UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Dissertação de Mestrado

CLARIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE CAMU CAMU POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

ANGELA GAVA BARRETO

Rio de Janeiro, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

CLARIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE CAMU CAMU POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Angela Gava Barreto

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS (M.Sc.).

Orientadoras:

Profª. Suely Pereira Freitas, D. Sc.

Profª. Lourdes Maria Corrêa Cabral, D. Sc.

Rio de Janeiro, 2008

CLARIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE CAMU CAMU POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

ANGELA GAVA BARRETO

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)

_____

Lourdes Maria Corrêa Cabral D. Sc. (Orientador)

_____

Ana Lúcia do Amaral Vendramini

_____

Angela Aparecida Lemos Furtado

_____

Leda Maria Gottschalk

Rio de Janeiro, Setembro/2008

B248c Barreto, Angela G.
Clarificação e concentração de suco de camu camu por processos de separação com membranas / Angela Gava Barreto. Rio de Janeiro, 2008.

xiii, 75 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, 2008.
Orientadores: Dra. Suely Pereira Freitas e Dra. Lourdes Maria Corrêa Cabral.

1.Camu camu. 2. Microfiltração. 3. Osmose Inversa. 4. Vitamina C. 5. Compostos fenólicos. 6. Atividade antioxidate.
I. FREITAS, Suely Pereira (orientador).
II. CABRAL, Lourdes Maria Corrêa (orientador).
III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Clarificação e concentração de suco de camu camu por microfiltração e osmose inversa.

CDD: 547.2

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar nas minhas escolhas;

Aos meus pais, Ana Stela e Luiz Antonio pelo apoio, carinho e incentivo em todas as etapas da minha vida;

Aos meus irmãos, Henrique e Rafael, pela companhia, alegria e ajuda.

Ao Rodrigo pelo incentivo na minha vida profissional e aos momentos de distração;

À Suely, minha orientadora e professora desde a graduação, pela atenção e ensinamentos em todos momentos;

À Lourdes, minha orientadora, por me acolher na Embrapa, pela atenção e ensinamentos;

À Isabella pelo companheirismo nas disciplinas realizadas durante o mestrado.

Aos colegas de pesquisa, estagiários da planta II da Embrapa/CTAA, Renata, Ana Paula, Pingo, Mônica, Poliana, Cristina, Alcilúcia, Daniel & Aline, Pietro, André, Perê, Isabelle e Bia pela troca de experiências e organização no laboratório, e, em especial, Aline pela amizade, pelos momentos de descontração e pelo auxílio com as vidrarias;

Aos funcionários da planta II da Embrapa, em especial Luis Fernando, Filé, Flávia e Claudão pelo auxílio durante a realização os experimentos;

A Embrapa Agroindústria de Alimentos/CTAA pelo auxílio estrutural;

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

RESUMO

BARRETO, A. G. **Clarificação e concentração do suco de camu camu por processos de separação com membranas. Orientadoras:** Suely Pereira Freitas e Lourdes Maria Corrêa Cabral. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2008.

O camu camu (Myciaria dubia) é um fruto da região amazônica que vem despertando interesse na área científica devido a sua elevada concentração de vitamina C. O processamento do camu camu para obtenção do suco de frutas é uma alternativa para aumentar a sua conservação e o consumo. Processos de separação por membranas são conduzidos em condições brandas de temperatura e pressão, preservando compostos termossensíveis, e desta forma podem manter a qualidade do produto final. Este trabalho teve como objetivo principal estudar os processos de microfiltração e osmose inversa combinados para obtenção do suco de camu camu clarificado e concentrado, avaliando o efeito do processamento nos teores de vitamina C e de compostos fenólicos totais e na atividade antioxidante total. Avaliou-se, ainda, o desempenho do processo de microfiltração em diferentes temperaturas de operação e a qualidade de todas as frações obtidas. A clarificação do suco centrifugado a 45°C apresentou o melhor desempenho, atingindo um fluxo médio de 75 L/hm^{2}. Este valor de temperatura e o aumento do fator de concentração, não influenciaram o teor dos componentes analisados do suco permeado. Entretanto, o processamento por microfiltração do suco de camu camu por um período de 7 horas promoveu no permeado perda no teor de ácido ascórbico e na atividade antioxidante. Na concentração do suco de camu camu clarificado por osmose inversa foi obtido um suco concentrado a 30°Brix. O fluxo permeado inicial foi de 25 L/hm^{2} a 20°C e 60 bar. O suco de camu camu concentrado apresentou perda no teor de vitamina C e compostos fenólicos totais.

ABSTRACT

BARRETO, A. G. **Clarification and concentration of camu camu juice by membrane process.** Orientadoras: Suely Pereira Freitas e Lourdes Maria Corrêa Cabral. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2008.

The camu camu (Myciaria dubia) is a fruit of the Amazon region for which interest is growing in science owing to its vitamin C high content. Processing the camu camu for obtaining fruit juice is an alternative to increase its conservation and consumption. Membrane technologies are conducted in mild temperature and pressure conditions, maintaining sensitive compounds, and thus preserving the quality of the final product. This study aimed to investigate the microfiltration combined with reverse osmosis to obtain a clarified and concentrated camu camu juice. The effect of both processes was evaluated regarding the vitamin C and phenolic compounds contents and the total antioxidant activity. It was also evaluated the performance of the microfiltration and the quality of all fractions at the different operation temperatures. The clarification of the centrifuged juice at 45°C presented better performance. This process reached an average permeate flux of 75 L/hm^{2}. The increase in the temperature and volumetric concentration factor did not influence the content of the compounds in the permeate juice. However, processing the camu camu juice by microfiltration for 7 hours resulted in loss of ascorbic acid and antioxidant activity in the permeate stream. When the clarified camu camu juice was concentrated by reverse osmosis a 30°Brix juice was obtained. Reverse osmosis was conducted 20°C and 60 bar and the initial permeate flux was 25 L/hm^{2}. The concentrated camu camu juice presented lower vitamin C and phenolic compounds content when compared to the initial clarified juice.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Aspectos dos frutos do camu camu 3

Figura 2.2: Estrutura química da vitamina C 6

Figura 2.3: Redutona 7

Figura 2.4: Estrutura química dos flavonóis 11

Figura 2.5: Fatores exógenos de geração de radicais livres 13

Figura 2.6: Resistências à transferência de massa em membranas porosas. 16

Figura 2.7: Tipos de escoamento por membranas 17

Figura 3.1: Obtenção do suco de camu camu integral 26

Figura 3.2: Diagrama de blocos do processamento do suco de camu camu 27

Figura 3.3: Sistema de microfiltração 28

Figura 3.4: Diagrama do processo de microfiltração 28

Figura 3.5: Sistema de osmose inversa 31

Figura 3.6: Diagrama representativo do módulo de configuração quadro e placas (DSS) 32

Figura 4.1: Fluxo da água em função do gradiente de pressão 36

Figura 4.2: Fluxo permeado do suco de camu camu integral em função da pressão. ... 37

Figura 4.3: Evolução do fluxo permeado do suco de camu camu integral ao longo do processo de microfiltração a 2,5 bar 38

Figura 4.4: Fluxo permeado do suco de camu camu centrifugado ao longo do processo. 43

Figura 4.5: Fluxo do suco de camu camu integral e centrifugado ao longo do processo. 47

Figura 4.6: Comportamento reológico do suco de camu camu integral e centrifugado.. 49

Figura 4.7: Suco permeado acumulado de camu camu em função do tempo de processamento em diferentes fatores de concentração. 50

Figura 4.8: Suco permeado acumulado de camu camu por tempo de processo em diferentes tempos de processo. 52

Figura 4.9: Ilustração do suco de camu camu clarificado (a) e concentrado (b)..... 54

Figura 4.10: Fluxo permeado em função do tempo de processo..... 54

Figura 4.11: Teor de sólidos solúveis em função do tempo de processo. 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição nutricional da polpa de camu camu. 4

Tabela 4.1: Valores médios de pH, teor de sólidos solúveis e acidez em diferentes etapas do processo do suco de camu camu integral 39

Tabela 4.2: Teor de vitamina C e atividade antioxidante em diferentes amostras do processo do suco de camu camu integral..... 40

Tabela 4.3: Características do suco de camu camu integral e do centrifugado..... 42

Tabela 4.4: Valores médios de pH, teor de sólidos solúveis e acidez em diferentes etapas do processo do suco de camu camu centrifugado..... 44

Tabela 4.5: Teor de vitamina C e atividade antioxidante em diferentes amostras do processo do suco de camu camu centrifugado..... 45

Tabela 4.6: Tempo de processo para atingir FRV igual a dois..... 47

Tabela 4.7: Valores de vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante em diferentes etapas do processo do suco de camu camu centrifugado. 51

Tabela 4.8: Valores de vitamina C e atividade antioxidante em diferentes etapas do processo do suco de camu camu centrifugado..... 53

Tabela 4.9: Valores médios de pH, teor de sólidos solúveis e acidez em diferentes correntes do processo de osmose inversa 56

Tabela 4.10: Valores de vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante em etapas do processo de concentração por osmose inversa 57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO DE LITERATURA 3

2.1. CAMU CAMU 3

2.2. VITAMINA C 5

2.2.1. Histórico da vitamina C 5

2.2.2. Propriedades da vitamina C 6

2.2.3. Importância da vitamina C no organismo 7

2.2.4. Teor de vitamina C em alimentos 8

2.2.5. Alterações nos teores de vitamina C 9

2.3. FENÓLICOS TOTAIS 10

2.4. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE 12

2.5. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS 15

2.5.1. Aplicação de membranas no processamento de sucos de frutas 21

3. MATERIAL E MÉTODOS 26

3.1. MATÉRIA-PRIMA 26

3.2. MICROFILTRAÇÃO 27

3.2.1 Operação em regime com recirculação 29

3.3. PRÉ-TRATAMENTO 29

3.4. REOLOGIA DO SUCO INTEGRAL E CENTRIFUGADO 29

3.5. OPERAÇÃO EM REGIME COM RECIRCULAÇÃO 30

3.5.1. Operação em regime transiente 30

3.6. OSMOSE INVERSA 31

3.6.1. Operação em regime transiente 32

3.7. METODOLOGIA ANALÍTICA 33

3.7.1. Vitamina C 33

3.7.2. Fenólicos totais 33

3.7.3. Atividade antioxidante 34

3.7.4. pH 34

3.7.5. Acidez 34

3.7.6. Sólidos solúveis 34

3.7.7. Estatística 35

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 36

4.1. MICROFILTRAÇÃO 36

4.1.1. Permeabilidade hidráulica 36

4.1.2. Avaliação do processo de microfiltração do suco de camu camu integral . 37

4.2. PRÉ-TRATAMENTO 41

4.2.1. Avaliação do processo de microfiltração do suco de camu camu centrifugado 42

4.3. COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE CAMU CAMU INTEGRAL E CENTRIFUGADO 46

4.3.1. Reologia do suco integral e centrifugado 48

4.4. ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE FATORES DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PROCESSO 49

4.5. CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE CAMU CAMU POR OSMOSE INVERSA 54

5. CONCLUSÃO 59

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 60

BIBLIOGRAFIA 61

ANEXO 1 68

ANEXO 2 69

ANEXO 3 70

ANEXO 4 71

ANEXO 5 72

ANEXO 6 73

ANEXO 7 74

ANEXO 8 75

1. INTRODUÇÃO

As frutas possuem nutrientes essenciais e uma série de micronutrientes tais como minerais, fibras e vitaminas, além de componentes metabólicos secundários de natureza fenólica. O consumo de frutas tem sido associado ao menor risco de incidências e mortalidade por câncer e enfermidades coronarianas. Especificamente, os fenóis têm sido relacionados à prevenção de doenças cardiovasculares, circulatórias, cancerígenas e neurológicas. Possuem, também, atividade anti-inflamatória, antialérgica, antitrombótica e antimicrobiana (KUSKOSKI, 2005).

A bacia amazônica com uma extensão de quase seis milhões de km^2 é a maior floresta tropical do mundo. Ocupa áreas em seis países: Bolívia, Brasil, Colômbia, Equador, Peru e Venezuela. Poucos frutos de origem amazônica conseguiram uma importância econômica viável. Isso ocorre em razão da grande maioria dos frutos da Amazônia ainda não serem muito estudados em relação a sua composição química, aos potenciais benéficos à saúde, comportamento pós-colheita, transformação em produtos alimentares mais duráveis, possibilidades de comercialização entre outros. O camu camu (*Myrciaria dúbia* (H.B.K.)) é um dos frutos promissores da Amazônia que tem sido alvo de atenção crescente nos últimos anos (RODRIGUES *et al*, 2006a).

