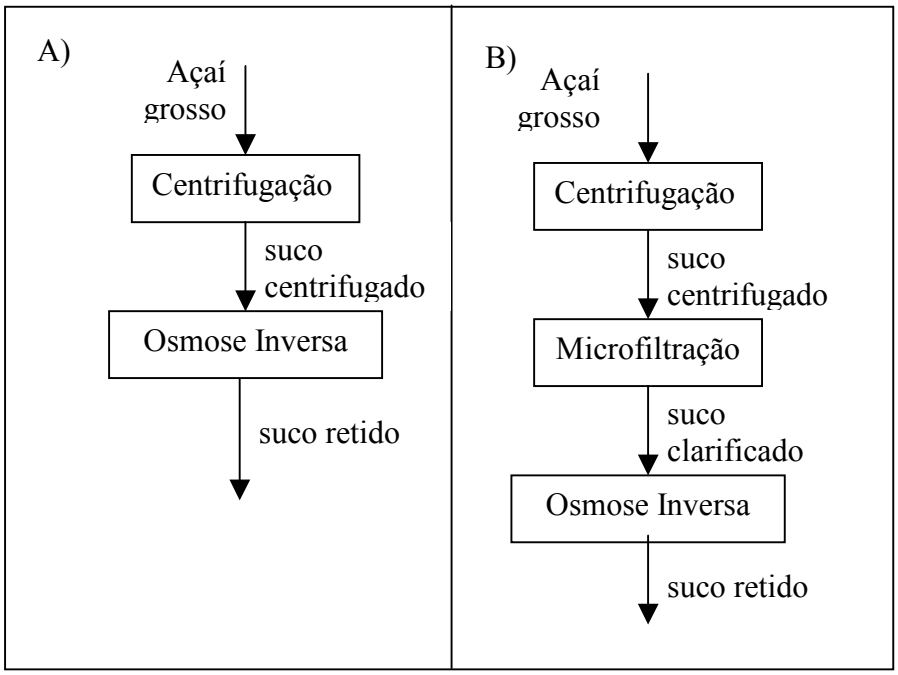


Figura 3.1: Diagrama de blocos do pré-tratamento do açaí grosso.

Em cada etapa dos procedimentos descritos acima foram recolhidas amostras de todas as correntes para determinação das propriedades físicas e químicas e quantificação dos compostos bioativos.

Os experimentos foram realizados nas plantas-piloto de operações unitárias II e IV da Embrapa Agroindústria de Alimentos.

3.2.1. Centrifugação

Foi utilizada uma centrífuga de cesto International Equipment Company, modelo SIZE 2 com rotação de 406g. O suco centrifugado e a torta foram imediatamente congelados para uso posterior.

3.2.2. Microfiltração

A microfiltração do suco centrifugado foi realizada em dois sistemas formados por módulos tubulares comerciais (Figura 3.2), de acordo com o diagrama da Figura 3.3. O primeiro, de α-alumina TIA com tamanho de poro de 0,1μm e área de filtração de 0,022m^2; e o segundo, de poli(éter sulfona) KOCH, com tamanho de poro de 0,3μm e área de filtração de 0,05m^2 .

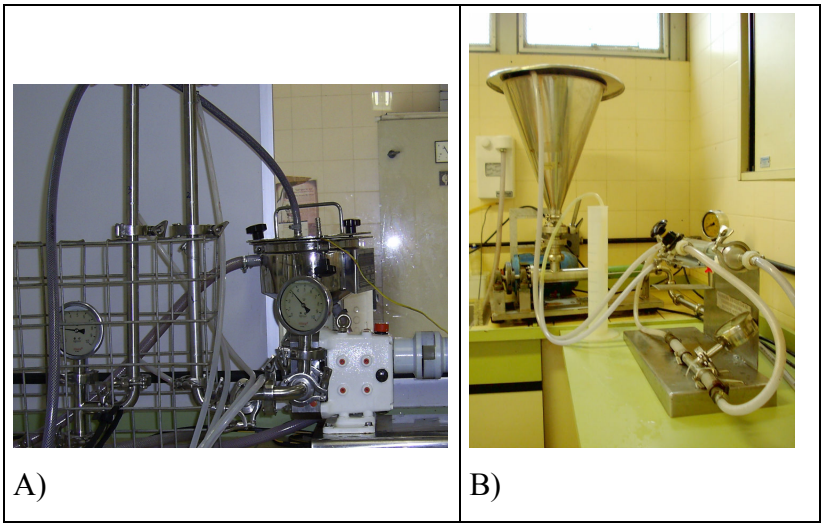


Figura 3.2: Sistemas de microfiltração cerâmico A) e polimérico B).

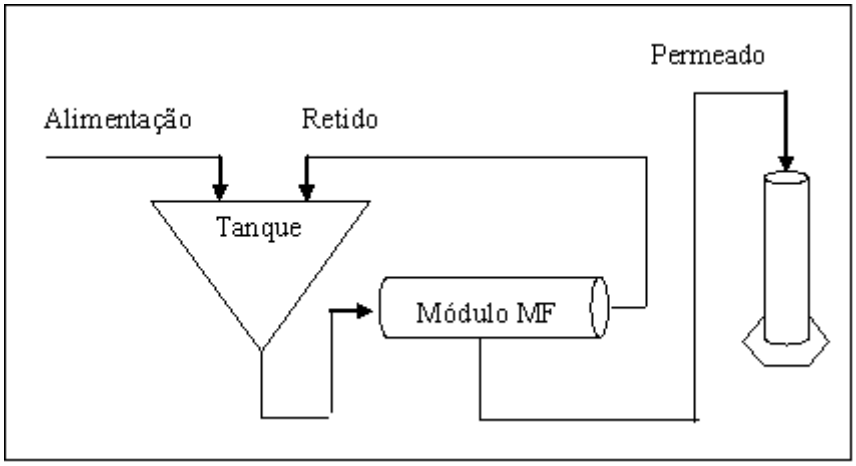


Figura 3.3: Diagrama do processo de microfiltração (MF).

O tanque de alimentação do sistema cerâmico tem capacidade de 4,5L e o processamento foi conduzido com até 4L de volume inicial de alimentação. Já no sistema polimérico a capacidade é de 12L e o volume de alimentação variou entre 6 e 10L.

A microfiltração foi conduzida variando-se a temperatura e o fator de concentração volumétrico (FCV), este definido pela Equação 3.1.

$$FCV = \frac{\text{volume de alimentação}}{\text{volume de retido}} = \frac{\text{volume de alimentação}}{\text{volume de alimentação - volume de permeado}} \qquad \textbf{[Eq. 3.1]}$$

Os processos foram todos conduzidos a um gradiente de pressão aplicada à membrana de 2 bar e a uma vazão de recirculação de 900 L/h. A vazão e o volume de permeado foram medidos em intervalos de 10 minutos para o cálculo do fluxo de permeado e do fator de concentração volumétrico, respectivamente.

O suco clarificado obtido em cada experimento foi congelado para ser concentrado posteriormente. Foram conduzidos 18 processos de microfiltração para a obtenção do volume de suco clarificado necessário para os experimentos de osmose inversa. A quantidade média de suco clarificado produzido por processo foi de 5 L.

3.3. OSMOSE INVERSA

Foi utilizado um módulo plano de osmose inversa da DSS, tipo quadro e placas, com 17 placas de membranas de filme composto, de poli(amida), com rejeição nominal ao NaCl igual a 95%, com área total de 0,61m^2 e controle de temperatura por trocador de calor acoplado. O sistema pode ser visualizado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Módulo de Osmose Inversa.

Os processos de osmose inversa foram conduzidos em regime permanente e em regime transiente. Na operação em regime permanente, com recirculação de permeado e retido, que simula um processo em estado estacionário, não há concentração - o fator de concentração volumétrico é igual a 1 (Figura 3.5), enquanto que em regime transiente o permeado é recolhido continuamente (Figura 3.6), ocorrendo, assim, a concentração dos solutos, que são retidos pela membrana. Neste caso, o fator de concentração volumétrico depende do volume de permeado recolhido.

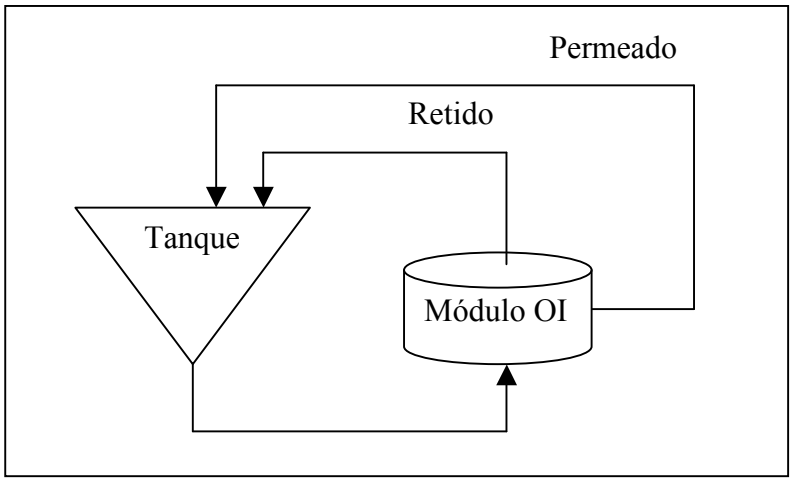


Figura 3.5: Diagrama do processo de osmose inversa (OI) operando em regime permanente.

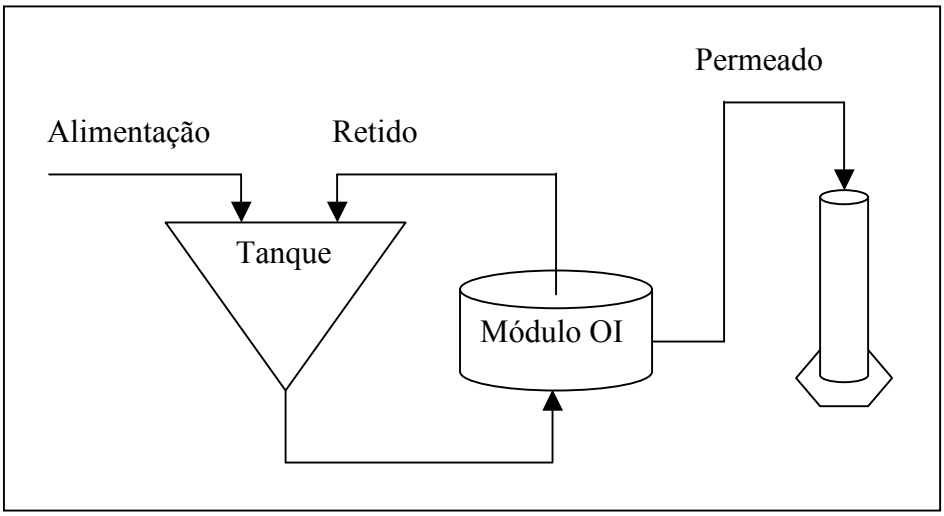


Figura 3.6: Diagrama de blocos do processo de osmose inversa (OI) operando em regime transiente.

3.3.1. Operação em regime permanente

A fim de avaliar o efeito das variáveis de processo (temperatura e pressão) sobre as características físicas e químicas do suco clarificado foi delineado um planejamento fatorial 2^2 com três réplicas no ponto central, para o processo de osmose inversa com operação em regime transiente.

Os níveis mínimo e máximo das variáveis independentes, temperatura e pressão (Tabela 3.1), foram definidos em função dos limites do sistema e das características do produto. A pressão de operação máxima do sistema de osmose inversa é de 60 bar. A faixa de temperatura selecionada entre 25°C e 45°C, próximo à temperatura ambiente, é normalmente utilizada em processos com membranas quando a matéria prima é termossensível. As variáveis de resposta avaliadas foram o fluxo permeado, a atividade antioxidante e os teores totais de compostos fenólicos e de antocianinas.

Tabela 3.1: Níveis do planejamento para a osmose inversa, operação em sistema fechado.

Variáveis	Nível inferior (-1)	Ponto central (0)	Nível superior (+1)
Temperatura (°C)	25	35	45
Pressão (bar)	40	50	60

Todos os experimentos foram realizados com volume de 6 L de suco clarificado. A vazão de permeado e o teor de sólidos solúveis do retido foram determinados a cada 30 minutos, para o cálculo do fluxo e verificação de vazamentos no sistema. O tempo total de processo foi de duas horas. Amostras da alimentação e do retido foram retiradas, congeladas e armazenadas para as análises físicas e químicas.

3.3.2. Operação em regime transiente

Com base nos resultados obtidos nos testes de osmose inversa operando em regime permanente, foram selecionadas a temperatura e a diferença de pressão a ser aplicada à membrana, para a realização dos testes de concentração do suco clarificado.

Foram realizados dois processos de concentração, em batelada alimentada, onde o volume inicial de suco clarificado foi de 10L, com alimentação de 1L de suco a cada 1L de permeado recolhido. Para cada processo foram utilizados 25L de suco. O acompanhamento do processo foi similar ao realizado no regime permanente, determinando-se as vazões de permeado e os volumes acumulados, em função do tempo de processo e recolhendo-se amostras das frações para realização das análises físicas e químicas.

Os processos foram interrompidos no limite de operação do sistema, ou seja, a partir do momento em que foi verificada a desestabilização da pressão aplicada.

3.3.3. Permeabilidade da membrana

Para a caracterização da membrana de osmose inversa foi avaliada a permeabilidade hidráulica, e, conseqüentemente, a resistência da membrana a transferência de massa. A permeabilidade ao suco clarificado foi avaliada para caracterização do processo.

Para a determinação da permeabilidade hidráulica e da resistência da membrana, recirculou-se água destilada no sistema e mediu-se continuamente a vazão de permeado, e, conseqüentemente, o fluxo, em função do gradiente de pressão aplicada a uma temperatura determinada. Para estimativa da permeabilidade, os dados foram ajustados por regressão linear de acordo com a Equação 3.2:

$$J = L_p (\Delta P) \qquad \textbf{[Eq. 3.2]}$$

onde L_p é a permeabilidade e ΔP a pressão aplicada à membrana (pressão média entre as pressões de antes e depois da membrana).

A resistência da membrana foi calculada pela Equação 3.3:

$$R_m = 1 / \eta L_p \qquad \textbf{[Eq. 3.3]}$$

A permeabilidade ao suco clarificado foi obtida de forma análoga, utilizando-se o suco ao invés de água destilada.

3.4. LIMPEZA DO SISTEMA DE MEMBRANAS

Após cada processo foi realizada a limpeza do sistema. Para os sistemas de microfiltração o procedimento adotado foi o seguinte:

a – Lavagem com água à temperatura ambiente, com descarte das correntes de retido e de permeado até a remoção dos resíduos de suco (detectada por inspeção visual).

b – Lavagem com solução de hidróxido de sódio 1% à temperatura de 40°C por 20 minutos, com recirculação das duas correntes.

c – Adição de 200 ppm de cloro, deixando recircular por 20 minutos.

d – Adição de 1 mL de detergente comercial para limpeza de membranas, deixando recircular por mais 20 minutos.

e – Enxague com água filtrada até que o pH do permeado fosse neutro, ou igual ao da água, descartando-se as correntes de saída.

Após o procedimento de limpeza a permeabilidade hidráulica era medida e comparada com a anterior. A membrana é considerada limpa quando a permeabilidade é

maior ou igual a 90 % do seu valor original. Caso contrário era realizado um novo procedimento de limpeza, sem adição de detergente, e o fluxo era novamente avaliado.

Para as membranas de osmose inversa o procedimento de limpeza foi realizado suprimindo-se os itens c e d e reduzindo-se a concentração da solução de hidróxido de sódio para 0,5 %.

3.5. PROCESSAMENTO DA TORTA

A torta resultante da etapa de centrifugação foi utilizada para recuperação do óleo de açaí. Esta etapa foi realizada no laboratório de Processamento de Matérias Primas Vegetais do Ladeq, EQ/UFRJ.

A torta descongelada foi desidratada em secador de bandejas Macanuda (Figura 3.7) com fluxo de ar convectivo e a seguir esmagada durante uma hora em uma prensa hidráulica manual Carver (Figura 3.8), com pressão máxima de 345 bar.

Figura 3.7: Secagem da torta em bandejas de alumínio.

Figura 3.8: Prensa manual para extração a quente do óleo de açaí.

3.5.1. Planejamento experimental

Foi delineado um planejamento fatorial 2^2 com três réplicas no ponto central para avaliar simultaneamente o efeito da temperatura e do tempo de secagem no rendimento de extração. A escolha dos níveis (Tabela 3.2) de temperatura foi determinada a partir de testes preliminares, que detectaram crescimento de fungos para valores inferiores a 50°C. Para minimizar a formação de peróxidos foi adotada como temperatura máxima 60°C. O tempo foi selecionado de forma a reduzir a umidade, evitando, entretanto, que o material ficasse completamente seco e favorecesse a formação de compostos de oxidação (PALACIO, 2006).

Tabela 3.2: Níveis de temperatura e tempo aplicados no aproveitamento da torta.

Variáveis	Nível inferior (-1)	Ponto central (0)	Nível superior (+1)
Temperatura (°C)	50	55	60
Tempo (horas)	16	20	24

A massa de torta utilizada na secagem foi de 1 kg para cada experimento, porém ao término da secagem apenas parte da massa era prensada, em função da

capacidade da prensa, tendo sido utilizada 400 g. O óleo bruto obtido por prensagem dessa massa foi pesado e filtrado a vácuo em funil de Buchner para remoção das fibras que permeiam pelos orifícios da prensa. Este óleo foi armazenado sob refrigeração até o momento das análises de qualidade.

3.6. METODOLOGIA ANALÍTICA

As análises físicas e químicas das amostras de açaí grosso e de suco, item 3.6.1 ao 3.6.9, foram realizadas nos laboratórios de apoio às plantas-piloto de operações unitárias I e II da Embrapa Agroindústria de Alimentos, enquanto que as análises das amostras de óleo, item 3.6.10 ao 3.6.15, foram realizadas no laboratório de Processamento de Matérias Primas Vegetais do Ladeq, EQ/UFRJ.

3.6.1. Atividade antioxidante

Determinação da atividade antioxidante pelo método espectrofotométrico usando uma adaptação do método de descoloração do radical livre ABTS (2,2, azino-bis (3 etilbenztiazolina-ácido 6 sulfônico)) de acordo com RE *et al.* (1999). A leitura de absorbância foi realizada a 735nm e o resultado foi expresso em equivalente de Trolox (ácido 6-hidroxi-2-5-7-8-tetrametilcromo2-carboxílico), de acordo com a curva padrão.

A extração foi realizada em duas etapas, nas quais a amostra foi submetida a soluções com diferentes polaridades. Primeiro, a amostra foi exposta a uma solução de metanol 50% por um período de uma hora e depois a uma solução de acetona 70% por mais uma hora.

Para o suco clarificado e concentrado, a etapa de extração foi suprimida, sendo necessária apenas uma diluição no momento reação.

3.6.2. Fenólicos totais

A quantificação de fenólicos totais foi feita pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteau (SINGLETON & ROSSI, 1965) com leitura de absorbância a 760nm. O resultado foi expresso em equivalentes de ácido gálico, de acordo com a curva padrão.

Os extratos foram obtidos por contato da amostra com acetona 70% por um período de 30 minutos, conforme descrito pelos mesmos autores. As amostras de suco clarificado não sofreram extração e foram diretamente diluídas antes da reação.

3.6.3. Antocianinas totais e monoméricas

Foram utilizados dois métodos espectrofotométricos para a análise de antocianinas totais. Para as amostras de pré-tratamento (açaí grosso, suco centrifugado e correntes do processo de microfiltração - alimentação, permeado e retido) foi empregado o método de FULEKI (1968) com extração prévia de 12 horas em solução de etanol e ácido clorídrico 0,1N (85:15), pH 1,0, e leitura de absorbância a 535nm. Para as amostras de suco clarificado e concentrado na osmose inversa foi adotada a metodologia do pH diferencial, que permite expressar tanto antocianinas totais quanto monoméricas (WROLSTAD, 1976).

Para o suco clarificado (antes e após a concentração) não foi realizada extração. O suco foi diluído em um tampão (pH 1,0 e 4,5) e dentro de um período de 15 a 60 minutos foi realizada a leitura de sua absorbância nos comprimentos de onda de 510 e 700nm.

Em ambos os casos o resultado foi expresso em equivalentes de cianidina-3-glicosídeo, principal antocianina presente no açaí.

3.6.4. Sólidos solúveis

Para as amostras de açaí grosso, suco centrifugado e para o retido da microfiltração, que possuem fração insolúvel, foi aplicada uma filtração em papel de filtro de filtração rápida para posterior leitura em refratômetro Bellingham + Stanley Limited, com escala em graus Brix (ADOLFO LUTZ,1985). Para as amostras de suco clarificado foi realizada a leitura direta.

3.6.5. Teor de polpa

Determinação da quantidade de polpa em suspensão através da centrifugação da amostra por 15 minutos a 1500 RPM. Procedimento não realizado para o suco clarificado.

3.6.6. pH

Leitura direta a 25°C em pHmetro Metron, utilizando para a calibração soluções tampão de referência Metron, pH 4,0 e pH 7,0 (ADOLFO LUTZ,1985).

3.6.7. Acidez

Determinação da acidez total titulável por método potenciométrico, utilizando solução de hidróxido de sódio em titulador automático Metron. Titulação até o ponto de virada da fenolftaleína, pH 8,2 (AOAC, 2003).

3.6.8. Sólidos totais

Secagem em estufa a vácuo a 60°C, com pesagem até peso constante na terceira casa decimal (ADOLFO LUTZ,1985).

3.6.9. Densidade

Determinada apenas para amostras de suco clarificado, onde foi realizada leitura direta a 20°C em densímetro digital AP Paar.

3.6.10. Teor de ácidos graxos livres

Determinação do teor de ácidos graxos livres segundo o método AOCS Ca-5a-40 e expresso em p/p de ácido oléico (AOCS, 2004).

3.6.11. Índice de peróxidos

Determinação do índice de peróxidos de acordo com o método oficial da AOCS Cd-8-53 (AOCS, 2004).

3.6.12. Índice de iodo

Determinação do índice de iodo de acordo com o método oficial da AOCS Cd-1-25g (AOCS, 2004).

3.6.13. Índice de saponificação

Determinação do índice de saponificação de acordo com o método oficial da AOCS Cd-3-25 (AOCS, 2004).

3.6.14. Índice de acidez

Determinação do índice de acidez segundo o método AOCS Ca-5a-40 (AOCS, 2004).

3.6.15 Teor de óleo residual

Determinação do óleo residual em extrator do tipo Soxhlet utilizando éter de petróleo 30-60°C, sob refluxo por 16horas (AOCS, 2004).