Trata-se de uma fruta rica em vitamina C entre outros componentes, que também contribuem para a capacidade antioxidante. Devido a sua elevada acidez não é consumida *in natura* (RODRIGUES *et al*, 2006a; RODRIGUES & MARX, 2006). Além de aumentar o consumo, a obtenção do suco de camu camu é uma alternativa para aumentar a sua conservação. Entretanto, os processos industriais comumente usados para aumentar a vida útil dos sucos de frutas envolvem temperaturas elevadas que, em geral, ocasionam a perda nutricional e sensorial do produto final. Em contrapartida, processos de separação por membranas estão sendo estudados por causar menos danos aos alimentos e garantirem a manutenção da qualidade dos mesmos (MATTA *et al*, 2004a).

Dentre os processos de separação por membranas, a microfiltração retém materiais em suspensão, emulsões e espécies como leveduras, fungos, células bacterianas, colóides e vírus (HABERT *et al*, 2006). Por este processo, é possível obter-se um suco clarificado isento de contaminações, sendo considerada uma técnica de pasteurização a frio. Os sucos clarificados podem ser utilizados como suco ou refresco,

na elaboração de misturas e *drinks*, passando por toda a gama de bebidas formuladas e enriquecidas, gaseificadas ou não (MATTA *et al*, 2004a).

A osmose inversa, outro processo de separação por membranas, apresenta um grande potencial na concentração de suco de frutas (RODRIGUES *et al*, 2003). As espécies retidas neste processo são moléculas de baixa massa molar ou íons, como sais inorgânicos, permitindo apenas a passagem da água promovendo, deste modo, a concentração do produto (HABERT *et al*, 2006).

Rodrigues *et al* (2003), Cianci *et al* (2005) e Matta e colaboradores (2004b) recomendam a microfiltração e a osmose inversa como alternativa para preservar os componentes nutricionais do camu camu, do caju e da acerola, respectivamente, além de garantir sua vida útil.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito do processamento de suco de camu camu por microfiltração e osmose inversa no teor de vitamina C, compostos fenólicos totais e na atividade antioxidante.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Determinar a permeabilidade do suco de camu camu no processo de microfiltração, verificando a influência da temperatura, da pressão aplicada à membrana e da qualidade da alimentação.
- Determinar a permeabilidade do suco de camu camu clarificado na etapa de concentração por osmose inversa.
- Avaliar as características físico-químicas, nutricionais e funcionais – vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante – nas diferentes etapas e frações dos processos de microfiltração e osmose inversa.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Camu camu

Camu-camu (Myrciaria dubia (HBK) McVaugh) é uma fruta encontrada naturalmente em áreas de inundações periódicas, como as terras baixas em torno de rios e lagos. Estas áreas são consideradas inadequadas para a produção comercial de outras frutas. Entretanto, estudos estão sendo conduzidos para adaptar esta cultura a terra firme, ampliando as áreas de plantio. Estes estudos visam aumentar a produção, o rendimento e a qualidade dos frutos. Além disso, diferentes processos tecnológicos estão sendo adaptados e aperfeiçoados para a obtenção de produtos transformados a partir de camu-camu, visando sua exportação para regiões onde a fruta não é cultivada (RODRIGUES *et al*, 2003).

O camu camu é um fruto globoso, possuindo de 1,0 a 3,2 cm de diâmetro, pele fina brilhante, com colaração de rosa ao vermelho escuro, conforme ilustrado na Figura 2.1 (INPA, 2008).

Figura 2.1: Aspectos dos frutos do camu camu (PHYTO PLANET, 2008)

Nos últimos anos, houve um grande aumento da demanda, novas plantações vêm sendo introduzidas com sucesso no Peru e na Amazônia. Esta fruta é, atualmente,

comercializada no Peru, Brasil, Japão e Estados Unidos. Na Europa, a demanda deste fruto vem crescendo, embora a produção não seja suficiente, ainda, para satisfazer este mercado. Na Áustria e Alemanha, por exemplo, esta fruta começou a ser comercializada como polpa de fruta seca, extrato em pó e cápsulas, puro ou como parte de suplementos alimentares (RODRIGUES & MARX, 2006).

A polpa do camu-camu não é consumida *in natura*, devido à sua elevada acidez. Possui alto valor nutritivo conforme está apresentado na Tabela 2.1, principalmente em relação ao teor de vitamina C, variando de 9 a 50 g/kg muito superior ao da laranja (0,4 a 0,9 g/kg).

Tabela 2.1: Composição nutricional da polpa de camu camu.

Componentes	Quantidade (por 100g)
Umidade[1]	94 g
Proteínas[1]	0,4 g
Carboidratos[1]	3,5 g
Fibras[1]	0,1 g
Cinzas[1]	0,3 g
Lipídios[1]	0,2 g
Fósforo[2]	17 mg
Potássio[1]	71,1 mg
Cálcio[1]	6,5 mg
Vitamina C[1]	1410 mg

[1]Fonte: Zapata citado por Rodrigues & Marx (2006)
[2]Fonte: Villachica citado por Rodrigues & Marx (2006)

O camu camu apresentou baixa aceitação pelos consumidores segundo resultados de testes sensoriais, realizados em Fortaleza-CE para avaliar formulações de néctares de frutas nativas das regiões norte e nordeste do Brasil (FILHO *et al*, 2000).

Entretanto, o suco desta fruta é considerado uma excelente alternativa para combinação com outras matérias-primas, aumentando assim o teor de vitamina C de diversos produtos como néctares, doces, sorvete, iogurtes ou bebidas isotônicas (RODRIGUES *et al*, 2003). Em regiões onde há maior incidência desta fruta, a polpa é apreciada no preparo de néctares, sorvetes, geléias e outros produtos processados (RODRIGUES & MARX, 2006).

O desenvolvimento de um processo industrial para obtenção do suco de camu-camu é uma alternativa para aumentar sua vida útil e, em alguns casos, reduzir os custos de transporte e armazenagem. Entretanto, durante o processamento convencional do suco ocorrem perdas de vitamina C nas etapas de pasteurização térmica e de concentração por evaporação. Segundo RODRIGUES *et al* (2003) novos processos devem ser investigados para evitar o processamento térmico e preservar a funcionalidade dos produtos elaborados à base de camu camu.

2.2. Vitamina C

2.2.1. Histórico da vitamina C

Durante muito tempo o valor nutritivo de um alimento foi definido baseado no seu conteúdo de proteínas, carboidratos, gorduras e sais minerais, uma vez que apenas essas substâncias eram consideradas necessárias para o metabolismo humano. No entanto, o organismo também precisa de pequenas quantidades de substâncias orgânicas específicas, denominadas vitaminas (BOBBIO & BOBBIO, 1995). As vitaminas possuem pequena massa molar e agem em pequenas doses, sem qualquer valor energético intrínseco (ARANHA *et al*, 2000).

A descoberta do ácido ascórbico (Vitamina C, ácido Cevitâmico) foi uma conseqüência de estudos realizados para detectar a substância existente nas frutas e verduras que impedia a proliferação do escorbuto entre os marinheiros em longas viagens. Durante estas viagens, os homens alimentavam-se de carne de charque bovina ou de porco, com pão e rum, não havia frutas e verduras. A ausência desta substância favorecia o aparecimento do escorbuto comprometendo, deste modo, as articulações e provocando inflamações das gengivas, perdas dos dentes e hemorragias causadas pelo

rompimento das paredes dos vasos sangüíneos, o sistema imunológico deteriorava-se e o indivíduo morria (ARANHA *et al*, 2000).

Do ponto de vista estrutural e de reatividade química, há bem pouco em comum entre as diversas vitaminas e ainda, com algumas exceções, pouco se conhece a respeito das alterações que sofrem esses compostos durante o processamento e armazenamento de alimentos. Sabe-se que as vitaminas podem ser parcialmente ou totalmente destruídas – quimicamente, por reações com compostos oxidantes e redutores; ou por contaminação enzimática, com inevitável perda do valor nutritivo dos alimentos – fato que pode ser minimizado, ou mesmo evitado, por condições adequadas de processamento (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

2.2.2. Propriedades da vitamina C

Quimicamente, a vitamina C é a lactona do ácido derivado de um monossacarídeo, sendo, portanto, pertencente à classe dos carboidratos. A sua estrutura foi descoberta em 1932 e 1933 e possui a fórmula empírica $C_6H_9O_9$ (BOBBIO & BOBBIO, 1995). Ele ocorre naturalmente em alimentos sob a forma reduzida – geralmente designada como ácido ascórbico – e oxidada – ácido desidroascórbico (Figura 2.2). Estas duas estruturas são fisiologicamente ativas e encontradas nos tecidos orgânicos. Uma nova oxidação do ácido desidroascórbico para o ácido dicetogulônico, como visto na Figura 2.2, produz uma inativação irreversível da vitamina C (ARANHA *et al*, 2000).

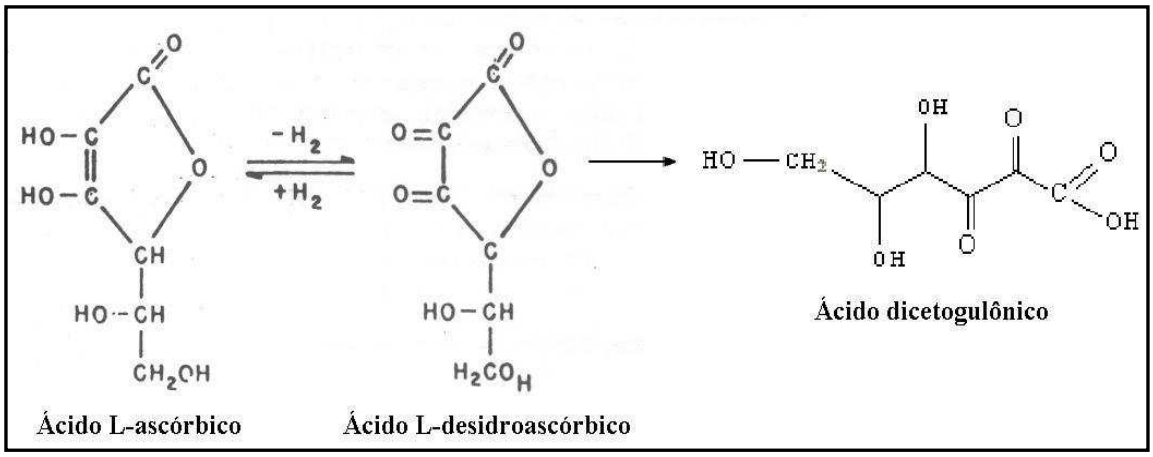


Figura 2.2: Estrutura química da vitamina C (BOBBIO & BOBBIO, 1995)

No interior do corpo humano, a vitamina C funciona encaixando-se em ambos os lados da reação de óxido-redução, onde acrescenta ou retira átomos de hidrogênio de uma molécula. Os agentes oxidantes são responsáveis pela retirada de dois átomos de hidrogênio formando o ácido desidroascórbico. Este é reduzido pelo acréscimo de dois átomos de hidrogênio, formando novamente o ácido ascórbico (ARANHA *et al*, 2000). Esta facilidade de sofrer oxidação é possível devido ao grupo fortemente redutor, denominado redutona como mostra a Figura 2.3. A oxidação, aeróbica ou anaeróbica, leva à formação de furaldeídos, compostos que polimerizam facilmente, com formação de pigmentos escuros (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

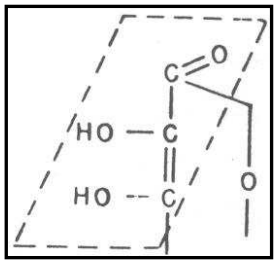


Figura 2.3: Redutona (BOBBIO & BOBBIO, 1995)

2.2.3. Importância da vitamina C no organismo

O homem e outros primatas, assim como cobaias e alguns morcegos, são os únicos mamíferos conhecidos, que não são capazes de sintetizar o ácido ascórbico devido à ausência da enzima hepática L-gulonolactona-oxidase, que cataliza a conversão da L-gulonolactona em ácido ascórbico, e por isso, necessitam de vitamina C dietética para prevenção do escorbuto (ARANHA *et al*, 2000).

A vitamina C está envolvida no processo de cicatrização, fraturas, contusões, hemorragias, sangramentos gengivais e também na redução da suscetibilidade às infecções. Vem sendo discutida a hipótese desta vitamina evitar algumas doenças virais como resfriado. Outros pesquisadores têm relatado que o ácido ascórbico pode contribuir na melhoria imunológica em pessoas infectadas com HIV (ARANHA *et al*, 2000).

Atualmente, novas visões sobre as funções do ácido ascórbico e seus efeitos sobre a saúde têm sido evidenciadas. Segundo Bendich & Langseth citados por Aranha *et al* (2000), pessoas que consomem a longo prazo níveis de ácido ascórbico maiores

que os recomendados, seja na alimentação e/ou na forma de suplementos, reduzem os riscos de câncer, doenças cardiovasculares e catarata.

O ácido ascórbico participa de processos de óxido-redução, aumentando a absorção de ferro por acelerar a mobilização deste. Esta propriedade tem a importância de prevenir a anemia. Além disso, age como antioxidante, varrendo radicais livres e nutrindo as células, protegendo-as de danos causados pelos oxidantes (ARANHA *et al*, 2000). Este composto atua apenas na fase aquosa, não sendo capaz de agir nos compartimentos lipofílicos para inibir a peroxidação dos lipídeos. Entretanto, estudos *in vitro* mostraram que essa vitamina na presença de metais de transição, tais como o ferro, pode atuar como uma substância pró-oxidante e gerar os radicais H_2O_2 e OH. Geralmente, esses metais estão disponíveis em quantidades bastante limitadas e as propriedades antioxidantes dessa vitamina predominam *in vivo* (BIANCHI & ANTUNES, 1999).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de vitamina C para adultos acima de 19 anos é de 45 mg/dia (BRASIL, 2005). Quando a ingestão ocorre acima de 220 mg/dia a reserva orgânica total é elevada para aproximadamente 2500 mg. Após atingir a concentração máxima nos tecidos, o excesso de ácido ascórbico é eliminado pelos rins (ARANHA *et al*, 2000).

2.2.4. Teor de vitamina C em alimentos

Segundo Aranha e colaboradores (2000), algumas das principais fontes de vitamina C são: camu-camu, acerola, caju, goiaba, manga, mamão, morango, laranja, limão e tangerina, folhas vegetais cruas e tomates.

Os valores de vitamina C encontrados na polpa de camu camu pelos autores Zapata, Rodrigues, Justi e Villachica citados por Rodrigues & Marx (2006) foram de 960, 1355, 1410 e 2994 mg/100g da polpa, respectivamente. Outras frutas como banana, abacaxi, maracujá, laranja, limão, kiwi e acerola atingiram valores de 12, 19, 24, 49, 51, 71 e 1700 mg/100g da polpa, respectivamente (RODRIGUES & MARX, 2006). Nota-se que o camu camu possui cerca de 2 vezes mais ácido ascórbico que a acerola e 60 vezes mais que a laranja.

2.2.5. Alterações nos teores de vitamina C

A vitamina C é encontrada na natureza principalmente em frutos e hortaliças. Seu teor em produtos naturais é influenciado por diversos fatores, tais como: tipo de solo, forma de cultivo, condições climáticas, procedimentos agrícolas para colheita e armazenamento (SOUZA FILHO *et al*, 1999). O ácido ascórbico é um importante componente na nutrição e pode ser usado como aditivo em vários alimentos devido a sua capacidade antioxidante. Isto aumenta o valor nutricional, a qualidade e as propriedades tecnológicas do produto (BURDURLU *et al*, 2006).

A perda de alguns nutrientes como a vitamina C é um fator crítico para a vida útil de suco de frutas concentrados (BURDURLU *et al*, 2006). Geralmente, a estabilidade do ácido ascórbico aumenta com a diminuição da temperatura e a maior perda ocorre durante o aquecimento dos alimentos, porém existem casos de perda durante o congelamento, ou em armazenamento sob baixas temperaturas (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

Burdurlu *et al* (2006) avaliaram a degradação do conteúdo de vitamina C em concentrados de suco de laranja, limão, uva e tangerina durante a estocagem por 8 semanas nas temperaturas de 28, 37 e 45°C. Embora todos os concentrados tenham obtido menor perda deste componente a 28°C, o concentrado de suco de laranja foi o que manteve melhor este nutriente. Já com relação às temperaturas de 37 e 45°C a retenção de ácido ascórbico em todos os concentrados de suco analisados foram similares.

Souza Filho *et al* (1999) observaram que o tratamento térmico aplicado ao pedúnculo do caju teve um efeito maior na degradação do ácido ascórbico seguido pelo branqueamento, obtendo os valores de 33,7 e 23,3% de perda, respectivamente. A menor perda foi de 8,4% quando foi realizado o processo osmótico conduzido por difusão.

A estabilidade da vitamina C no suco de acerola foi avaliada comparando-se o processo *hot fill* e o envase asséptico. O primeiro consiste no tratamento térmico, a 90°C por 60 segundos, enchimento a quente (85°C) em garrafas de vidro (300 mL), fechamento imediato por tampas metálicas e resfriamento; e no segundo o suco foi submetido ao tratamento térmico, resfriamento e enchimento de embalagens cartonadas realizado assepticamente a 25°C. Ao final de 350 dias de armazenamento, constatou-se

uma redução no teor de vitamina C da ordem de 23,61% para o processo *hot fill* e de 35,95% para o processo asséptico (FREITAS *et al*, 2006). Já com relação à polpa e suco pasteurizados de acerola, Yamashita *et al* (2003) observaram uma perda de, respectivamente, 10 e 35% de vitamina C com relação à polpa *in natura*.

Rodrigues *et al* (2003) compararam a estabilidade da vitamina C após concentração de suco de camu camu por osmose inversa e evaporação osmótica. De acordo com os resultados reportados, o suco de camu camu submetido ao sistema de osmose inversa sofreu uma perda de 8% de vitamina C se comparado ao suco inicial. Já no processo de evaporação osmótica esta perda foi menor do que 5%. Analisando a polpa de camu camu congelada, Rodrigues e colaboradores (2006a) constataram que o ácido ascórbico é o composto que mais contribui para a capacidade antioxidante total.

2.3. Fenólicos totais

Dentre as diversas classes de substâncias antioxidantes de ocorrência natural, os compostos fenólicos têm recebido bastante atenção nos últimos anos, sobretudo por inibirem a peroxidação lipídica e a lipooxigenase *in vitro* (SOUSA *et al*, 2007).

A atividade antioxidante de compostos fenólicos deve-se principalmente a sua estrutura química e às propriedades redutoras. Estas características desempenham uma função importante na neutralização ou seqüestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. As substâncias intermediárias formadas pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente nesta estrutura, contendo um ou mais grupos hidroxilas (SOUSA *et al*, 2007; PIMENTEL *et al*, 2005).

Embora as evidências sejam claras sobre a ação *in vitro* dos fenóis e polifenóis com espécies reativas de oxigênio eles podem, em algumas circunstâncias, tal como o ascorbato, apresentar características pró-oxidantes (SOUSA *et al*, 2007).

Os compostos fenólicos existentes nos alimentos enquadram-se em diversas categorias como ácidos fenólicos, cumarinas, flavonóides e taninos. Os flavonóides, Figura 2.4, constituem o grupo mais importante destes compostos e podem ser divididos nos seguintes subgrupos: antocianinas, flavanas, flavononas, flavonas, flavonóis e os isoflavonóides (PIMENTEL *et al*, 2005).

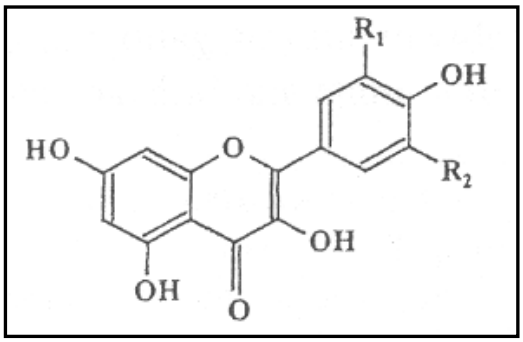


Figura 2.4: Estrutura química dos flavonóis (CHEYNIER, 2005)

Entre os polifenóis encontrados em frutas cítricas estão as flavononas, flavonóis e os ácidos fenólicos (DIMITRIOS, 2006). As flavononas são representadas pelos compostos miricetina e narigenina, enquanto que no caso dos flavonóis a quercetina é o principal representante da classe (PIMENTEL *et al*, 2005). Nesta figura os radicais R_1 e R_2 são iguais aos elementos H, OH ou OCH_3, no caso da quercetina o R_1 é hidroxila (OH) e R_2 é hidrogênio (H) (CHEYNIER, 2005). A quercetina possui uma capacidade de atuar como agente antioxidante cerca de cinco vezes mais que a das vitaminas E e C. O ácido ascórbico reduz este flavonóide, embora a combinação destes dois agentes permita manter as suas propriedades antioxidantes por mais tempo. Por outro lado, a quercitina também apresenta benefícios quando conjugada com a vitamina E, visto que inibe a sua foto-oxidação na membrana celular das células sanguíneas (MARTÍNEZ-FLORES *et al*, 2002)

Segundo Hertog citado por Aherne (2002) o teor do composto fenólico quercetina foi de 0,74 e entre 0.34 e 0.57 mg/100ml em sucos de limão e laranja, respectivamente. Na análise de polifenóis conduzida por Rodrigues & Marx (2006), usando métodos cromatográficos (HPCL) e espectrofotométricos, pode-se constatar que miricetina e quercetina são os compostos predominantes em suco de camu camu.

Jáuregui *et al* (2007) analisaram por HPCL o conteúdo de alguns compostos fenólicos, entre outras frutas, no camu camu encontrando valores no fruto fresco de 1,36; 18,72; 1,87; 1,49; 0,55; 0,19 e 0,04 mg/kg de ácido clorogênico, ácido caféico, rutina, ácido ferúlico, morina, quercetina e kaenferol, respectivamente. Neste trabalho os compostos fenólicos totais foram analisados, utilizando o reagente Folin-Ciocalteu, em camu camu (*Myrciaria dubia)*, maracujá (*Passiflora mollisima)*, yacón (*Smallanthus sonchifolius)*, tomate (*Cyphomandra betacea)* e carambola (*Averrhoa carambola*)

obtendo os valores de 2393,72; 1478,26; 67,64; 62,71 e 75,97 mg de ácido gálico equivalente/100g de peso fresco, respectivamente. O camu camu apresentou o teor mais elevado de compostos fenólicos totais que as demais frutas avaliadas.

Segundo Genovese e colaboradores (2008) o teor de compostos fenólicos totais no fruto camu camu foi de 1797 mg de ácido gálico equivalente/100g de peso fresco. Para esta determinação utilizou-se o reagente Folin-Ciocalteu.

Vasco *et al* (2008) analisaram compostos fenólicos totais pelo método Folin-Ciocalteu, entre outras frutas, maracujá (*Passiflora mollisima*), amora (*Rubus glaucus Berth*), cereja (*Prunus serotina* var. Capulí), morango (*Fragaria Ananasa*), tomate (*Cyphomandra betacea)* obtendo os valores 1010; 2167; 331; 238 e 81 mg de ácido gálico/100 g de amostra de peso fresco, respectivamente.

Alguns autores têm encontrado correlações positivas entre o teor de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante de frutas. Entretanto, García-Alonso e colaboradores (2004) alertam que estes resultados devem ser interpretados com precaução, pois o método Folin-Ciocalteau, embora muito usado, não é específico para estes compostos determinando simultaneamente outros compostos redutores.

O fato da atividade antioxidante não apresentar uma correlação com o teor de flavonóis em diversas amostras analisadas, não significa que estes compostos não contribuem para isto, mas pode ser resultado de sinergismo ou antagonismo, ainda não esclarecido (GARCÍA-ALONSO *et al*, 2004).

2.4. Atividade antioxidante

O grande interesse em estudos sobre antioxidantes surgiu devido, principalmente, às descobertas dos efeitos dos radicais livres no organismo. A oxidação é parte fundamental de mecanismos aeróbicos e do metabolismo do corpo humano e, assim, os radicais livres são produzidos naturalmente, por alguma disfunção biológica, processos inflamatórios ou provenientes dos alimentos (BARREIROS & DAVID, 2006).

Os radicais livres são moléculas ou átomos que contêm um ou maios elétrons não pareados, com existência independente. Essa configuração faz destas substâncias moléculas altamente instáveis, com tempo de meia-vida curtíssimo e, também, quimicamente muito reativas. A presença destes radicais é crítica para a manutenção de

muitas funções fisiológicas normais. A formação de radicais livres em seres vivos ocorre via ação catalítica de enzimas, durante os processos de transferência de elétrons que ocorrem no metabolismo celular e pela exposição a outros fatores como dieta, radiações gama e ultravioleta, poluição entre outros (Figura 2.5) (BIANCHI & ANTUNES, 1999).