3.7. ANÀLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Foram avaliadas as variáveis: pH, densidade, sólidos solúveis, sólidos totais, teor de polpa, índice de cor, atividade antioxidante, fenólicos totais, antocianinas totais, monoméricas. Sendo tomadas como variáveis de resposta a atividade antioxidante, fenólicos totais e antocianinas totais.

Como normalmente ocorre em matérias primas vegetais, o valor absoluto das variáveis para a corrente de alimentação foi distinto em cada processo. Portanto avaliou-se, em todos os casos, o efeito do processo pela análise comparativa das correntes, retido (R) ou concentrado (C), com a alimentação (A).

Uma alternativa para permitir a comparação dos resultados e a avaliação estatística dos mesmos foi a padronização de um valor fixo para a alimentação, sendo este valor a média entre os valores obtidas em todos os processos. O retido foi corrigido de acordo com o novo valor de alimentação obtido, aplicando-se uma regra simples de proporção entre o valor determinado para a alimentação, o valor médio da alimentação (padronizado) e o valor determinado para o retido (Equações 3.4 e 3.5).

$$A = A(c) = A(m) \qquad \textbf{[Eq. 3.4]}$$

$$R(c) = R(o)*A(m)/A(o) \qquad \textbf{[Eq. 3.5]}$$

onde os índices (c) e (m) representam o valor corrigido e o valor médio, respectivamente.

4. *RESULTADOS E DISCUSSÃO*

4.1. PRÉ-TRATAMENTO

4.1.1. Centrifugação

A centrifugação do açaí grosso resultou em duas correntes: suco centrifugado e torta. O rendimento em suco foi de 68%, o que corresponde a 32% de torta. Os efeitos da centrifugação sobre as características do açaí estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Características do açaí grosso e do suco centrifugado[1,2].

Parâmetro[3]	Açaí grosso	Suco centrifugado
pH	$4,1^{a} \pm 0,0$	$4,1^{a} \pm 0,0$
Sólidos solúveis (^{o}Brix)	$2,4^{a} \pm 0,1$	$2,3^{a} \pm 0,1$
Sólidos totais (%)	$15,8^{a} \pm 0,1$	$4,3^{b} \pm 0,1$
Acidez* (g/100g)	$0,3^{a} \pm 0,0$	$0,2^{a} \pm 0,0$
Teor de polpa (%)	$53,2^{a} \pm 1,6$	$6,5^{b} \pm 0,8$
Atividade antioxidante (μmol Trolox/g)	$35,2^{a} \pm 2,3$	$23,4^{b} \pm 2,5$
Fenólicos totais** (mg/100g)	$524,0^{a} \pm 14,6$	$355,8^{b} \pm 12,2$
Antocianinas totais*** (mg/100g)	$61,7^{a} \pm 2,6$	$45,8^{b} \pm 4,5$

[1] = valores médios de 3 determinações com seus respectivos desvios padrão

[2] = letras iguais, na linha, são consideradas iguais com grau de certeza de 95%

[3] = expressas em equivalente de: *ácido cítrico, ** = ácido gálico, *** = cianidina-3-glicosídeo

Não houve diferença significativa entre os valores médios de pH, sólidos solúveis e acidez do açaí grosso e do suco centrifugado, entretanto, os compostos bioativos foram alterados pela centrifugação, como se pode observar na Tabela 4.1. A atividade antioxidante, os compostos fenólicos totais e antocianinas totais reduziram, respectivamente, 66%, 68% e 74%. Estes resultados indicam uma associação dos compostos bioativos à fração insolúvel do fruto, conforme reportado por CRUZ *et al.* (2007), quando avaliaram o efeito do refino e da centrifugação sobre os compostos

bioativos do açaí. Eles observaram que o refino foi o tratamento que provocou menor perda no teor de compostos fenólicos e de antocianinas, apesar da centrifugação ter sido mais indicada para a clarificação por microfiltração, devido à redução no teor de sólidos totais.

Ainda na Tabela 4.1 pode-se constatar a grande redução do teor de polpa e de sólidos totais no suco centrifugado, de 88 e 73% respectivamente, o que, entretanto, não foi suficiente para a utilização do suco centrifugado diretamente no sistema de osmose inversa. Assim, só foi possível avaliar a concentração do suco de açaí por osmose inversa, após clarificação do suco centrifugado por microfiltração.

Diversos autores propuseram a redução no teor de sólidos por hidrólise enzimática da polpa associado à microfiltração (VAILLANT et al., 2001, CAMPOS et al., 2002, RODRIGUES et al., 2004, MATTA et al., 2004, CASSANO et al., 2006). VAILLANT *et al*. (2001), utilizando sucos de manga, tangerina, laranja, maçã, maracujá e amora, obtiveram reduções de 30 a 60%, dependendo do suco avaliado. Entratanto neste estudo não foram avaliados os efeitos do tratamento enzimático sobre o teor dos compostos bioativos presentes nos sucos.

A redução no potencial antioxidante do suco centrifugado em relação ao da polpa original foi 35%. Apesar desta diminuição, o valor de 23,4μmol Trolox/g no suco centrifugado é, ainda, elevado, frente a outros sucos e polpas de fruta na forma integral. KUSKOSKI *et al*. (2006) reportaram valores inferiores para polpas de uva, amora e manga, respectivamente 9,2, 7,1 e 13,2μmol Trolox/g enquanto RE *et al*. (1999) obtiveram um valor de 2,31μmol Trolox/g para suco de laranja.

4.1.2. Microfiltração

4.1.2.1. *Permeabilidade hidráulica*

Através da avaliação do fluxo de permeado para diferentes pressões aplicadas à membrana, foi obtido o valor de 256,3 L/hm^2 bar para a permeabilidade hidráulica da membrana cerâmica, a 25°C e vazão de 900L/h, e de 0,004 hm^{2}bar/L para a resistência hidráulica da membrana. O comportamento da reta ajustada pode ser visualizado no Anexo I.

4.1.2.2.*Desempenho do processo*

O fluxo permeado médio no sistema cerâmico (110L/hm^2) foi maior do que no sistema polimérico (55L/hm^2), para fator de concentração volumétrico igual a 3. Para o sistema cerâmico os fluxos apresentaram um perfil aproximadamente linear após os primeiros 25 minutos de processo; para o sistema polimérico o fluxo se estabilizou em cinco minutos de processo (Figura 4.1).

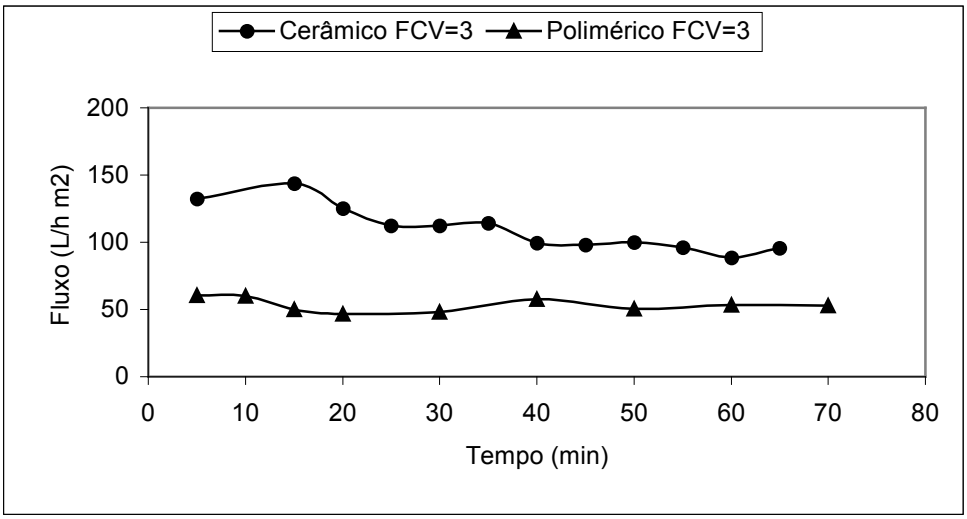


Figura 4.1: Comportamento dos fluxos de permeado em função do tempo na microfiltração de suco centrifugado em membranas cerâmica e polimérica.

O menor fluxo permeado médio observado no sistema polimérico pode ter sido causado tanto pela diferença no material da membrana quanto pelo bloqueio dos poros pelas moléculas de soluto, já que o tamanho médio de poro das membranas poliméricas é maior que o das membranas cerâmicas.

A redução do fluxo no sistema cerâmico pode estar associada ao efeito das incrustações, fato usualmente observado na clarificação de outros sucos de fruta por membranas (ESPAMER *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2005, CAMPOS *et al.*, 2002). ESPAMER *et al.* (2006) clarificaram suco de limão em membrana polimérica com tamanho de poro de 0,2μm e obtiveram fluxo permeado de 20L/hm^2. SILVA *et al.* (2005) e CAMPOS *et al.* (2002) microfiltraram, respectivamente, suco de maracujá e de caju em membranas poliméricas tubulares com tamanho de poro de 0,3 μm e atingiram fluxos médios de 25L/hm^2 e 70L/hm^2.

Os fluxos médios de permeado observados no presente trabalho foram consideravelmente maiores do que o obtido por FONTES & CAMINOTO (2007), de 8L/h.m^2, processando uma mistura de açaí e água em um sistema cerâmico comercial. A etapa de centrifugação prévia da polpa, incluída no presente estudo, reduziu a concentração de fibras e gorduras e, certamente, minimizou os efeitos de polarização da concentração e incrustação, favorecendo o desempenho do processo.

O pH foi o único parâmetro analisado que não foi alterado pela clarificação por microfiltração Os maiores valores de compostos bioativos foram encontrados na fração retida. Resultado semelhante foi obtido por CAMPOS *et al.* (2002), que avaliaram o teor de vitamina C em suco de caju e obtiveram teor de vitamina C menor no permeado em relação ao retido.

As características das três correntes, alimentação (suco centrifugado), permeado (suco clarificado) e retido, do processo realizado no sistema cerâmico, conduzido a 20°C e 2bar, estão apresentadas na Tabela 4.2, na qual constam as propriedades das correntes do processo em sistema cerâmico.

Tabela 4.2: Características das correntes do processo de microfiltração do suco centrifugado a 20°C e 2bar, em membrana cerâmica[1,2].

Propriedade[3]	Alimentação	Permeado	Retido
pH	$4,2^a \pm 0,0$	$4,2^a \pm 0,0$	$4,2^a \pm 0,0$
Sólidos solúveis (°Brix)	$2,4^a \pm 0,1$	$1,8^b \pm 0,1$	$4,0^c \pm 0,1$
Acidez* (g/100g)	$0,2^a \pm 0,0$	$0,2^a \pm 0,0$	$0,2^a \pm 0,0$
Teor de polpa (%)	$5,3^a \pm 1,0$	nd	$12,3^b \pm 0,6$
Atividade antioxidante (μmol Trolox/g)	$26,1^a \pm 7,2$	$12,6^b \pm 1,3$	$38,3^c \pm 5,6$
Fenólicos totais** (mg/100g)	$347,6^a \pm 11,9$	$178,1^b \pm 2,9$	$585,9^c \pm 26,7$
Antocianinas totais*** (mg/100g)	$41,9^a \pm 0,7$	$19,0^b \pm 0,1$	$71,6^c \pm 1,3$

[1] = valores médios de 3 determinações com seus respectivos desvios padrão.