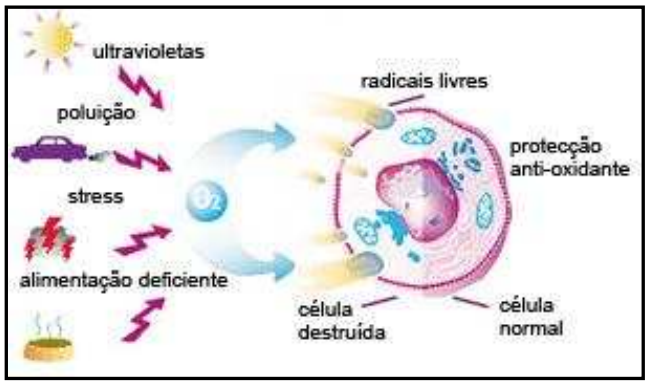


Figura 2.5: Fatores exógenos de geração de radicais livres (RADICAIS LIVRES, 2008)

As reações oxidativas ocorrem na presença de espécies reativas de oxigênio (ERO), cujo elétron desemparelhado situa-se no centro dos átomos de oxigênio. As ERO são substâncias que apresentam uma reatividade alta como: radicais hidroxila (OH^-), peroxila (RO_2^-), alcooxila (RO^-), hidroperoxila (HO_2^-), íon superóxido (O_2^-), peróxido de hidrogênio ($H_2O_2^-$), ácido hipocloroso ($HOCL^-$), ozona (O_3^-) e as formas triplete ($^3O_2^-$) e singleto ($^1O_2^-$) do oxigênio. Enquanto alguns deles podem ser altamente reativos no organismo atacando lipídios, proteínas e DNA, outros reagem somente com os lipídios. Existem ainda alguns que são pouco reativos, mas apesar disso podem gerar substâncias prejudiciais (PIMENTEL *et al*, 2005; BARREIROS *et al*, 2006).

Dentre as espécies reativas de oxigênio o radical hidroxila (HO^-) é o mais nocivo à saúde, pois devido a sua meia-vida muito curta dificilmente pode ser seqüestrado *in vivo*. Este é formado no organismo principalmente por dois meios: reação de H_2O_2 com metais de transição e homólise da água por exposição à radiação ionizante (Equação 2.1). A incidência da luz ultravioleta pode produzir o radical HO^- nas células da pele. Quando esta incidência se torna intensiva e freqüente pode originar mutações no DNA e, conseqüentemente, levar ao desenvolvimento de câncer em seres humanos no período de 15 a 20 anos (BARREIROS *et al*, 2006).

$$H_2O \xrightarrow{\text{luz UV}} HO^{\bullet} + H^{\bullet}$$ **[Eq. 2.1]**

Nos últimos anos, os radicais livres e outros oxidantes têm sido indicados como os principais responsáveis pelo envelhecimento e pelas doenças degenerativas associadas ao envelhecimento, como câncer, doenças cardiovasculares, catarata, declínio do sistema imune e disfunções cerebrais (SOUSA *et al*, 2007).

Alguns dos efeitos deletérios dos radicais livres são: a oxidação de LDL, o que pode aumentar o risco de aterosclerose; promoção de adesão plaquetária, o que pode acarretar trombose aumentando o risco de AVC e enfarte; potencialização da inflamação e desequilíbrio da função imune (PIMENTEL *et al*, 2005).

A produção contínua de radicais livres durante os processos metabólicos levou o organismo a desenvolver vários mecanismos de defesa antioxidante para limitar os níveis intracelulares e impedir a indução de danos. O desequilíbrio entre substâncias oxidantes e antioxidantes que resulta na indução de danos celulares pelos radicais livres é conhecido como estresse oxidativo (BIANCHI & ANTUNES, 1999).

A prevenção das reações oxidativas é feita por substâncias antioxidantes que, quando presentes em níveis mais altos que um composto oxidável, atrasam ou inibem a oxidação destes compostos. Os antioxidantes possuem a capacidade de reagir com os radicais livres e assim restringir os efeitos maléficos ao organismo (PIMENTEL *et al*, 2005).

Os antioxidantes podem ter origem endógena, por enzimas como superóxido dismutase, ou serem provenientes da dieta alimentar contidos em alimentos ricos em vitamina E, vitamina C, polifenóis, selênios e carotenóides. Quando há limitação na disponibilidade destas substâncias podem ocorrer lesões oxidativas de caráter cumulativo. Os antioxidantes são capazes de prevenir reações maléficas causadas por radicais livres aos alvos biológicos nas células, estabilizando ou desativando-os (SOUSA *et al*, 2007).

Rodrigues & Marx (2006) analisaram sucos de camu camu, *blueberry*, laranja, maçã e açaí pelo método TOSC (*Total Oxidant Scavenging Capacity*) utilizando os radicais peroxil, hidroxil e peroxinitrito. De acordo com o comportamento dos sucos na presença destes três radicais observou-se que o camu camu obteve uma capacidade antioxidante bem maior que os demais analisados.

Jáuregui *et al* (2007) investigaram a capacidade antioxidante por Trolox equivalente (TEAC), e vários produtos, entre eles, o camu camu (*Myrciaria dubia),* maracujá (*Passiflora mollisima),* yacón (*Smallanthus sonchifolius),* tomate (*Cyphomandra betacea)* e carambola (*Averrhoa carambola*) obtendo os valores de 110,52; 41,18; 2,22; 0,89 e 0,80 µmol/g, respectivamente. Neste estudo foi constatado que o camu camu apresentou o maior valor de atividade antioxidante.

Kuskoski *et al* (2005) determinaram a capacidade antioxidante da polpa de alguns frutos. Neste estudo os maiores valores de TEAC 67,6; 13,2; 12,0; 9,4 e 9,2 µmol/g, determinados por ABTS, correspondem às polpas de acerola (*Malpighia glabra Linn.*), manga (*Mangifera indica L.*), morango (*Fragaria vesca* var.), açaí (*Euterpe oleracea*) e uva (*Vitis vinifera*), respectivamente.

Vasco et al (2008) analisaram por TEAC, entre outras frutas, maracujá (*Passiflora mollisima*), amora (*Rubus glaucus Berth*), cereja (*Prunus serotina* var. Capulí), morango (*Fragaria Ananasa*), tomate (*Cyphomandra betacea)* obtendo os valores 70; 41; 13; 11 e 2,6 µmol/g, respectivamente.

2.5. Processos de separação por membranas

De acordo com o relatório do "*Business Communications Co Inc's*" (BCC) publicado em 2006, o valor de mercado de tecnologias de membrana para o processamento de alimentos e bebidas duplicou de 1990 para 2000. Segundo os autores, até 2011 este mercado pode vir a exceder 200 milhões de dólares (com uma taxa de crescimento anual de 4,6%). Atualmente, a maior parte dessas aplicações com membranas são realizadas com os processos de microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa, tecnologias emergentes que estão avançando com enorme eficácia (KOROKNAI *et al*, 2008).

Os processos de separação com membranas baseiam-se, na permeabilidade seletiva de um ou mais componentes de uma mistura líquida ou gasosa, através de uma membrana, movidos por uma força motriz, que varia em função dos diferentes processos. Estes são energeticamente favoráveis, em sua grande maioria, pois promovem a separação dos componentes de uma mistura a temperatura ambiente e, em geral, sem mudança de fase. Além disso, os sistemas modulares e os dados para dimensionamento de uma planta industrial podem ser estimados a partir de resultados

obtidos em equipamentos pilotos, operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Adicionalmente, a operação destes equipamentos é simples (HABERT *et al*, 2006).

Por outro lado, os processos de separação por membranas apresentam algumas limitações como a redução do fluxo permeado, provocada pela polarização de concentração e por incrustações. Este último é conhecido como *fouling*. A polarização de concentração (R_{pc}) é o fenômeno resultante do acúmulo de material em suspensão na superfície da membrana promovendo uma resistência adicional à transferência de massa do solvente através da mesma. Enquanto que o *fouling* pode ser ocasionado por adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana (R_a) e/ou no interior dos poros devido a interações físico-químicas destas substâncias com o material da membrana; por entupimento dos poros das membranas por partículas em suspensão (R_b); depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana, no caso de macromoléculas em concentração elevada que possibilita a formação de gel nesta área (R_g). Estas limitações em membranas porosas estão representadas na Figura 2.6, onde R_m significa resistência da membrana "virgem". O fenômeno da polarização de concentração é reversível através da limpeza da membrana recuperando, deste modo, a permeabilidade ao solvente puro. Enquanto que os fenômenos que envolvem a incrustação são considerados total ou parcialmente irreversíveis (HABERT *et al*, 2006).

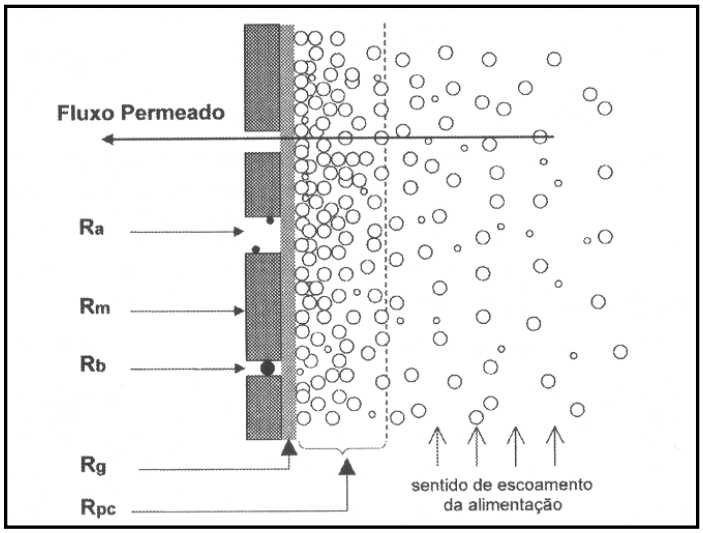


Figura 2.6: Resistências à transferência de massa em membranas porosas (HABERT *et al*, 2006).

A polarização de concentração pode afetar significantemente o desempenho de membranas densas como as utilizadas na osmose inversa, embora neste processo este fenômeno seja usualmente bem controlado em módulos industriais. Neste caso, o que causa este fenômeno é o gradiente da concentração de sal na camada limite por ser a menor espécie rejeitada pela membrana (BAKER, 2004).

Os processos de separação por membranas podem ser operados em dois tipos de escoamento: a filtração frontal (A) e tangencial (B) como está representado na Figura 2.7. No escoamento frontal o permeado passa através da membrana e os materiais em suspensão acumulam-se na superfície da membrana. Ao final de uma operação transiente ocorre a formação de uma torta próxima à membrana. Nota-se pela Figura 2.7 que nas operações em escoamento tangencial a polarização de concentração se estabiliza nos instantes iniciais do processamento. Já a queda contínua do fluxo do permeado com o tempo, mesmo com operação em escoamento tangencial, indica que outros fenômenos, além da polarização de concentração, devem estar presentes durante o processamento caracterizando assim o *fouling* (HABERT *et al*, 2006).

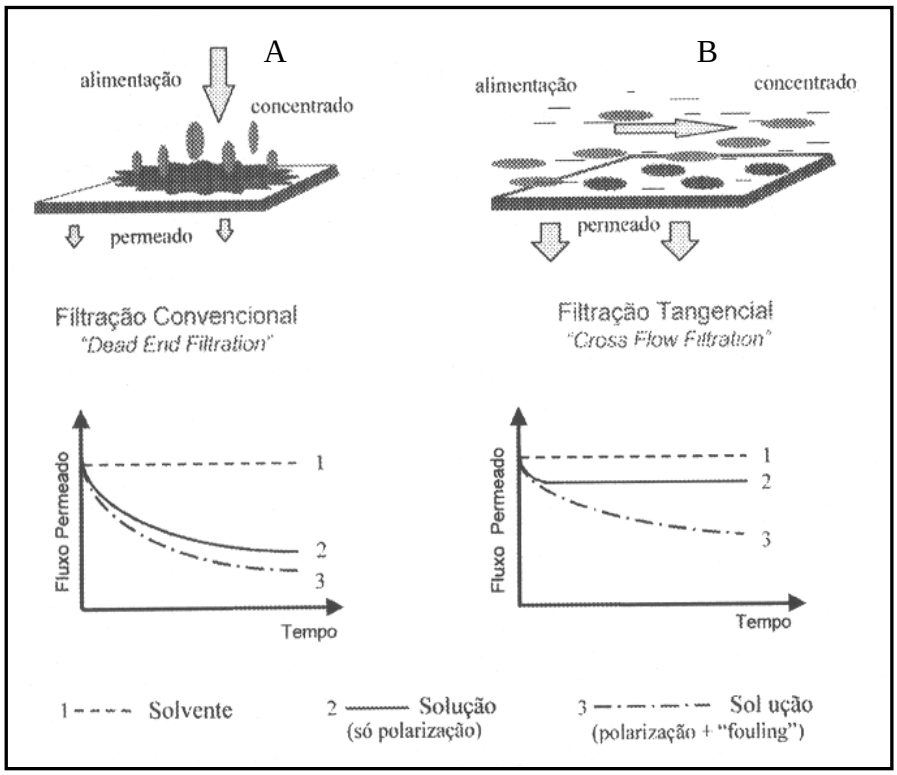


Figura 2.7: Tipos de escoamento por membranas (HABERT et al, 2006)

Os processos de separação que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são aplicados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas ou dispersões coloidais. O tipo de processo a ser empregado, como a microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa, dependerá do tipo de solutos, presença ou não de partículas em suspensão e do tipo de membrana (MULDER, 1996)

A microfiltração é uma técnica de filtração com membranas considerada mais próxima da filtração clássica. O processo é realizado com membranas com poros na faixa entre 0,05 a 10 μm, é indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsão e contaminantes microbianos, de acordo com o tamanho de poro da membrana. A força motriz do processo é a diferença de pressão aplicada à membrana. Opera com baixa pressão, não ultrapassando a 4 bar (HABERT *et al.*, 2006). A filtração ocorre através dos poros da membrana, pela ação da força motriz aplicada, permitindo a passagem da água e de moléculas de baixo peso molecular (sais, açúcares, vitaminas), retendo as moléculas de alto peso molecular (substâncias coloidais, proteínas e contaminantes microbianos). A corrente que atravessa o meio filtrante é chamado "filtrado" ou "permeado" e a que é retida pela membrana de "retido" ou "concentrado" (MULDER, 1996).

A osmose inversa envolve separações em escala iônica, de 1 a 10 Å, aproximadamente. A membrana de osmose inversa atua como uma barreira a todos os sais dissolvidos e moléculas orgânicas com massa molar acima de 50 Dalton (membrana hidrofílica). As rejeições típicas de sais dissolvidos atingem níveis de 95 a 99% (MULDER, 1996). Isto resulta, na osmose inversa, no aumento da concentração dos sólidos solúveis e na diminuição do volume desta corrente, e conseqüentemente no aumento do fator de redução volumétrica (FRV). O FRV esta representada na equação 2.2 (SILVA *et al*, 1998).

$$FRV = \frac{Va}{Va - Vp} \qquad \textbf{[Eq. 2.2]}$$

Onde: Va representa o volume da alimentação e Vp, o volume de permeado.

Segundo CHERYAN (1998), para membranas de alta retenção, a pressão osmótica do permeado pode ser desprezada, sendo o fluxo influenciado diretamente pela

pressão osmótica da solução. O coeficiente de permeabilidade da membrana varia em função da distribuição dos poros na membrana, da porosidade e da densidade da membrana.

O modelo de pressão osmótica e o modelo de resistência em série podem ser representado pelas equação 2.3 e a 2.4 representam:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{Rm + Rc + Rg} = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{Rt} \qquad \textbf{[Eq. 2.3]}$$

$$J = \frac{\Delta P}{Rm + Rc + Rg} = \frac{\Delta P}{Rt} \qquad \textbf{[Eq. 2.4]}$$

onde: Rt – resistência total da membrana; Rc – resistência devido ao colmatação; Rm – resistência da membrana; Rg – camada gel.

Nestes modelos, a membrana exerce somente parte da resistência total ao escoamento, sendo este, também influenciado pela polarização de concentração e pelo entupimento dos poros. Nestes modelos, podem ser adicionados outros termos de resistência, similar ao conceito de resistências em série para a transferência de calor (CHERYAN, 1998).

À medida que a solução permeia através da membrana, o soluto é levado para a superfície da membrana por meio de um transporte convectivo. O gradiente de concentração resultante faz com que o soluto seja transportado em sentido contrário ao do permeado por difusão. Dessa forma, o fluxo de permeado pode passar a ser controlado pela permeabilidade da camada gel formada (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

O fluxo de solvente pode ser calculado com o auxílio da equação de Hagen-Poisseuille no caso de processos com membranas porosas, como a microfiltração, considerando que a membrana possa ser aproximada por uma matriz contendo poros cilíndricos passantes. Esta equação está representada na equação 2.5 (HABERT *et al*, 2006).

O fluxo de água através das membranas pode ser descrito pela lei de Hagen-Poiseuille:

$$J = \frac{A}{\eta}(\Delta P - \Delta\pi) \qquad \textbf{[Eq. 2.5]}$$

onde: J é fluxo de permeado (L/hm^2); A o coeficiente permeabilidade da membrana; η a viscosidade aparente; ΔP a pressão transmembrana (bar); Δπ (πsolução-πpermeado) a diferença entre a pressão osmótica do permeado

Considerando a membrana como um conjunto de capilares com poros uniformemente distribuídos, o fluxo permeado pode ser calculado através da equação 2.6.

$$J_v = \frac{\varepsilon . r^2 \Delta P}{8 . \eta . \tau . \Delta z} \qquad \textbf{[Eq. 2.6]}$$

Onde: r é o raio médio dos poros da membrana; η a viscosidade do solvente ou da solução que permeia através dos poros da membrana; τ a tortuosidade dos poros e Δz a espessura da membrana; ΔP a pressão hidráulica aplicada.

Já nos processos cujo objetivo é concentrar uma solução, como a osmose inversa, o modelo osmótico admite que a queda de fluxo, em relação ao fluxo do solvente puro é devido, fundamentalmente, a pressão osmótica do soluto na solução, nas condições de operação do sistema. O fluxo permeado pode ser expresso pela equação 2.7 (HABERT *et al*, 2006).

$$J = \frac{1}{\mu . R_m}(\Delta P - \Delta\pi) \qquad \textbf{[Eq. 2.7]}$$

Onde: μ é o potencial químico; R_m a resistência ao transporte através da membrana; Δπ a diferença entre a pressão osmótica de uma solução em contato com a membrana e a pressão osmótica da solução permeada.

O fluxo permeado através da membrana é inversamente proporcional à viscosidade da alimentação. Quanto maior a pressão aplicada no sistema, maior é o fluxo do permeado, e por isso, a corrente retida pela membrana torna-se mais concentrada (SILVA *et al*, 1998).

A viscosidade (μ) é um parâmetro hidrodinâmico que caracteriza o comportamento do fluxo de líquidos. Os líquidos são classificados em newtonianos e não newtonianos. O fluido é considerado newtoniano quando a tensão de cisalhamento

(τ) é diretamente proporcional à taxa de deformação (δ), onde a constante de proporcionalidade é denominada viscosidade (Equação 2.8). Entretanto, soluções com muitas partículas em suspensão apresentam, em geral, comportamento pseudoplástico. Neste caso, a viscosidade diminui quando a taxa de deformação aumenta (CHERYAN, 1998).

$$\mu = \frac{\tau}{\delta} \qquad \textbf{[Eq. 2.8]}$$

Em geral, o efeito da temperatura na viscosidade aparente (η_a), a uma taxa de deformação específica, pode ser calculada por uma equação do tipo Arrhenius (equação 2.9). A ordem de grandeza da energia de ativação mostra a dependência da viscosidade com a temperatura (FOX & McDONALD, 2001). A viscosidade dos líquidos diminui com o aumento da temperatura e é reduzida com o aumento da concentração de sólidos em suspensão. No processo de separação por membranas, as soluções de macromoléculas adquirem comportamento crescentemente pseudoplástico quando concentradas. Em estágios avançados do processamento, onde a solução está muito concentrada, a viscosidade do fluido é muito alta, o que promove um aumento no consumo energético, com conseqüente redução na turbulência e no fluxo (CHERYAN, 1998).

$$\eta_a = Ce^{(E_a / RT)} \qquad \textbf{[Eq. 2.9]}$$

Onde, C é igual a constante empírica (Pa.s); E_a energia de ativação do fluxo (kcal/gmol); R constante do gás ideal ($1{,}987 \times 10^{-3}$kcal/gmol.K); T temperatura absoluta (K).

2.5.1. Aplicação de membranas no processamento de sucos de frutas

A tecnologia de separação por membranas é considerada uma alternativa à conservação e clarificação de sucos de frutas, por não gerar resíduos, não utilizar conservantes químicos, sendo, também, adequada ao processamento de sucos de frutas orgânicas (SILVA *et al*, 2005b).

O processo clássico para garantir a segurança de sucos de frutas é a pasteurização. Entretanto, como este processo é realizado sob condições de altas temperaturas, cerca de 90°C, pode contribuir para perdas de componentes nutricionais, como a vitamina C, ou ainda diminuir sua qualidade sensorial, pela oxidação ou evaporação de compostos responsáveis pelo aroma e sabor. A fim de evitar estas perdas, diferentes processos de separação por membranas como por exemplo a microfiltração, vêm sendo avaliados como alternativa a pasteurização, por serem operados à temperatura ambiente (RODRIGUES *et al*., 2003; RODRIGUES & MARX, 2006; MATTA *et al*., 2004b).

Cianci e colaboradores (2005) submeteram o suco de caju integral a um pré-tratamento enzimático e analisou o fluxo do permeado no processo de microfiltração utilizando membranas tubulares de polietersulfona, aplicando 220 kPa e 30°C, e atingindo o FRV de 2,8. No processamento do suco, após tratamento com enzima, obteve-se um fluxo constante em 184 L/hm^2, enquanto que o suco sem pré-tratamento passou de 150 para 100 L/hm^2. Já o fluxo médio do permeado no processo de osmose inversa foi de 11,3 L/hm^2 considerando um FRV de 2,0 e pressão aplicada de 6 MPa e temperatura de 35°C.

A maioria das membranas usadas comercialmente é composta de materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros. Entretanto, nos últimos anos, o interesse em membranas formadas por materiais menos convencionais – inorgânicos -, tal como a cerâmica, vêm crescendo. Membranas sintetizadas a partir de materiais inorgânicos têm sido utilizadas no processo de microfiltração devido a resistência a solventes e estabilidade térmica (HARBET *et al*, 2006). Geralmente as membranas de natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas, porém estas apresentam uma maior vida útil, podem operar em uma larga faixa de pH e temperatura, permitem limpezas mais eficientes e são mais resistentes ao cloro (BAKER, 2004).

A permeabilidade das membranas ao solvente puro deve ser realizada antes e depois do processo para garantir sua limpeza e integridade. O que se verifica, normalmente, é uma queda acentuada desta permeabilidade após a sua utilização, indicando que a membrana sofre alterações severas durante o processo (HABERT *et al*, 2006).

Em função do tipo de membrana utilizada, há uma enorme variação na permeabilidade à água. A ordem de grandeza da permeabilidade hidráulica para membranas de microfiltração está em torno de 10 m^3/m^2.h.bar, enquanto que para membranas de osmose inversa está em torno de 10^{-2} m^3/m^2.h.bar (HARBET *et al*, 2006).

Matta *et al* (2004a) avaliaram a vida útil do suco de acerola microfiltrado armazenado sob refrigeração por três meses, verificaram que não ocorreu alteração significativa nas principais características químicas do suco permeado.

Silva *et al* (2005) constataram que o suco de maracujá clarificado por microfiltração e armazenado sob refrigeração, apresentou características microbiológicas dentro dos padrões microbiológicos estabelecidos pela legislação em vigor, acusando ausência de *Salmonella* e contagem de coliformes totais e fecais menor que 3 NMP mL^{-1} durante 29 dias. As contagens padrão em placas, fungos filamentosos e leveduras foram sempre inferiores a $1,5x10^2$ UFC mL^{-1}. Cabe ressaltar que o sistema de recolhimento de permeado, embora previamente esterilizado, não é um sistema de envase asséptico, o que possibilita recontaminações do produto após a microfiltração.

SÁ *et al* (2003) clarificaram suco de abacaxi previamente hidrolisado. O sistema de microfiltração era composto por membranas tubulares de polietersulfona com tamanho de poro de 0,3µm. Neste processo o suco apresentou um fluxo inicial de 232 L/hm^2, sofrendo uma redução de 52,5% nos cinco primeiros minutos de processo. O fluxo médio do processo foi de 110 L/hm^2. A análise dos resultados demonstra que não houve variação do pH, da acidez e da concentração de sólidos solúveis do suco clarificado em relação ao suco hidrolisado.

Para concentração de líquidos, os processos envolvendo membranas são mais vantajosos do que a clássica evaporação, devido à possibilidade de operar sob condições brandas, sem afetar substâncias termossensíveis como vitaminas. Entre os diferentes processos de concentração por membranas, osmose inversa e evaporação osmótica são os dois processos que têm o maior potencial para concentrar suco de frutas (RODRIGUES *et al*, 2003). Por outro lado, dentre outras limitações, a osmose inversa possui um custo de capital mais elevado a evaporação e atinge no máximo 30% de concentração de sólidos totais (FELLOWS, 2000).

As espécies retidas por osmose inversa são moléculas de baixa massa molar, ou íons como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose. Neste caso,

por utilizar uma membrana densa, a permeabilidade depende dos coeficientes de solubilidade e de difusão do soluto na matriz polimérica que forma a membrana, além de sua espessura (HABERT *et al*, 2006). A transferência das moléculas através da membrana de osmose inversa se dá pela dissolução destas na superfície da membrana, seguida do transporte difusivo através dela e depois da dessorção das mesmas da outra superfície (BAKER, 2004).