[2] = letras iguais, na linha, são consideradas iguais com grau de certeza de 95%

[3] = expressas em equivalente: *ácido cítrico, ** = ácido gálico, *** = cianidina-3-glicosídeo

Cabe observar que apesar do permeado apresentar um menor poder antioxidante se comparado ao retido (12,6 e 38,3 μmol Trolox/g respectivamente), as duas frações podem ser consideradas como boas fontes de antioxidantes.

CASSANO *et al*. (2003) obtiveram, na clarificação de suco de laranja por ultrafiltração, um permeado com atividade antioxidante de 15,6 μmol Trolox/g, próximo ao obtido no presente trabalho.

Nos processos de clarificação de polpa de frutas com membranas, tanto o clarificado quanto a fração retida podem ser utilizados na formulação de bebidas. CORRÊA *et al.* (2007) prepararam uma bebida à base de açaí, banana e guaraná, elaborada a partir do retido da microfiltração de açaí fino, que apresentou características físicas e químicas compatíveis com as do açaí e teores de compostos bioativos que indicam a sua potencialidade como alimento nutritivo e funcional. WOLKOFF (2004) desenvolveu, em escala de bancada, um repositor hidroeletrolítico formuldao à base de sucos clarificados de acerola e caju, visando atender ao mercado consumidor destas bebidas com um produto de maior valor agregado e mais saudável.

A estabilidade e a aceitação de sucos clarificados foram avaliadas por alguns autores. CAMPOS *et al.* (2002) produziram um suco de caju clarificado e avaliaram sua vida de prateleira. O produto se manteve próprio para o consumo por dois meses com elevado teor de vitamina C. MATTA *et al*. (2004) obtiveram um suco clarificado de acerola e avaliaram a aceitabilidade do mesmo. A maior parte dos consumidores gostou do suco, 84%, entre os quais 25% gostaram muito, 37% gostaram moderadamente e 22% gostaram ligeiramente.

Na Figura 4.2 pode-se visualizar a diferença de aparência entre o suco de açaí centrifugado e o clarificado. Pode-se observar que o suco centrifugado apresenta uma camada superficial de gordura, enquanto o suco microfiltrado possui aspecto límpido e isento da camada superficial de gordura. Isto indica uma redução do teor de gordura promovida pelo tratamento por microfiltração, sugerindo que o permeado pode ser utilizado na elaboração de uma bebida com valor calórico reduzido.

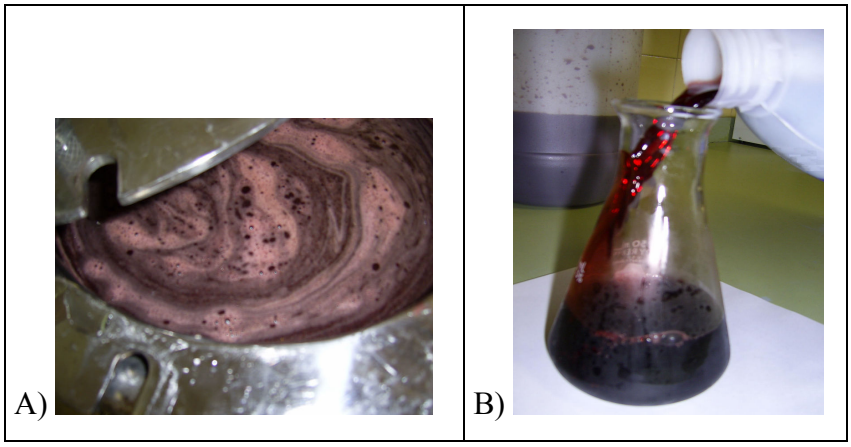


Figura 4.2: Suco de açaí centrifugado (A) e clarificado (B).

4.2. OSMOSE INVERSA

4.2.2. Permeabilidade hidráulica e do suco clarificado

O comportamento do fluxo permeado a 25°C para água destilada e para o suco clarificado em função da pressão aplicada no sistema de osmose inversa, a uma vazão de 650L/h, pode ser observado na Figura 4.3. De acordo com o perfil da curva de permeabilidade do suco clarificado, a pressão limite no sistema provavelmente estaria na faixa entre 65 e 70 bar, não avaliada por restrição operacional do módulo de osmose inversa.

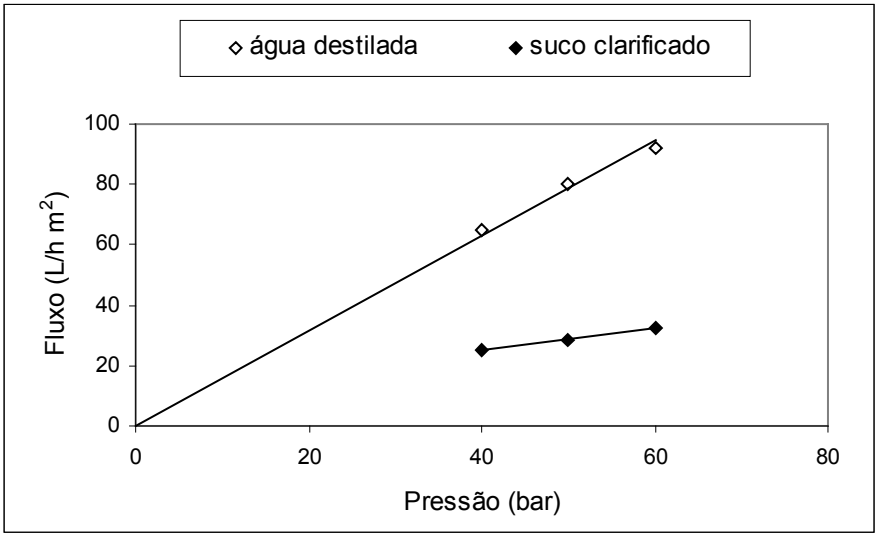


Figura 4.3: Permeabilidade hidráulica e do suco clarificado para a membrana de osmose inversa a 25°C.

A permeabilidade hidráulica da membrana foi de 1,6L/hm^2 bar e a resistência à passagem de água através dela foi de 0,625hm^{2}bar/L. A permeabilidade da membrana de osmose inversa é muito menor que a da membrana de microfiltração. Conseqüentemente, o inverso ocorre para a resistência intrínseca. A membrana de osmose inversa é densa, não possuindo poros, e oferece maior resistência ao transporte (não existem caminhos preferenciais) dificultando a permeação se comparada com a membrana de microfiltração.

O fluxo permeado do suco clarificado através da membrana de osmose inversa em função da diferença de pressão aplicada foi determinado em diferentes temperaturas, como pode ser observado na Figura 4.4. Conforme esperado, os fluxos permeados foram diretamente proporcionais à pressão e à temperatura. O menor fluxo, 26,3 L/hm^2, foi registrado a 25°C e 40 bar enquanto que o maior valor, 38,3 L/hm^2, foi observado a 45°C a 60 bar.

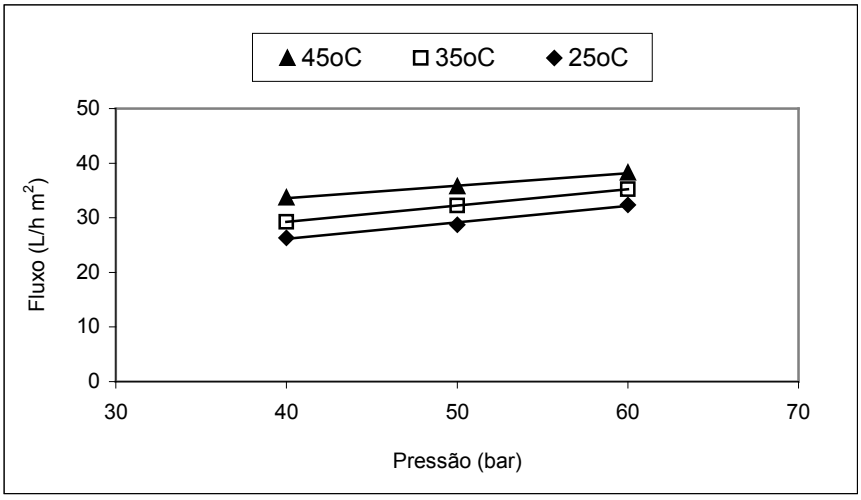


Figura 4.4: Efeito da pressão e da temperatura sobre o fluxo de permeado do suco de açaí clarificado durante o processo de osmose inversa

Os fluxos não variaram de forma expressiva com o aumento da pressão. Para cada temperatura avaliada a diferença entre os fluxos a 40 e 60 bar foi em média de 5 L/hm^2.

4.2.2. Regime permanente

As diferentes condições de temperatura e pressão, avaliadas no planejamento experimental, não influenciaram as características físicas e químicas do suco clarificado. Não houve diferença significativa entre as frações do processo com um grau de confiança de 95%. Na Tabelas 4.3, estão apresentados os valores médios das análises e seus respectivos desvios padrão para o planejamento realizado.

Tabela 4.3: Valor médio das características físicas e químicas do retido e da alimentação da osmose inversa em regime permanente[1].

Parâmetro[2]	Alimentação	Retido
pH	4,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0
Sólidos solúveis (°Brix)	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,0
Acidez* (g/100g)	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0
Índice de cor	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,0
Atividade antioxidante (μmol Trolox/g)	13,0 ± 0,9	12,9 ± 0,6
Fenólicos totais** (mg/100g)	206,6 ± 17,1	191,4 ± 3,7
Antocianinas totais*** (mg/100g)	19,2 ± 1,6	19,1 ± 1,5
Antocianinas monoméricas*** (mg/100g)	12,3 ± 0,9	12,2 ± 0,3

[1] = valores corrigidos com seus respectivos desvios padrão

[2] = expressas em equivalente: *ácido cítrico, ** = ácido gálico, *** = cianidina-3-glicosídeo

A partir do gráfico de Pareto, apresentado nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 para as respostas atividade antioxidante, fenólicos totais e antocianinas totais, pode-se observar que os efeitos da temperatura, da pressão e da associação entre temperatura (T) e pressão (P) não foram significativos para um nível de confiança igual ou superior a 95%.

O tempo de processo de duas horas em regime permanente não influenciou de forma significativa as propriedades físicas e químicas, a atividade antioxidante ou a concentração dos compostos bioativos, indicando que não houve oxidação do suco clarificado.

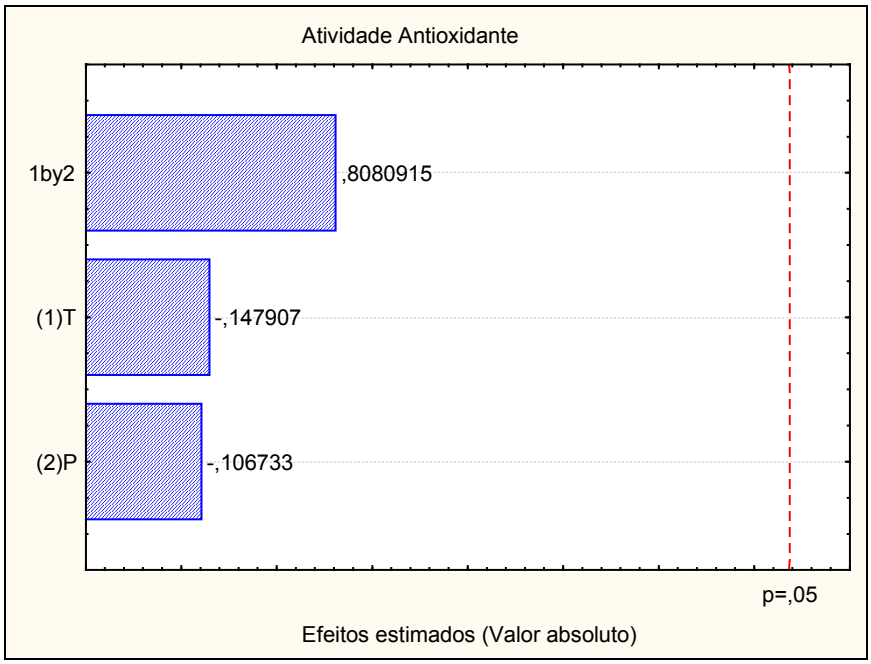


Figura 4.5: Gráfico de Pareto que mostra o efeito do processamento na atividade antioxidante, em regime permanente.