A osmose é um processo no qual o solvente permeia através de uma membrana semipermeável da região de menor para a de maior concentração de soluto até que o equilíbrio entre as duas fases seja atingido. A pressão de equilíbrio é chamada de pressão osmótica (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

Na osmose inversa a pressão hidráulica deve ser maior que a pressão osmótica para que a água permeie da região de maior para a menor concentração de soluto. Durante a osmose inversa o fluxo permeado pode diminuir devido a polarização de concentração e mudanças nas propriedades da alimentação. A polarização de concentração resulta na rejeição de solutos acumulados na superfície da membrana o que causa um gradiente de concentração na camada limite. Com a remoção do solvente a pressão osmótica aumenta e reduz a força motriz do processo, e conseqüentemente, o fluxo permeado (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

Conforme citado por Girard e Fukumoto (2000) a pressão osmótica para o suco de laranja com 11, 21,5 e 31,5% de sólidos totais é de 230, 430 e 850 psi, respectivamente.

Gomes *et al* (2005) estudaram a variação do teor de vitamina C no suco de acerola clarificado por ultrafiltração e usado como alimentação no processo de osmose inversa. O processo foi conduzido à 23°C e foi utilizada uma membrana de filme composto em módulo espiral. O aumento do ácido ascórbico foi de 45; 115; 183% da alimentação para os teores de sólidos solúveis de 9,8; 14,6 e 17,4, respectivamente. Em relação aos fluxos médios, os valores foram de 3,1; 5,6 e 7,9 kg/h.m^2 para as pressões de 20, 30 e 40 bar, respectivamente.

Matta *et al* (2004b) observaram um aumento do teor de vitamina C de 1234 mg/100g no suco de acerola clarificado por microfiltração para 5229 mg/100g no suco concentrado através da osmose inversa, cerca de 4 vezes mais, e um aumento no teor de sólidos solúveis de 7,1^{o}Brix para 29,2^{o}Brix, respectivamente. A concentração do suco

foi realizada em um sistema de osmose inversa com membranas de filme composto em módulo de quadro e placa, à 25°C e pressão aplicada a membrana de 60 bar. O fluxo permeado médio foi de 22,6 L/h.m^{2}.

Sá *et al* (2003) concentraram suco de abacaxi clarificado por osmose inversa do tipo quadro e placas, com área de filtração de 0,72 m^{2}, utilizando membranas de filme composto de poliamida. Os experimentos realizados a 20, 40 e 60 bar, atingiram FCV de 2,1; 3,6 e 4,5 e teores de sólidos solúveis de 16,0; 26,2 e 30,8^{o}Brix, respectivamente. Os experimentos realizados a 60 bar apresentaram fluxo inicial médio de 52 L/hm^{2}.

Jesus *et al* (2007) concentraram suco de laranja por osmose inversa. O fluxo permeado atingiu 28 L/hm^{2} a 60 bar e 25°C e o processo durou cerca de 2 horas. Analisando o suco concentrado foi verificada perda de vitamina C na concentração de suco de laranja por osmose inversa.

Rodrigues e colaboradores (2003) submeteram o suco de camu camu microfiltrado em um sistema de osmose inversa com membrana de filme composto em módulo de quadro e placa, à 22°C e em três pressões aplicadas a membrana. O fluxo de permeado atingiu inicialmente 41,8; 54,8 e 76,7 kg/hm^{2} para as pressões de 20, 40 e 60 bar, respectivamente. Em se tratando de fluxo médio, a condição operacional que obteve melhor desempenho foi obtida na maior pressão aplicada aumentando de cerca de 18 kg/hm^{2} a 20 bar para 51 kg/hm^{2} a 60 bar. A perda de vitamina C foi maior na pressão de 20 bar (18%) e menor a 60 bar, aproximadamente 8% em relação à alimentação. Como os processos realizados a 20 e 40 bar foram finalizados em 60 minutos e o processo conduzido a 60 bar em apenas 35 minutos, conclui-se que estas perdas ocorrem principalmente devido à oxidação durante o processamento, ou seja, quanto mais longo o processo maior a oxidação, provavelmente resultante de problemas no projeto do sistema em escalas semi-piloto.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

O camu camu foi obtido no Estado do Pará. Os frutos foram congelados e transportados para o Rio de Janeiro, onde foram processados. O suco de camu camu foi extraído usando uma despolpadeira Bonina DF, homogeneizado, acondicionado em bombonas (Figura 3.1) e armazenado a -18°C até a realização dos processos de microfiltração e osmose inversa. O rendimento da extração do suco de camu camu na etapa de despolpamento foi cerca de 58% do peso dos frutos.

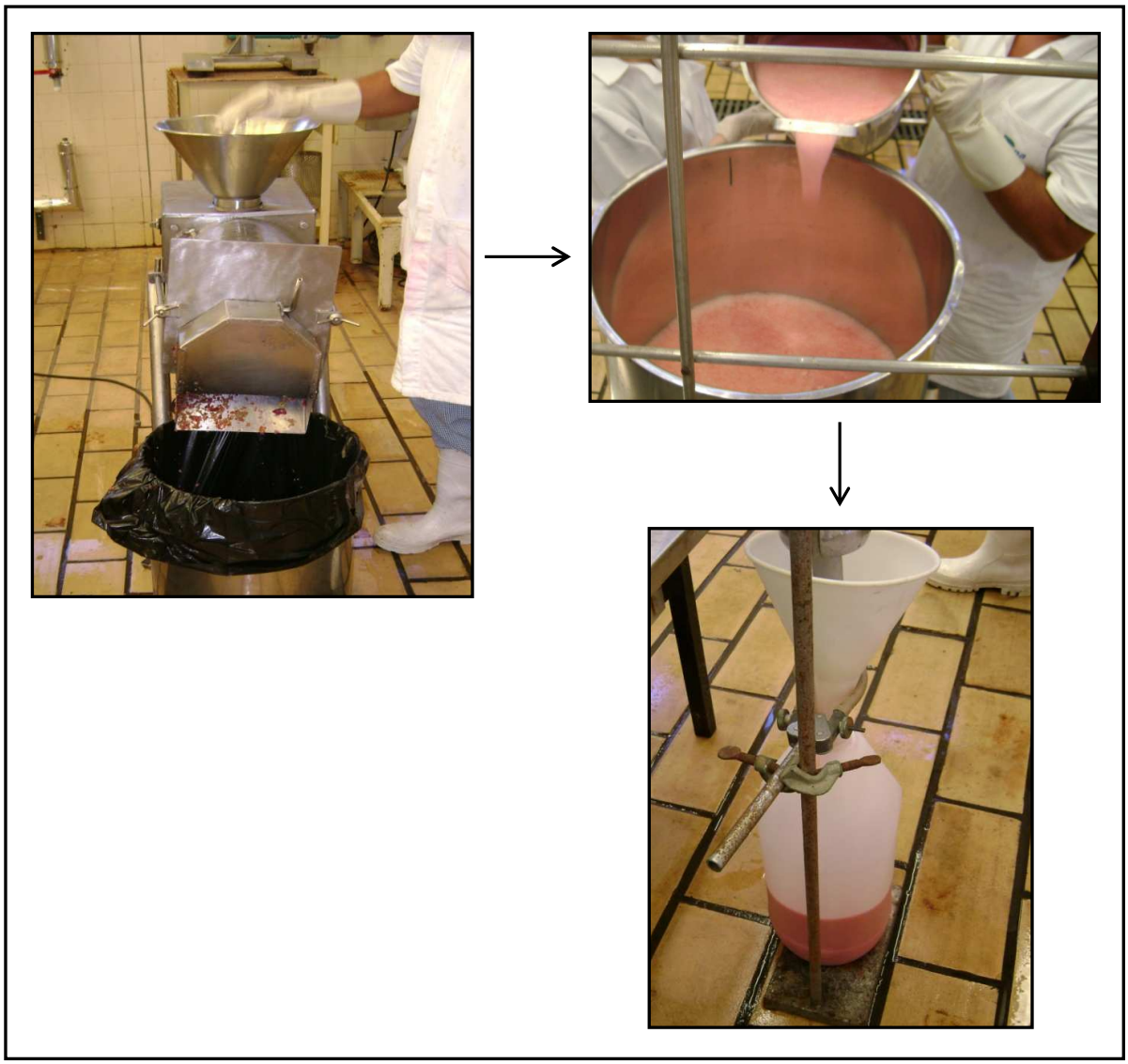


Figura 3.1: Obtenção do suco de camu camu integral

O diagrama de blocos do processamento está apresentado na Figura 3.2.

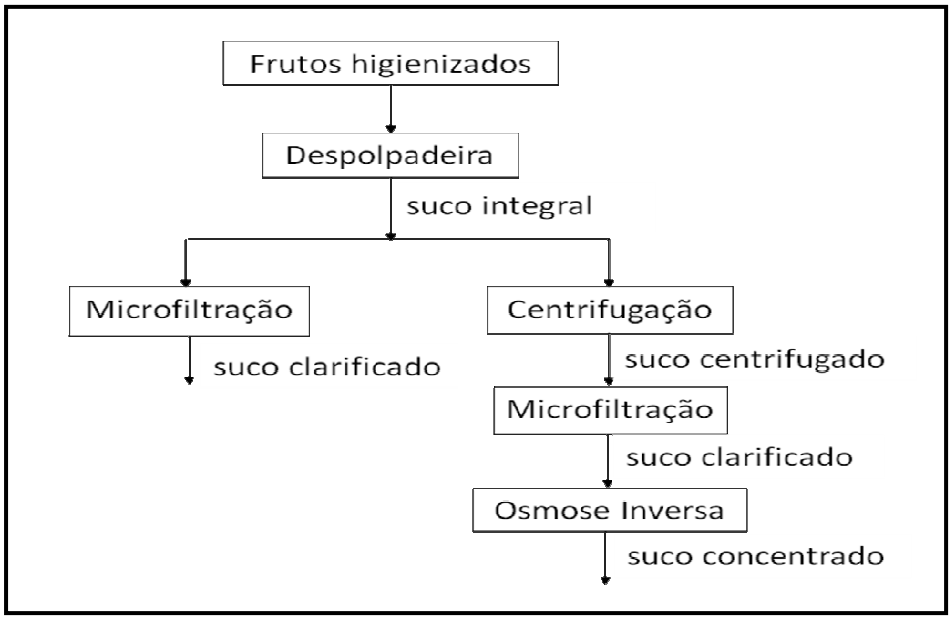


Figura 3.2: Diagrama de blocos do processamento do suco de camu camu

3.2. Microfiltração

O processo de clarificação do suco foi realizado, na EMBRAPA, em um sistema de microfiltração com membranas de cerâmica (Figura 3.3), α-alumina TIA, com tamanho de poro de 0,1 µm e a área total foi de 0,022 m^2. Na Figura 3.4 está apresentado o diagrama do processo de microfiltração.

O tanque de alimentação tem capacidade para 4,5 L e o processamento foi conduzido com até 4 L de volume inicial de suco. A vazão de recirculação de 900 L/h.

Figura 3.3: Sistema de microfiltração

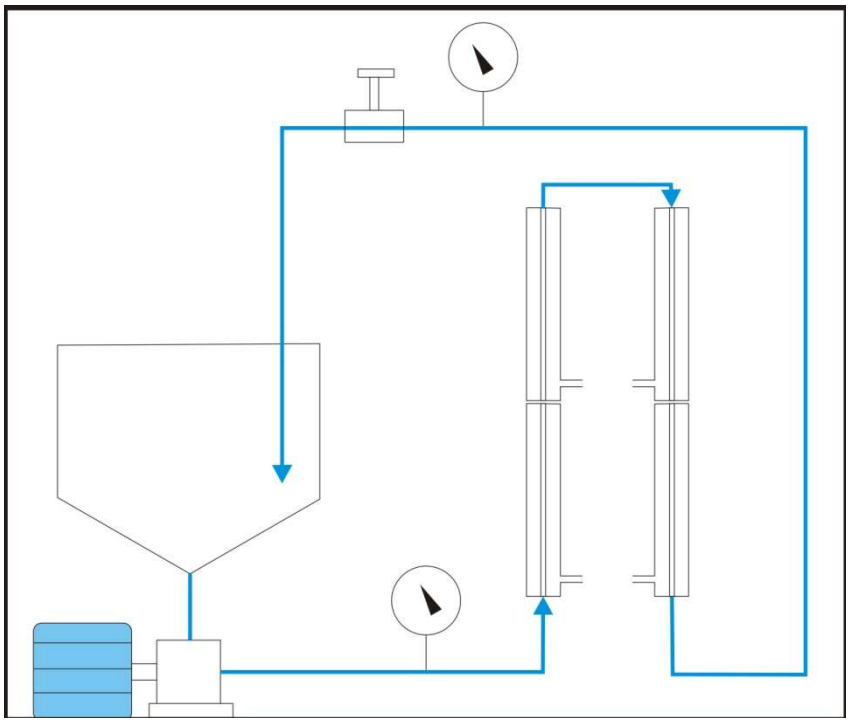


Figura 3.4: Diagrama do processo de microfiltração

3.2.1 Operação em regime com recirculação

Antes de iniciar a clarificação do suco foi realizada a permeabilidade hidráulica em diferentes pressões, 2,5, 3,5 e 4,5 bar. Em seguida foi feita a permeabilidade do suco de camu camu integral nas mesmas pressões. Os experimentos foram realizados a 20, 30 e 40°C tanto para água como para o suco.

Após seleção da pressão operacional, os experimentos foram conduzidos variando-se a temperatura do processo. A temperatura do suco integral foi de 25, 35, e 45°C. Foi medido o fluxo permeado a cada 15 minutos. Uma bomba de nitrogênio foi utilizada, durante o experimento, no tanque de alimentação a fim de diminuir as perdas de vitamina C e atividade antioxidante ocasionadas pelo oxigênio. As amostras, para avaliação de vitamina C, atividade antioxidante, acidez, pH e sólidos solúveis, foram retiradas em diferentes estágios: suco integral antes do aquecimento (I), alimentação (A_0), alimentação após uma hora recirculando no sistema (A_1) e, quando o volume de permeado atinge metade da alimentação, o permeado (P) e retido (R).

3.3. Pré-tratamento

Fez-se necessário realizar um tratamento do suco de camu camu integral antes da microfiltração. Este pré-tratamento teve como finalidade diminuir os sólidos em suspensão do suco.

Foi utilizada uma centrífuga de cesto International Equipament Company, modelo K7165 e cesto multiuso. O suco de camu camu centrifugado foi armazenado a -18°C.

3.4. Reologia do suco integral e centrifugado

O comportamento reológico das amostras foi determinado utilizando-se um reômetro de placas paralelas. A viscosidade aparente foi determinada a 25°C em função da taxa de deformação (10 a 1000 s^{-1}), no módulo estacionário.

As resistências da membrana durante o processamento foram estimadas considerando-se que o fluído segue a lei de Darcy (HABERT *et al*, 2006):

$$R_m = \frac{1}{\mu_a L_a}$$ **[Eq. 2.10]**

$$R_t = \frac{1}{\mu_s L_s}$$ **[Eq. 2.11]**

Onde: R_m é a resistência intrínseca da membrana (determinada com água); R_t resistência global durante o processo; μ_a viscosidade da água (0,001 Pa.s); μ_S viscosidade da solução; L_a permeabilidade hidráulica; L_S permeabilidade da solução.

3.5. Operação em regime com recirculação

A pressão aplicada a membrana foi mantida em 2,5 bar conforme experimentos realizados no item 3.2.1. Os testes foram conduzidos nas temperaturas de 25, 35 e 45°C usando-se como alimentação de suco de camu camu centrifugado. Foi medido o fluxo permeado a cada 15 minutos. Uma bomba de nitrogênio foi utilizada, durante o experimento, no tanque de alimentação a fim de diminuir as perdas de vitamina C e atividade antioxidante, ocasionadas pelo oxigênio. As amostras, para avaliação de vitamina C, atividade antioxidante, acidez, pH e sólidos solúveis, foram retiradas em diferentes estágios: alimentação, permeado após uma hora de processo, permeado final e retido.

3.5.1. Operação em regime transiente

Foram selecionados a temperatura (45°C), a diferença de pressão aplicada à membrana (2,5 bar) e a alimentação do sistema (suco centrifugado).

O experimento foi realizado em batelada alimentada, onde o volume inicial de suco centrifugado foi de 3,2 L e a cada 450 ml de suco permeado foram adicionados 600 ml ao sistema.

Esta etapa teve como objetivo coletar o volume de suco clarificado suficiente para a realização de experimentos na osmose inversa. Foram conduzidos 12 processos de microfiltração onde o volume total adicionado de suco e o fator de concentração volumétrico variaram em cada processo.

As amostras, para avaliação de vitamina C, atividade antioxidante, acidez, pH e sólidos solúveis, foram coletadas em diferentes estágios: suco integral antes do aquecimento (I), suco centrifugado (C), suco centrifugado após congelar (CC), alimentação (A_0), alimentação após uma hora recirculando no sistema de microfiltração (A_1) e, quando o volume de permeado atinge metade da alimentação, o permeado (P) e retido (R). A análise de fenólicos totais foi realizada nas amostras de alimentação, permeado final e retido.

3.6. Osmose inversa

O processo de concentração do suco foi realizado, na EMBRAPA, em 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% e área total de 0,61m^2.A temperatura foi controlada por um sistema de refrigeração acoplado. O sistema e o diagrama representativo do módulo de configuração quadro e placas estão apresentados na Figura 3.5 e 3.6, respectivamente.

Figura 3.5: Sistema de osmose inversa

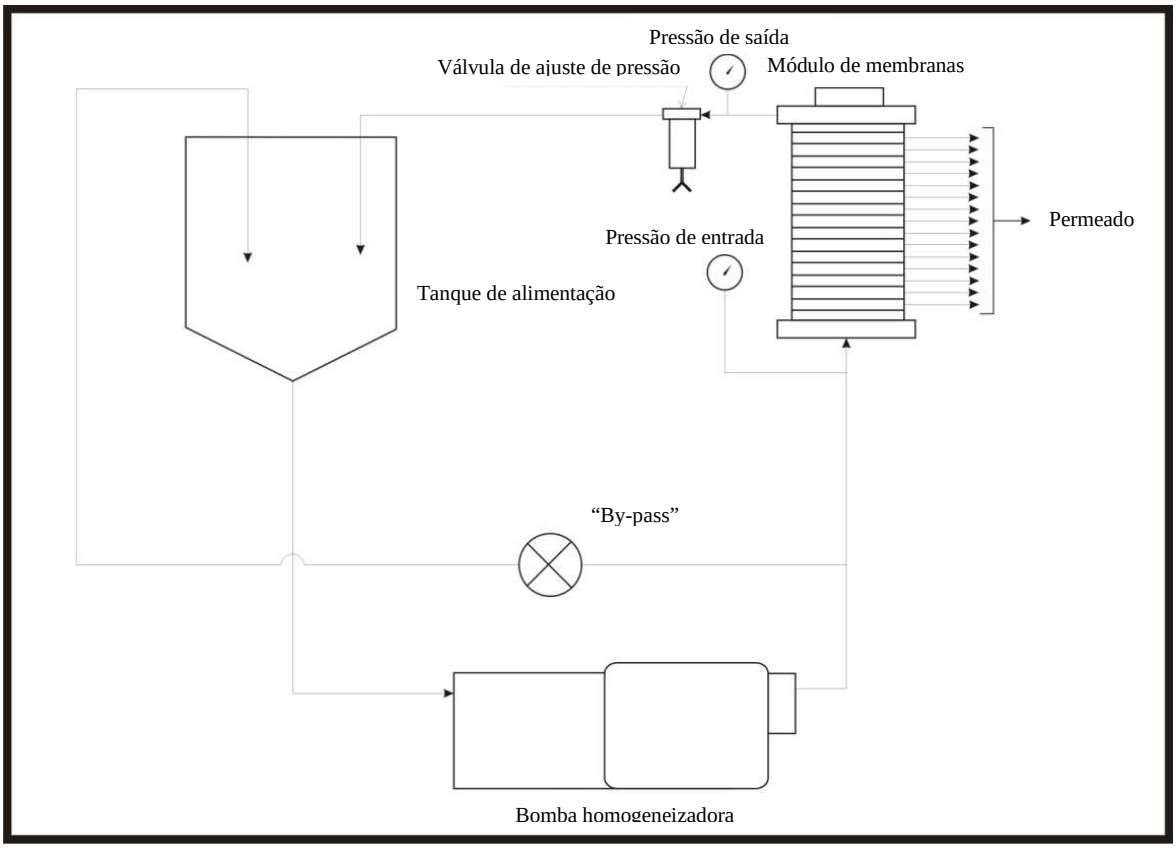


Figura 3.6: Diagrama representativo do módulo de configuração quadro e placas (DSS)

3.6.1. Operação em regime transiente

A permeabilidade hidráulica foi determinada à 20°C e nas pressões de 20, 40 e 60 bar. A concentração do suco de camu camu clarificado foi conduzida na temperatura de 20°C e na pressão de 60 bar.

Foram realizados quatro processos de concentração, em batelada alimentada, onde o volume inicial de suco clarificado foi de 22,4 e 14,8 L, para o 1º e 2º processo, respectivamente. A alimentação inicial foi de 8 litros e a cada 1 litro de permeado recolhido foi adicionado 1 litro de suco. A cada 10 minutos foi verificado o teor de sólidos solúveis em ^{o}Brix e a cada 15 minutos foi medido o fluxo do permeado.

Amostras para as análises físicas e químicas foram recolhidas nas seguintes etapas: alimentação e retido final.

Os processos foram interrompidos no limite de operação do sistema, ou seja, quando verificada a desestabilização da pressão aplicada.

3.7. Metodologia analítica

As análises físicas e químicas das amostras de suco de camu camu foram realizadas nos laboratórios de apoio as plantas-piloto de operações unitárias I e II da Embrapa Agroindústria de Alimentos.

3.7.1. Vitamina C

Para esta análise foi adotada a metodologia desenvolvida pela AOAC (1997) e modificada por Benassi & Antunes (1998).

A padronização desta análise foi realizada com o ácido ascórbico padrão. A massa de 0,015 g deste foi transferido para um balão de 50 mL e completado com ácido oxálico. Uma alíquota de 1 mL desta solução foi colocada em erlenmeyer junto com 50 mL de ácido oxálico e titulado com solução de DCFI (2,6-dicloro-fenol-indofenol 0,01%) até coloração em róseo claro permanente.

Para determinação do teor de ácido ascórbico, 2,5 mL da polpa obtida, após homogeneização, foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e este foi completado com ácido oxálico 2%. Após 15 minutos sob agitação, uma alíquota de 2 mL do extrato foi colocada em erlenmeyer junto com 50 mL de ácido oxálico e titulado com solução de DCFI (2,6-dicloro-fenol-indofenol 0,01%) até coloração em róseo claro permanente. Os resultados foram expressos em teor de ácido ascórbico em mg/100g da amostra.

3.7.2. Fenólicos totais

A quantificação de fenólicos totais foi realizada pelo método de Singleton & Rossi (1965) modificado por Georgé (2005). Neste método faz-se a utilização de cartucho OASIS HLB a fim de eliminar a interferência dos compostos redutores como a vitamina C e açúcares redutores. A extração foi realizada com acetona 70%, seguida por uma correção da solução para concentração de acetona 7%. Este extrato (bruto) foi adicionado ao cartucho e lavado duas vezes com água obtendo-se o extrato lavado. Tanto o extrato bruto quanto o lavado entrou em contato com o reagente Folin-Ciocalteau e Carbonato de Sódio e a leitura foi realizada na absorbância a 760nm. O

resultado foi expresso em equivalentes de ácido gálico. O teor de compostos fenólicos totais foi dado pela diferença entre o extrato bruto e o extrato lavado.

3.7.3. Atividade antioxidante

Para determinação da atividade antioxidade foi seguida a metodologia desenvolvida por Re et al. (1999). Inicialmente foi preparado um extrato para cada amostra de camu camu, utilizando metanol 50% e acetona 70%. No estágio seguinte, a reação entre o extrato e a solução de $ABTS^+$ (2,2, azino-bis (3 etilbenztiazolina-ácido 6 sulfônico)) em etanol foi conduzida e após 6 minutos foi realizada a leitura da absorbância em 734nm. De acordo com a curva padrão realizada com Trolox (ácido 6-hidroxi-2-5-7-8-tetrametilcromo-2-carboxílico), um antioxidante padrão, o resultado foi expresso em TEAC (atividade antioxidante equivalente Trolox).

3.7.4. pH

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

3.7.5. Acidez

A acidez total titulável foi determinada pelo método potenciométrico, utilizando solução de hidróxido de sódio em titulador automático Metron (AOAC, 2000), sendo expressa em % de ácido cítrico.

3.7.6. Sólidos solúveis

As amostras de polpa de camu camu, suco centrifugado e retido da microfiltração foram filtrados em algodão para leitura em refratômetro Bellingham + Stanley Limited, com escala em graus Brix (ADOLFO LUUTZ, 1985). As amostras de suco de camu camu clarificado foram lidas diretamente no refratômetro.

3.7.7. Estatística

Os resultados foram analisados pelo teste de Tukey, utilizando o intervalo de confiança de 95%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Microfiltração

4.1.1. Permeabilidade hidráulica

Na Figura 4.1 está apresentada a permeabilidade hidráulica da membrana nas diferentes condições operacionais. Como esperado, em temperaturas e pressões mais elevadas observa-se um melhor desempenho da membrana em relação à permeação da água. A curva da permeabilidade hidráulica obtida reflete o estado de limpeza da membrana, bem como da sua integridade.