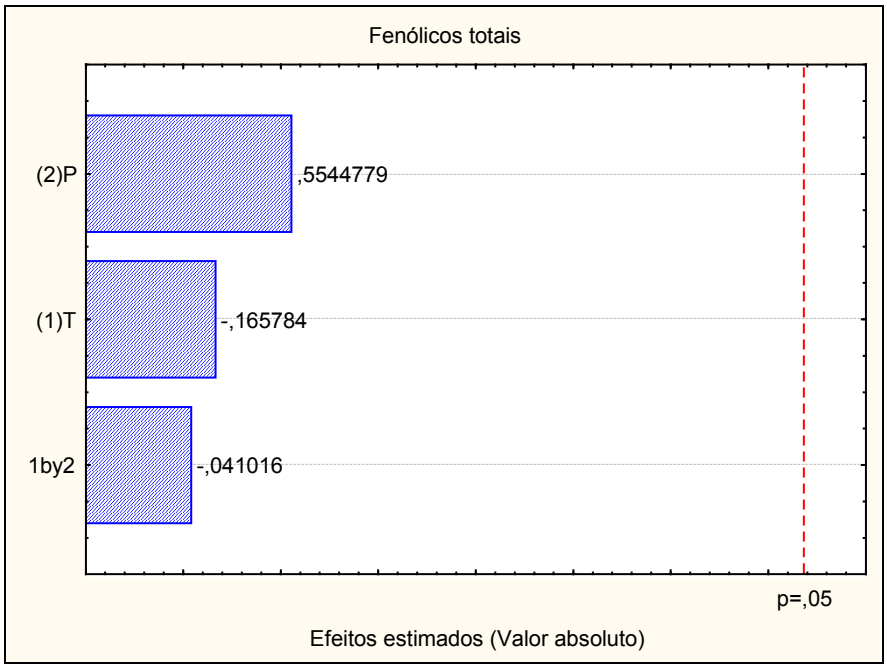


Figura 4.6: Gráfico de Pareto que mostra o efeito do processamento no teor de fenólicos totais, em regime permanente.

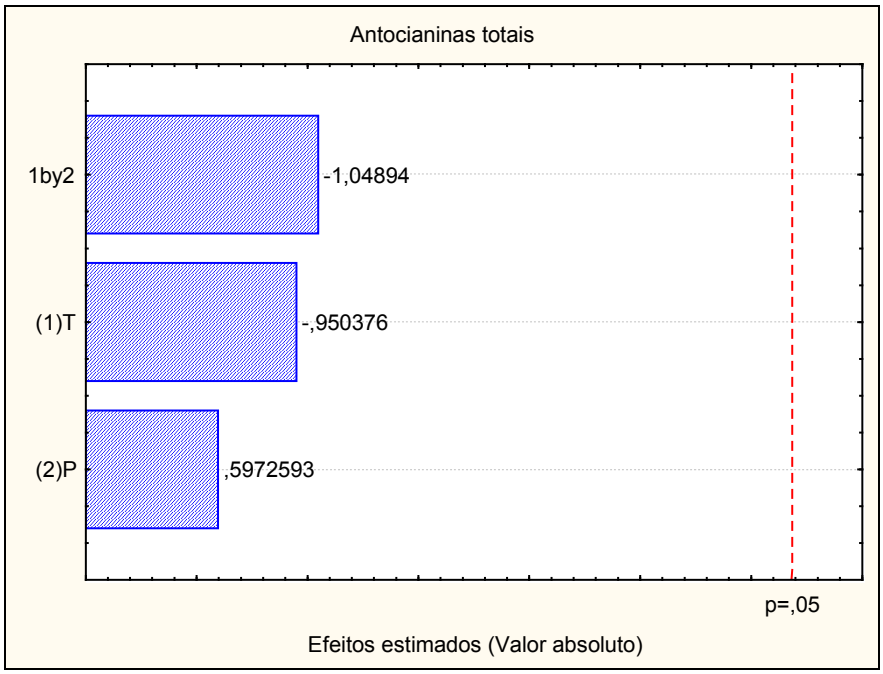


Figura 4.7: Gráfico de Pareto que mostra o efeito do processamento no teor de antocianinas totais, em regime permanente.

Os resultados de fluxo de permeado para o regime permanente podem ser observados na Figura 4.8. As variações observadas entre os fluxos permeados para diferentes valores de temperaturas e pressões foram pequenas (17%). A 45°C o fluxo médio foi cerca de 30 L/hm^2, enquanto que para os processos a 25°C este valor foi cerca de 25 L/hm^2.

A operação a 45°C ofereceu uma vantagem importante, o consumo de energia foi menor se comparado aos processos conduzidos em temperaturas mais baixas. O atrito no sistema provoca espontaneamente o aumento de temperatura do suco, que pode atingir temperaturas superiores a 40°C, com isso a operação a 25°C consumiu um volume maior de água de refrigeração.

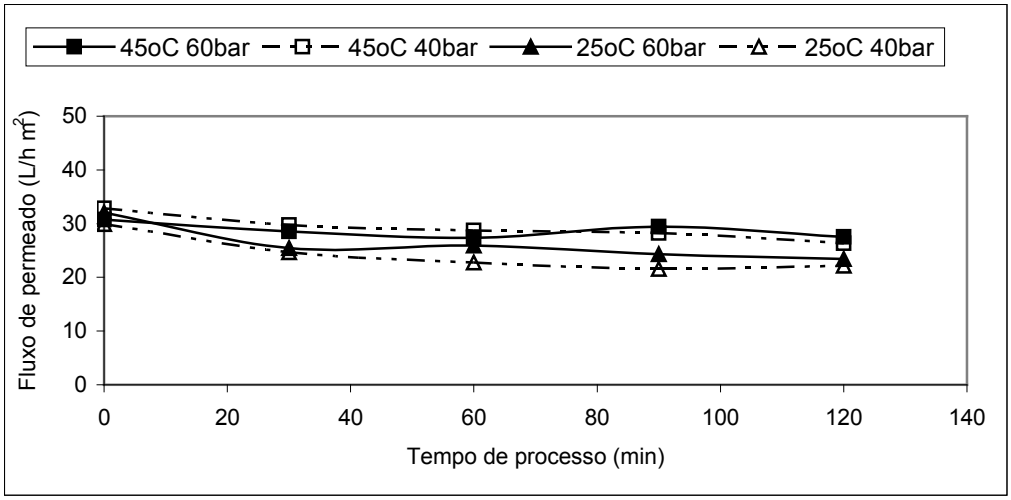


Figura 4.8: Comportamento do fluxo de permeado do suco clarificado de açaí no processamento por osmose inversa em regime permanante.

Os sólidos solúveis se mantiveram no mesmo patamar do início ao fim do processo, confirmando que não houve concentração nos experimentos com recirculação das duas correntes de saída (Figura 4.9). Não houve diferença significativa entre os valores ao longo do tempo de processo, portanto não houve vazamento no sistema.

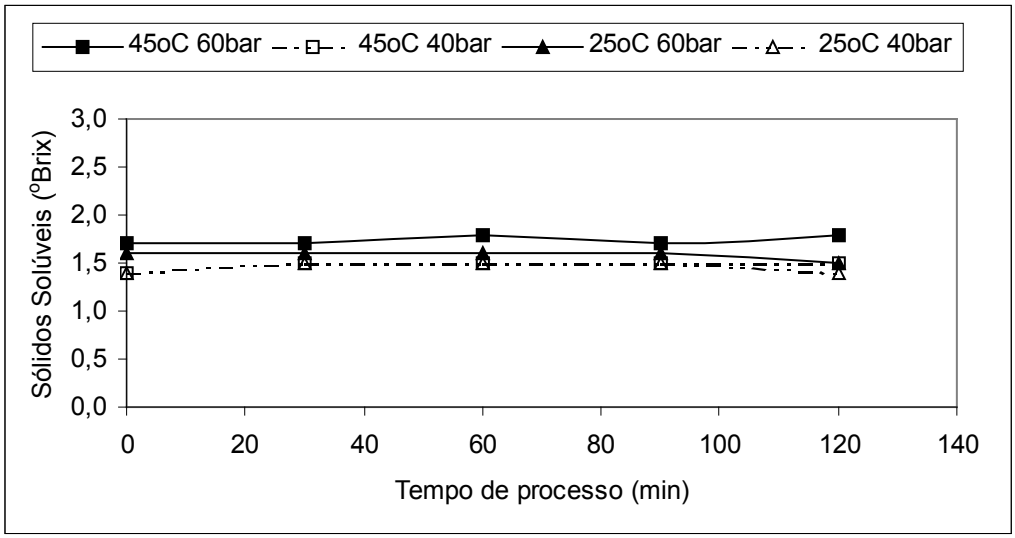


Figura 4.9: Comportamento dos sólidos solúveis ao longo do tempo de processamento por osmose inversa em regime permanente de suco de açaí clarificado.

4.2.3. Concentração

Não se observou uma diferença significativa nos parâmetros de qualidade dos sucos clarificados, atividade antioxidante e teor de compostos bioativos, nas condições experimentais do planejamento fatorial proposto para o sistema fechado. Portanto, o critério de produtividade foi o utilizado para seleção dos parâmetros mais adequados para a etapa de concentração. Optou-se pela operação do módulo a 45°C e 60 bar, que foi a condição onde se obteve maior fluxo e menor consumo de energia.

As características físicas e químicas do suco clarificado, utilizado como alimentação, e dos concentrados obtidos nos dois experimentos em sistema aberto, representados por seus respectivos fatores de concentração volumétrica, podem ser observadas na Tabela 4.4. O pH e a densidade não foram influenciados pela concentração do suco. A atividade antioxidante apresentou um aumento relativo de 9,4, acompanhando o aumento dos sólidos solúveis, seguido do teor de fenólicos, que aumentou 8,3 vezes. O índice de cor e as antocianinas (totais e monoméricas) concentraram em 4,7 vezes, o que indica a degradação de parte dos fenólicos e das antocianinas, que deveriam apresentar um aumento proporcional ao teor de sólidos solúveis, que foi de 9,7 vezes.

O aumento do fator de concentração volumétrico não teve efeito significativo sobre os parâmetros, pH, densidade, índice de cor e antocianinas (totais e monoméricas). Entretanto, os valores de sólidos solúveis e totais, acidez, atividade antioxidante foram positivamente influenciadas pelo fator de concentração volumétrico.

Os resultados discutidos acima sugerem uma maior correlação entre a atividade antioxidante do açaí e o teor de compostos fenólicos e uma baixa correlação com o teor de antocianinas. Resultados semelhantes foram observados por ORAK (2007), que estudou dezesseis cultivares de uvas vermelhas e avaliaram a correlação entre fenólicos totais, antocianinas totais e atividade antioxidante. Para as uvas vermelhas avaliadas, o teor de fenólicos totais teve maior correlação com a atividade antioxidante quando comparada a correlação apresentada pelas antocianinas e a atividade antioxidante,

indicando maior contribuição de compostos não flavonóides na atividade antioxidante de uvas vermelhas.

Tabela 4.4: Características físicas e químicas das frações alimentação e concentrado do processo em regime transiente[1,2].

Parâmetro[3]	Clarificado	Concentrado
pH	$4,2^a \pm 0,0$	$4,0^a \pm 0,0$
Densidade (g/cm^3)	$1,0^a \pm 0,0$	$1,1^a \pm 0,0$
Sólidos solúveis (^{o}Brix)	$1,5^a \pm 0,0$	$14,5^b \pm 0,2$
Sólidos totais (%)	$1,5^a \pm 0,3$	$13,2^b \pm 0,0$
Acidez* (g/100g)	$0,2^a \pm 0,0$	$1,1^b \pm 0,0$
Índice de cor	$0,8^a \pm 0,1$	$3,8^b \pm 0,3$
Atividade antioxidante (μmol Trolox/g)	$8,3^a \pm 0,4$	$78,4^b \pm 4,1$
Fenólicos totais** (mg/100g)	$148,0^a \pm 1,4$	$1232,1^b \pm 12,5$
Antocianinas totais*** (mg/100g)	$12,3^a \pm 0,0$	$58,3^b \pm 0,8$
Antocianinas monoméricas*** (mg/100g)	$7,7^a \pm 0,0$	$36,2^b \pm 0,3$

[1] = valores corrigidos com seus respectivos desvios padrão

[2] = letras iguais, na linha, são consideradas iguais com grau de certeza de 95%

[3] = expressas em equivalente: *ácido cítrico, ** = ácido gálico, *** = cianidina-3-glicosídeo

De acordo com VINSON et al. (1999) and LUO et al. (2002), a interação entre compostos fenólicos pode causar um aumento da atividade antioxidante do suco concentrado de forma independente, sem a influência das antocianinas, apesar das mesmas possuírem comprovado potencial antioxidante. GARCIA-ALONSO et al. (2004) avaliaram a atividade antioxidante e o teor de flavanóis em vinte e oito frutos, não observando correlação entre as variáveis. Concluíram que a atividade antioxidante está associada à ação de outros compostos presentes nas frutas e a possíveis efeitos de sinergia e antagonismo ainda desconhecidos.

A concentração por osmose inversa aumentou o potencial antioxidante do suco clarificado de açaí proporcionalmente ao fator de concentração, em 9,6 vezes, alcançando 78,3μmol Trolox/g. O teor de sólidos solúveis da corrente de alimentação

foi baixo, cerca de 1,5^{o}Brix, o que possibilitou alcançar um elevado fator de concentração. CASSANO *et al.* (2003) pré-concentraram suco de laranja por osmose inversa partindo de um teor de sólidos solúveis de 12,6g/100g, atingindo 21,4g/100g. Neste caso a atividade antioxidante do retido aumentou em apenas 1,5 vezes, obtendo-se um valor de 12,7μmol Trolox/g.

As concentrações das antocianinas totais e monoméricas e o índice de cor não variaram proporcionalmente com o fator de concentração volumétrico, o que indica que houve uma perda destas propriedades durante o processamento. Esta perda pode ser relacionada ao baixo volume de concentrado no tanque de alimentação, que pode ter possibilitado a entrada de ar, provocando a oxidação de alguns compostos presentes no suco e reduzindo o teor de antocianinas e o índice de cor do concentrado, gerando, como conseqüência, o aumento no índice de degradação das antocianinas. Em escala industrial, sem limitação de volume no processamento, provavelmente não se verificaria este tipo de perda.

Uma outra possível explicação para a perda de antocianinas pode ser a própria concentração do suco, pois, segundo WANG & XU (2007), que estudaram a estabilidade das antocianinas em suco concentrado de amora e compararam com o suco integral, concluíram que o suco concentrado é mais suscetível à degradação das antocianinas devido à proximidade entre moléculas reativas (como oxigênio), acelerando a velocidade de ocorrência das reações de degradação. Este fenômeno também foi relatado por GARZON & WROLSTAD (2002), para antocianinas do morango e por CEMEROGLU *et al.* (1994), para antocianinas da cereja.

4.2.3.1. *Desempenho do processo*

Os resultados obtidos para os fluxos permeados em função do tempo, na etapa de concentração do suco, estão apresentados na Figura 4.10, para os dois fatores de concentração volumétricos. Não se observou uma diferença relevante entre os fluxos de permeado para os diferentes fator de concentração volumétrico. Os fluxos inicial e final foram de 37 L/hm^2 e 14 L/hm^2, respectivamente. A operação no modo batelada alimentada permitiu a manutenção do fluxo em um patamar de 30 L/hm^2 entre os tempos de 25 e 45 minutos de processo.

Utilizando o mesmo sistema de osmose inversa do presente trabalho, RODRIGUES *et al.* (2004) obtiveram um fluxo inicial de 55 L/hm^2 a 25°C com pressão transmembrana de 40bar, utilizando suco clarificado de camu-camu como matéria-prima. Já CASSANO *et al.* (2003) avaliaram a concentração de sucos clarificados de cenoura e de laranja por osmose inversa em sistema espiral (área 1,12m^2 e rejeição salina de 99%) e obtiveram um fluxo inicial entre 10 e 12 L/hm^2, a 20°C com pressão de 25 bar aplicada à membrana.

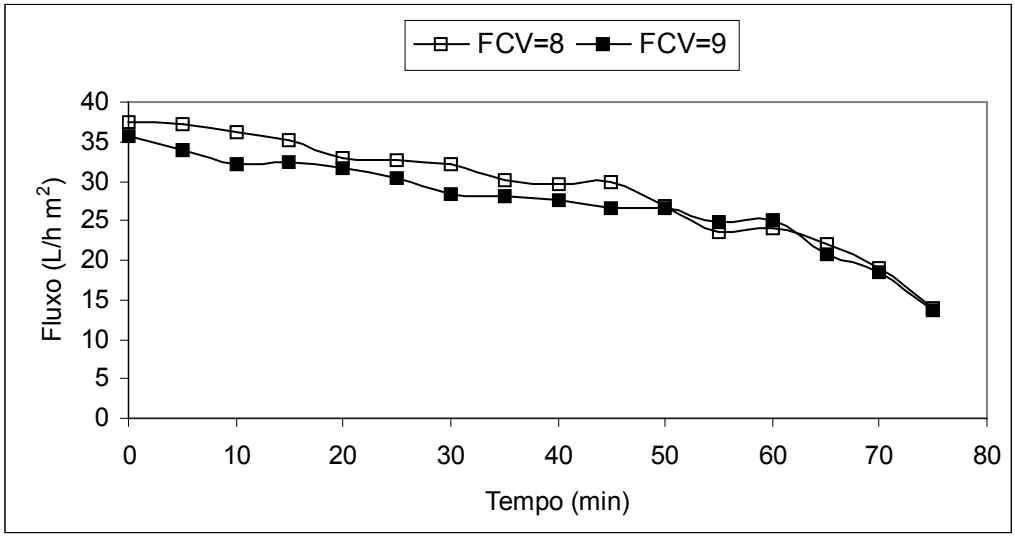


Figura 4.10: Fluxos de permeado nos processos de concentração, regime transiente.

4.3. APROVEITAMENTO DA TORTA PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO

O teor de sólidos totais na torta antes e após a etapa de secagem foi de 41 ± 1 e 79 ± 2 %, respectivamente. A umidade e o teor de óleo na torta, após secagem, não apresentaram uma correlação significativa ($p > 0.95$) com a temperatura e tempo de secagem, como pode ser observado na Tabela 4.5 e no gráfico de Pareto (Figura 4.11). O teor de óleo na torta, calculado em relação à massa úmida, variou entre 14,9 e 17,4 g/100g. Esta pequena diferença deve-se ao maior e menor teor de umidade residual nas amostras secas a 50°C e 60°C em relação à umidade de equilíbrio, respectivamente.

Tabela 4.5: Rendimento de extração do óleo em função dos parâmetros de secagem*.

T (°C)	t (h)	Rendimento de óleo bruto (g/100g torta desidratada)
50	16	15,2
50	24	14,9
60	16	15,9
60	24	17,4
55	20	16,3
55	20	16,4
55	20	15,1

*retido da etapa de centrifugação da polpa

Considerando que a quantidade de óleo no suco centrifugado é muito menor do que na torta, estimou-se o teor de óleo no açaí grosso em 5,1± 0,3 g/100g. Este resultado se encontra na mesma faixa do valor reportado por NASCIMENTO (2004) (4,61 g/100g) para a polpa de açaí "médio" adquirida em uma cooperativa localizada em Belém-PA.

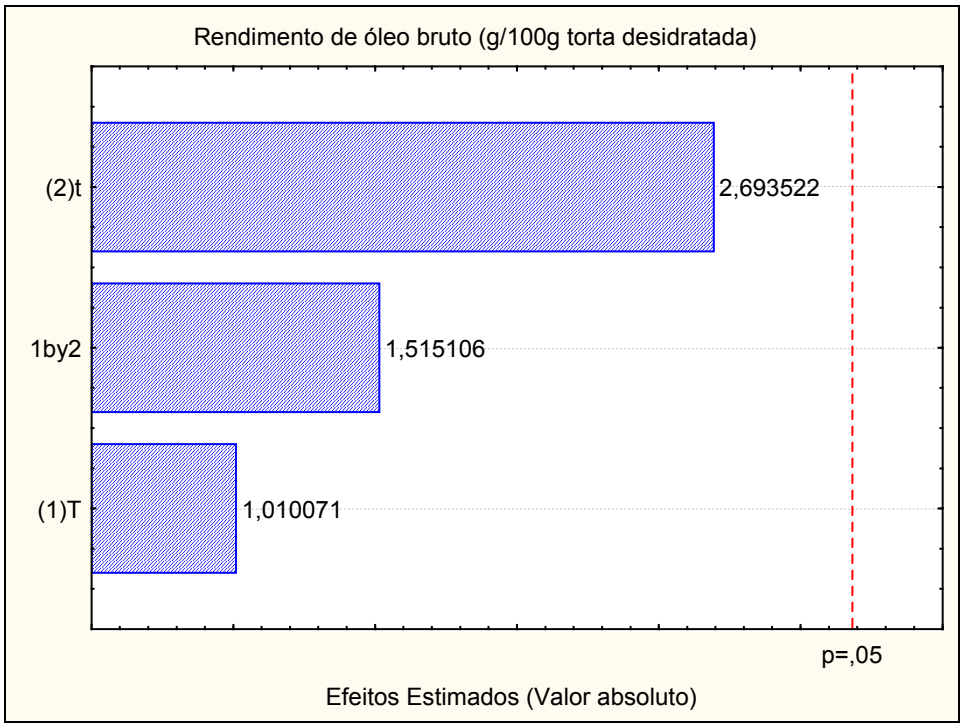


Figura 4.11: Gráfico de Pareto que avalia o efeito das condições de secagem, tempo e temperatura, no rendimento de extração do óleo.

O efeito da temperatura de secagem da torta sobre a qualidade do óleo, avaliada pelo índice de peróxidos e de acidez, não foi significativo. Os resultados, em todos os casos, foram considerados estatisticamente iguais para as duas temperaturas estudadas, de acordo com o teste *t-student* com um grau de certeza igual ou superior a 95% (Tabela 4.6).

Tabela 4.6: Características químicas do óleo em função da temperatura de secagem*.

T (°C)	Índice de peróxidos (meq O_2 ativo/kg)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de saponificação	Índice de iodo
50	3,78 ± 0,47	6,77 ± 1,20	198,97 ± 0,63	76,55 ± 0,84
60	3,63 ± 0,72	6,55 ± 1,00	199,42 ± 2,01	75,39 ± 0,58

*= resultados médios com seus respectivos desvios.

Os resultados de índice de acidez (6,55 a 6,77 mgKOH/g) no óleo de açaí estão dentro da faixa aceitável pela legislação internacional de óleos e gorduras para azeites virgens. Para azeite de oliva, o índice de acidez recomendado é de até 4 mg KOH/g, enquanto para o azeite de palma admite-se valores até 10 mg KOH/g (CODEX, 1993). Valores elevados de acidez são normalmente encontrados em óleos vegetais extraídos a partir de polpa e devem-se à presença de enzimas endógenas que promovem a hidrólise dos triglicerídeos, imediatamente após a colheita dos frutos.

O índice de peróxido no óleo de açaí prensado foi cerca de 3,7 meq O_2 ativo. Este resultado é bastante inferior ao limite aceito para azeite de oliva virgem (de até 20 meq O_2 ativo/kg) (CODEX, 1993) e indica que as etapas de pré-processamento do açaí não promoveram uma oxidação acentuada no óleo, provavelmente devido ao alto teor de compostos fenólicos (antioxidantes naturais) na matéria prima.

Os índices de iodo e de saponificação do óleo de açaí são típicos de óleos vegetais ricos em ácidos graxos insaturados e de cadeia longa, respectivamente. Dados reportados por Rogez (2000) indicam que o óleo de açaí possui 60% de ácido oléico (C18:1) que é um ácido graxo monoinsaturado de cadeia longa.

O método selecionado para a extração do óleo da torta de açaí, prensagem hidráulica a partir da torta desidratada, forneceu um rendimento elevado (78-80%). O óleo residual na fibra desengordurada foi cerca de 5%, inferior aos resultados reportados na literatura (cerca de 11%) para o farelo resultante da extração do óleo de palma (FREITAS *et al*., 1998). Além disso, o método possui a grande vantagem de não empregar solventes orgânicos tóxicos preservando a qualidade do óleo do ponto de vista químico e sensorial. O óleo obtido apresenta um aroma característico do fruto fresco, o que o torna muito interessante para diversas aplicações industriais.

O aproveitamento da torta para produção do óleo de açaí é uma alternativa para agregar valor a esta matéria prima e simultaneamente contribuir para a oferta de óleos vegetais no mercado nacional. A demanda crescente para produção de biodiesel tem estimulado a busca de fontes alternativas de óleos vegetais. Adicionalmente, a fibra

desengordurada pode ser moída e transformada em farinha de açaí para produção de ração animal.

5. *CONCLUSÕES*

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho pode-se concluir que:

- A concentração do suco de açaí por osmose inversa requer pré-tratamentos para redução dos teores de sólidos totais e do teor de polpa.

- A centrifugação em centrífuga de cestos não é suficiente como pré-tratamento do suco de açaí visando à sua concentração por osmose inversa.

O subproduto da centrifugação, a torta, pode ser utilizado para a recuperação de óleo de açaí, de boa qualidade e com bom rendimento, sem a utilização de solventes orgânicos.

A clarificação prévia do suco de açaí centrifugado, por microfiltração, é condição essencial para possibilitar a sua concentração por osmose inversa.

Tanto o suco de açaí permeado (clarificado), quanto o suco retido na microfiltração, pode ser considerado como boas fontes de compostos bioativos e com valores significativos de atividade antioxidante.

É possível concentrar suco de açaí clarificado por osmose inversa em até dez vezes, partindo-se de um teor de sólidos solúveis de 1,5^{o}Brix e atingindo 15,5^{o}Brix, para um fator de concentração volumétrico igual a 9. O fluxo médio de permeado ao final dos processos de concentração, de 14L/h.m^2, sugere a possibilidade de se atingir maiores níveis de concentração.

A concentração dos compostos fenólicos totais assim como da atividade antioxidante do suco de açaí clarificado é proporcional ao fator de concentração, indicando a contribuição desses compostos para a atividade antioxidante, ao contrário do verificado para as antocianinas totais.

Tendo em vista os resultados obtidos, sugere-se:

- Avaliar o teor dos compostos bioativos e a atividade antioxidante na torta da centrifugação

- Realizar experimentos em escala piloto para gerar dados técnicos que possam ser usados para ampliação de escala;

- Formular novos produtos para a indústria de alimentos a partir do suco de açaí clarificado, avaliando o caráter funcional e sensorial dos mesmos e o potencial de mercado;

- Caracterizar o aroma do óleo de açaí obtido por centrifugação, secagem e prensagem, avaliando seu potencial para a aplicação em cosméticos;

6. *BIBLIOGRAFIA*

ADELMANN, J. **Própolis**: variabilidade composicional, correlação com a flora e bioatividade antimicrobiana / antioxidante. 2005. Dissertação (Ciências farmacêuticas) Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ADOLFO LUTZ, **Instituto Adolfo Lutz**. Normas analíticas do Instituo Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. São Paulo, 1, 533p. 1985.

ALEXANDRE, D.; CUNHA, R. L.; HUBINGER, M. D. Conservação do açaí pela tecnologia de obstáculos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.24, n.1, p.114-119, 2004.

AMAZONAS (Estado). Secretaria de Estado do Meio Ambiente e de Desenvolvimento Sustentável. **Cadeia Produtiva do açaí no Estado do Amazonas**. Manaus, 2005. 32p. Disponível em: http://www.sds.gov.br, acesso em 12 de fevereiro de 2008.

AOAC - **Association of Official Analytical Chemists**. "Official methods of analysis of the AOAC International". 17th Ed. Washington 2000.

AOCS - **American Oil Chemists' Society**. Official methods and recommended practices of the american oil chemists' society, Champaign, IL., 2004.

BAKER, R. W. 2004. **Membrane Technology and Applications**. Wiley; 2 edition. 552p.

BAZZANO, L. A.; HE, J.; OGDEN, L. G.; LORIA, C. M.; VUPPUTURI, S.; MYERS, L.; WHELTON, P. K. Fruit and vegetable intake and risk of cardiovascular disease in US adults: the first national health and nutrition examination survey epidemiologic follow-up study. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.76, p.93-99, 2002.

BOBBIO, F. O.; DRUZIAN, J. I., ABRÃO, P. A.; BOBBIO, P. A.; FADELLI, S.. Identificação e quantificação das antocianinas do fruto do açaizeiro (Euterpe oleracea Mart.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.20, n.3, set/dez, 2000.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, New York, v.56, n.11, p.317-333, 1998.

BRASIL, Anvisa -Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em : http://www.anvisa.gov.br**,** Acesso em out. 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução normativa n.1, de 7 de janeiro de 2000. Diário oficial da União, 10 jan. 2000.

BROUILLARD, R.. The vivo expression of anthocyanin colour in plants. **Phytochemistry**, v. 22, n. 6, p. 311-323, 1983.

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

CASSANO, A.; DRIOLI, E.; GALAVERNA, G.; MARCHELLI, R.; DI SILVESTRO, G.; CAGNASSO, P. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integral membrane processes**. Journal of Food Engineering**, v.57, p.153-163, 2003.

CASSANO, A.; JIAO, B.; DRIOLI, E. Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrana process. **Food Research Internacional**, v.37, p.139-148, 2004.

CASSANO, A.; FIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; SINDONA, G.; DRIOLI, E. Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. **Desalination** v.189, p.21-30, 2006.

CEMEROGLU, B., VELIOGLU, S., e ISIK, S. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. **Journal of Food Science**, v.59, n.6, p.1216–1218, 1994.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998, 527p.

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.

CODEX Alimentarius Commission. **Proposed draft standard for named vegetables oils CX 1993/16**: issue by the Joint FAO/WHO food standard program. Roma, 1993.

COHEN, K. de O.; ALVES, S. de M.. **Sistemas de Produção**, v.4. Açaí. Embrapa Amazônia Oriental, 2006. Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Acai/SistemaProducaoAcai_2ed/index.htm, acesso em 12 de fevereiro de 2008.

COISSON, J.; TRAVAGLIA, F.; PIANA, G.; CAPASSO, M.; ARLORIO, M. *Euterpe oleracea* juice as functional pigment for yogurt. **Food Research International**, v.38, n.8-9, p.839-897, 2005.

CONSTANT, P. B. L.. **Extração, caracterização e aplicação de antocianinas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.).** 2003. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade federal de Viçosa.

CÓRDOVA-FRAGA, T.; ARAUJO, D. B. de; SANCHEZ, T. A.; ELIAS JR., J.; CARNEIRO, A. A. O.; BRANDT-OLIVEIRA, R.; SOSA, M.; BAFFA, O. *Euterpe oleracea* (Açaí) as na alternative oral contrast agent in MRI of the gastrointestinal system: preliminary results**.** **Magnetic Ressonance Imaging**, v.22, p.389-393, 2004.

CORRÊA, C. B.; PALACIO, D. N. M.; CRUZ, A. P. G.; CABRAL, L. M. C.; MATTA, V. M. 2007. Elaboração de bebida à base de açaí, banana e xarope de guaraná utilizando a fração retida na microfiltração. 2007. In: **VI Congresso Iberoamericano de Engenharia de Alimentos**, CIBIA, Ambato, Equador.

CRUZ, A. P. G.; SOUZA, A. M ; LOPES, D. ; CABRAL, L. M. C. . MATTA, V. M. da. Características de açaí processado em membranas cerâmicas. In: **XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2006, Curitiba.

CRUZ, A. P. G.; PALACIO, D. N. M.; CABRAL, L. M. C.; DONANGELO, C. M. ; MATTA, V. M. da. Evalucion del efecto del refino y de la centrifugacion en compuestos bioactivos del açaí.. In: **VI Congresso Iberoamericano de Ingenieria en Alimentos**, 2007, Ambato, Equator.

DE ROSSO, V. V. & MERCADANTE, A. Z. The high ascorbic acid content is the main cause of the low stability of anthocyanin extracts from acerola. **Food Chemistry**, v.103, p.935-943, 2007.

ESPAMER, L.; PAGLIERO, C.; OCHOA, A.; MARCHESE, J. Clarification of lemon juice using membrane process. **Desalination**, v.200, p.565-567, 2006.

FONTES, S. R.; CAMINOTO, K. B. S. Microfiltração tangencial aplicada na clarificação do suco de açaí. In: **VI Congresso Ibero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membranas**, CITEM, 2007.

FREITAS, S. P. ; LAGO, R. C. A. ; SILVA, F. C. . Efeito de enzimas hidrolíticas no comportamento reológico do óleo de palma cru. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n.1, p.127-130, 1998.

FULEKI, T.; FRANCIS, F. J. Quantitative Methods for Anthocyanins. 1. Extraction and Determination of Total Anthocyanin in Cranberries. **Journal of Food Science**, v.33, p.72-77, 1968.

GALAVERNA, G.; SILVESTRO, G. di; CASSANO, A.; SFORZA, S.; DOSSENA, A.; DRIOLI, E.; MARCHELLI, R. A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. **Food Chemistry,** v.106, p.1021–1030, 2008.

GALLORI, S.; BILIA, A. R.; BERGONZI, M. C.; BARBOSA, L. R.; VINCIERI, F. F. Polyphenolic constituents of fruit pulp of *Euterpe oleracea* Mart. (açaí palm). **Chromatographia**, v.59, p.739-743, 2004.

GALVANO, F.; LA FAUCI, L.; LAZZARINO, G.; FOGLIANO, V.; RITIENI, A.; CIAPPELLANO, S.; BATTISTINI, N. C.; TAVAZZI, B.; GALVANO, G. Cyanidins: metabolism and biological properties. **Journal of Nutrition Biochemistry**, v.15, p.2-11, 2004.

GARCIA-ALONSO, M.; PASCUAL-TERESA, S. de; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS_GONZALO, J. C. Evaliation of the antioxidant properties of fruits. **Food Chemistry**, v.84, p.13-18, 2004.

GARZÓN, G. A., e WROLSTAD, R. E. Comparision of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. **Journal of Food Science**, v.67, n.5, p.1288–1299, 2002.

GORINSTEIN, S.; ZEMSER, M.; HARUENKIT, R.; CHUTHAKORN, R.; GRAUER, F.; MARTIN-BELLOSO, O.; TRAKHTENBERG, S. Comparative content of total polyphenols and dietary fiber in tropical fruits and persimmon. **Journal of Nutrition Biochemistry**, v.10, p.367-371, 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. E-papers, 2006, 180p.

HERRMANN, K. Flavonoids and flavones in food plants: a review**. Journal of Food Technology**, v.1, p.433-448, 1976.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Base de dados SIDRA. Produção extrativista vegetal Brasileira, Produtos alimentícios. Disponível em: <www.ibge.gov.br>, acesso em 12 de fevereiro de 2008.

IBRAF, **Instituto Brasileiro de Frutas**. Estatísticas, Frutas processadas, Exportação. Disponível em: <www.ibraf.gov.br>, acesso 12 de fevereiro de 2008.

JACKSON, R. Chemical constituents of grapes. In: **WINE science**: principles and applications. London: Academic Press, 1994. p.178-219.

JIAO, B.; CASSANO, A.; DRIOLI. E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 303-324, 2004.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; FETT, R. Comparación de métodos en la determinación de la actividad antioxidante de pulpas de frutos congelados. **Schironia**, v..5, p.17-20, 2006a.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; MORALES, M. T.; FETT, R. 2006b. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, v.36, n.4, p.1283-1287.

LEHTI, K. K. Composição nutricional de alguns alimentos da Amazônia brasileira – Resultados preliminares. **Revista da Universidade do Amazonas**, Série: Ciências da saúde, Manaus, v.2, n.1-2, p.139-147, 1993.

LUO, X. -D., BASILE, M. J.; KENNELLY, E. J. Polyphenolic antioxidants from the fruits of Chrysophyllum cainito L. (star apple). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.1379-1382, 2002.

MATTA, V. M.; MORETTI, R. H.; CABRAL, L. M. C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.477-482, 2004.

MARKAKIS, P. **Anthocyanins as Food Colors**. Londres: Academic press, 1986, 265p.

MIDDLETON JR., E.; KANDASWAMI, C.; THEOHARIDES, T. C. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. **Pharmacology Review**, v.52, p.673-839, 2000.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Springer; 2nd ed., 1996.

NACZK, M. & SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v.1054, p.94-111, 2004.

NASCIMENTO, R. J. S. **Extração aquosa enzimática do óleo de açaí**. 2004, 58p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NOGUEIRA, O. L.; CONCEIÇÃO, H. E. O. . Análise de crescimento de açaizeiros (*Euterpe oleracea* Mart.) em áreas de várzea do estuário amazônico. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 11, p. 2167-2173, 2000.

OLIVEIRA, M. DO S. P. DE; LEMOS, M. A.; SANTOS, E. Q. DOS; SANTOS, V. F. DOS. **Variação fenotípica em acessos de açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) para caracteres relacionados à produção dos frutos**. Belém: Embrapa, 1998. 23p.

ORAK, H. H. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. **Scientia Horticulturae,** v.111, p.235–241, 2007.

PACHECO-PALENCIA, L. A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S. T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food Research International**, v.40, n.5, p.620-628, 2007.

PALACIO, D. N. M. **Estudo das isotermas de sorção para castanha-do-brasil desidratada**. 2006.. .Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. de M.; FIGUEIREDO, R. M. de. Massa específica de polpa de açaí em função do teor de sólidos totais e da temperatura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícícola e Ambiental**, Campina Grande, v.6., n.3, p.526-530, 2002.

POZO-INSFRAN, D. del; BRENES, C. H.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and pigment stability of Acai (*Euterpe oleracea* Mart.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.1539-1545, 2004.

POZO-INSFRAN, D. del; PERCIVAL, S. S.; TALCOTT, S. T. Acai (Euterpe *oleracea* Mart.) polyphenolics in their glycoside and aglycone forms induce apoptosis of HL-60 leukemia cells. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, n.4, p.1222-1229, 2006.

QUEIROZ, J. A. L.; MELEM JUNIOR, N. J. Efeito do tmanho do recipiente sobre o desenvolvimento de mudas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v.23, n.2, p. 460-462, 2001.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M. and RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved abts radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n.9-10, p.1231–1237, 1999.

REKTOR, A.; VATAI, G.; BÉKÁSSY-MOLNÁR, E.. Multi-step membrane processes for the concentration of grape juice. **Desalination,** v.191, n.1-3, p.446-453, 2006.

RIBEIRO NAZARE, R. F.; EMMI, D. T.; BARROSO, R. F. F.; ROCHA; P. O. da. Bacterial plaque evidencing composition based on natural colorants. Patente depositada nos Estados Unidos. N. 7,182,935

RIBÉREAU-GAYON, P. **Les Composés Phénoliques des Végétaux**. Paris : Dunod, 1968. 254p.

RODRIGUES R. B.; MENEZES, H. C.; CABRAL, L. M. C.; DORNIER, M.; RIOS, G. M.; REYNES, M. Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*). **Journal of Food Engineering**, v.63, n.97-102, 2004.

ROGEZ, H. **Açaí**: preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: EDFPA, 2000. 313p.

ROGEZ, H.; BUXANT, R.; MIGNOLET, E.; GIVRON, C.; PASCAL, S.; RIBEIRO, C.; LARONDELLE, Y. Chemical composition of the edible parts of four typical Amazonian fruits: assai, araca, bacuri, cupuassu. **Journée Universitaire de Recherche en Nutrition**, Universidade Católica de Louvain, Bélgica, 1996.

ROSA, R. D. da. **Impacto da utilização do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como fonte de ferro em pré-escolares de uma unidade filantrópica de Manaus**. 2001, 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade federal do Amazonas, Amazonas.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Estados Unidos: Technomic Publishing, 1995. 331p.

SILVA, P. J. D.; ALMEIDA, S. S. Estrutura ecológica de açaizais em ecossistemas inundáveis da Amazônia. In: JARDIM, M. A. G.; MOURÃO, L.; GROSSMANN, M. (Eds.). **Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)**: possibilidades e limites para o desenvolvimento sustentável no estuário amazônico. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 2004. p.37-51.

SILVA, T. T.; MODESTA, R. C. D.; PENHA, E. das M.; MATTA, V. M. da; CABRAL, L. M. C. 2005. Suco de maracujá orgânico processado por microfiltração. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.4, p.419-422.

SINGLETON, V. L. e ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, p.144-168, 1965.

SKERGET, M.; KOTNIK, P.; HADOLIN, M.; HRA , A. R.; SIMONI , M.; KNEZ, Z. Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant material and their antioxidant activities. **Food Chemistry**, v.89, n.2, p.191-198, 2004.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.15, n.1, p.71-81, 2002.

SOUSA, J. **Caracterização e quantificação das antocianinas do açaí (*Euterpe oleracea*).** 2000, 72p. Tese (Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Católica de Louvain, Louvain-la-Neuve, Bélgica.

SOUSA, M. A. da c.; YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P .L.; PANTOJA, L. Suco de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.): avaliação microbiológica, tratamento térmico e vida de prateleira. **Acta Amazônica**, v.36, n.4, p.483-496, 2006.

TEISSEDRE, P-L.& LANDRAULT, N. Wine phenolics: contribution to dietary intake and bioavailability. **Food Research International**, v.33, p.461-467, 2000.

TINOCO, A. C. Açaí amazônico: novas perspectivas de negócio. Embrapa Amazônia Oriental, Belém, PA, 2005. In: **Workshop Regional do Açaizeiro**: pesquisa, produção e comercialização, Belém, PA, 2005. CD-ROM.

WANG, W-D. & XU, S-Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. **Journal of Food Engineering**, v.82, p.271–275, 2007.

WONG, D. W. S. **Quimica de los Alimentos**: Mecanismos y Teoria. 2 ed. Zaragoza: Acribia, 1995, 475 p.

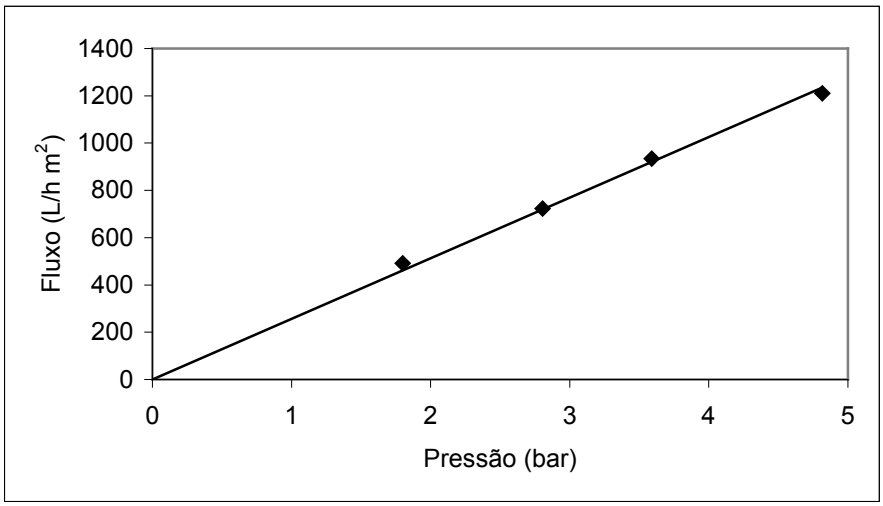
WOLKOFF, D.B. **Estudo da estabilidade de repositor hidroeletrolítico formulado à base de sucos clarificados de acerola e caju**. 2004. 183 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WROLSTAD, R. E.. Color pigment analyses in fruit products. **Oregon St. Univ. Agric. Exp. Stn**., v.624, p.1-17, 1976.

VAILLANT, F.; MILLAN, A.; DORNIER, M.; DECLOUX, M.; REYNES, M. Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 48, p.83-90, 2001.

VINSON, J.; JANG, J.; YANG, J.; DABBAGH, Y.; LIANG, X.; SERRY, M.; PROCH, J.; CAI, S. Vitamins and especially flavonoids in common beverages are powerful in vitro antioxidants which enrich low density lipoproteins and increase their oxidative resistance after ex vivo spiking in human plasma. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v.47, p.2502-2504, 1999.

ZULUETA, A.; ESTEVE, M. J.; FRASQUET, I.; FRÍGOLA, A. Vitamin C, vitamin A, phenolic compounds and total antioxidant capacity of new fruit juice and skim milk mixture beverages marketed in Spain. **Food Chemistry**, v.103, p.1365-1374, 2007.

ANEXO I

Permeabilidade hidráulica da membrana cerâmica de microfiltração a 25°C, 900L/h.