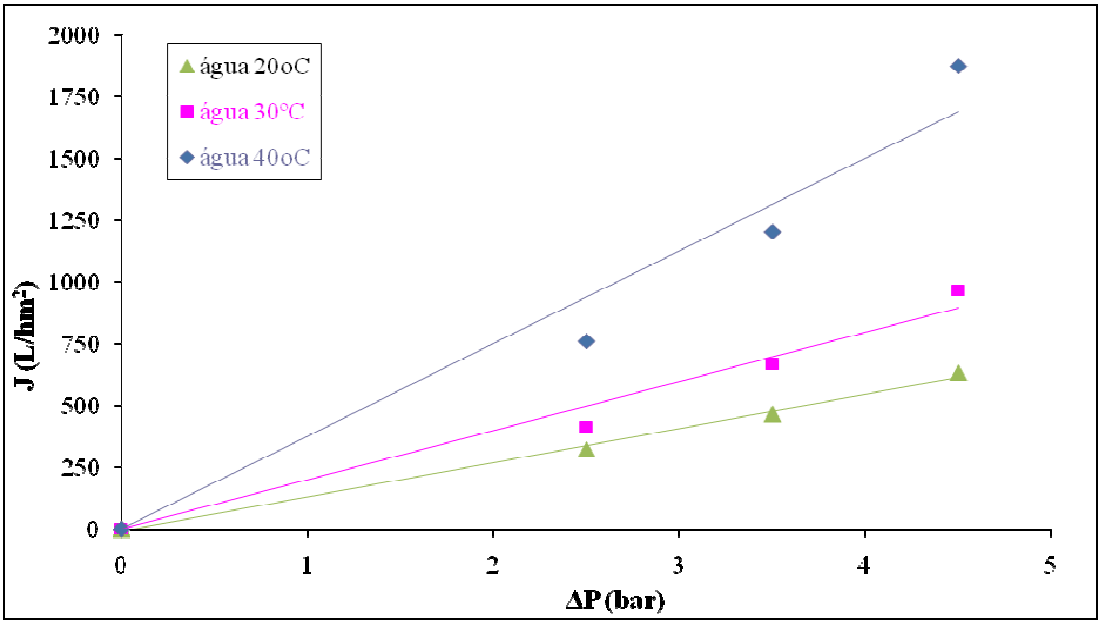


Figura 4.1: Fluxo da água em função do gradiente de pressão

O suco de camu camu integral foi microfiltrado a 20, 30 e 40°C e nas pressões de 2,5, 3,5 e 4,5 bar, como está apresentado na Figura 4.2. Estes experimentos foram realizados em regime permanente, ou seja, com recirculação das correntes de permeado e retido a fim de determinar a permeabilidade do suco na membrana.

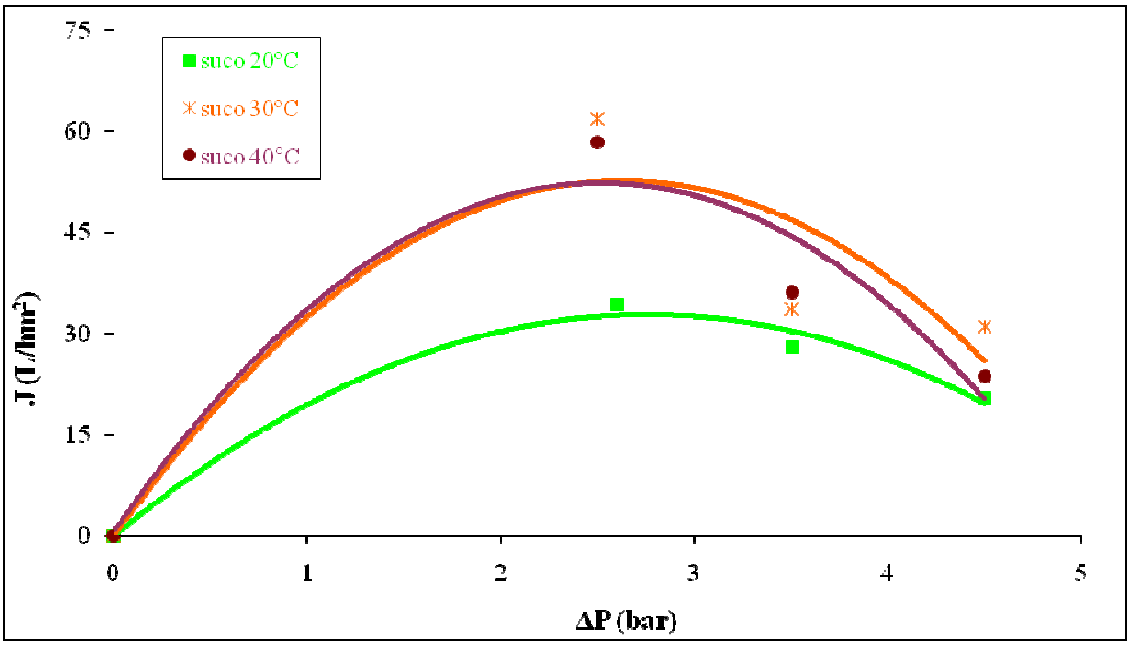


Figura 4.2: Fluxo permeado do suco de camu camu integral em função da pressão.

Avaliando-se os gráficos da Figura 4.2 foi possível concluir que, em todas as temperaturas avaliadas, o fluxo permeado atingiu um ponto máximo na pressão de 2,5 bar. Nesta pressão, os valores médios do fluxo foram 34,2; 61,7 e 58,2 L/h.m^2 à 20, 30 e 40°C, respectivamente. Apesar da diferença significativa existente entre estes valores ($p<0.05$), é importante ressaltar que cada teste foi realizado com o suco de camu camu integral proveniente de lotes diferentes, o que pode conferir alguma influência da qualidade da alimentação nos resultados obtidos. Estes resultados indicam que, para pressões superiores a 2,5 bar, à medida que o gradiente de pressão aumenta o fluxo reduz sensivelmente. Isto ocorre provavelmente devido aos fatores como incrustações e polarização.

Em função dos resultados acima, o valor da pressão selecionado para os testes de microfiltração foi definido em 2,5 bar..

4.1.2. Avaliação do processo de microfiltração do suco de camu camu integral

Na figura 4.3 está apresentado o comportamento do fluxo permeado do suco de camu camu integral em função do tempo de processo em três temperaturas. Os fluxos médios dos sucos nas temperaturas de 25, 35 e 45°C foram, respectivamente, 37,5, 49,3 e 52,6 L/h.m^2. Analisando-se o intervalo de confiança das medidas pelo teste t ($p<0,05$),

o processo realizado a 25°C foi considerado diferente, entretanto não existe uma diferença significativa entre os fluxos nas demais condições.

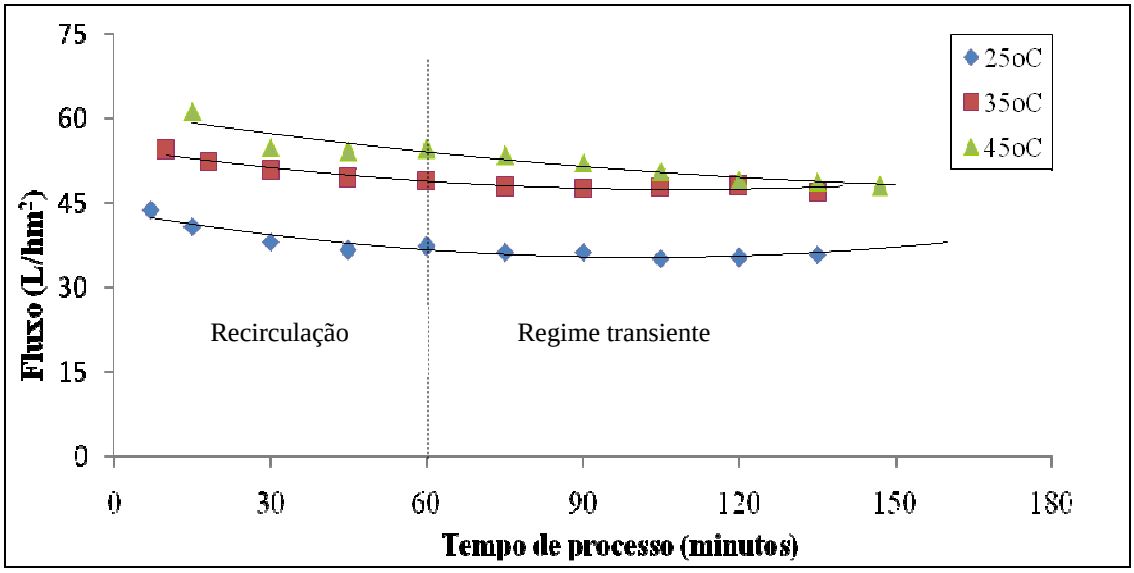


Figura 4.3: Evolução do fluxo permeado do suco de camu camu integral ao longo do processo de microfiltração a 2,5 bar

Pode ser observado na Figura 4.3 que o fluxo permeado aumenta à medida que a temperatura do suco vai aumentando. Isto se deve ao fato de que a viscosidade do suco diminui com o aumento da temperatura (equação de Arrhenius). Foi observada, ao longo do processo, uma pequena redução no fluxo permeado, mesmo no regime com recirculação. Isto ocorreu provavelmente devido ao fenômeno de polarização de concentração e incrustações nas membranas. Após uma hora e regime permanente, a corrente de permeado passou a ser coletada continuamente e, como esperado, não se observa modificações significativas no fluxo.

As propriedades físico-químicas de diferentes etapas do processo de clarificação do suco de camu camu integral estão apresentadas na Tabela 4.1 e graficamente no ANEXO 1.

Tabela 4.1: Valores médios de pH, teor de sólidos solúveis e acidez em diferentes etapas do processo do suco de camu camu integral.[1]

Temperatura	Amostra	pH	Sólidos Solúveis[2]	Acidez[3]
25°C	I	2,87 ± 0,02	5,30 ± 0,09	1,94 ± 0,01
	A_0	2,84 ± 0,02	5,40 ± 0,00	1,96 ± 0,00
	A_1	2,85 ± 0,01	5,30 ± 0,00	1,94 ± 0,00
	P	2,73 ± 0,00	5,05 ± 0,00	1,80 ± 0,01
	R	2,75 ±0,01	6,00 ± 0,00	1,99 ± 0,00
35°C	I	2,90 ± 0,01	5,75 ± 0,00	2,07 ± 0,01
	A_0	2,89 ± 0,01	6,00 ± 0,06	2,17 ± 0,08
	A_1	2,86 ± 0,01	6,05 ± 0,00	2,24 ± 0,11
	P	2,88 ± 0,01	5,50 ± 0,00	2,22 ± 0,13
	R	2,88 ± 0,01	6,50 ± 0,00	2,20 ± 0,01
45°C	I	2,87 ± 0,01	5,50 ± 0,00	1,98 ± 0,00
	A_0	2,89 ± 0,01	5,60 ± 0,00	2,01 ± 0,01
	A_1	2,87 ± 0,00	5,50 ± 0,00	1,93 ± 0,03
	P	2,85 ± 0,01	5,30 ± 0,00	1,94 ± 0,00
	R	2,87 ± 0,00	6,50 ± 0,00	2,14 ± 0,00

[1]Média ± desvio padrão
[2] expresso em °Brix
[3] expresso em g ácido cítrico/100g
I: suco integral antes do aquecimento; A_0: Alimentação; A_1: Alimentação após uma hora recirculando no sistema; P: permeado; R: Retido.

De um modo geral, os valores de pH e acidez mantiveram-se constantes durante o processamento. Já o teor de sólidos solúveis no suco retido apresentou maior valor quando comparado às demais correntes, inclusive a do permeado, demonstrando que pode estar ocorrendo uma pequena retenção destes sólidos pela membrana. Este comportamento também foi reportado por Matta e colaboradores (2004a) durante a microfiltração de suco de acerola.

Os valores de vitamina C e atividade antioxidante de diferentes etapas do processo de clarificação do suco de camu camu integral estão apresentados na Tabela 4.2 e graficamente no ANEXO 2.

Tabela 4.2: Teor de vitamina C e atividade antioxidante em diferentes amostras do processo do suco de camu camu integral.[1,2,3]

Temperatura	Amostra	Vitamina C[4]	Atividade antioxidante[5]
25°C	I	$1292,19^{a} \pm 4,49$	$134,76^{a} \pm 14,50$
	A_0	$1276,36^{a} \pm 14,81$	$134,28^{a} \pm 23,17$
	A_1	$1282,61^{a} \pm 7,69$	$133,37^{a} \pm 10,28$
	P	$1205,54^{b,A,B} \pm 9,12$	$115,84^{a} \pm 4,32$
	R	$1257,93^{ab} \pm 31,31$	$131,07^{a} \pm 18,27$
35°C	I	$1504,44^{a} \pm 2,85$	$163,59^{a} \pm 4,43$
	A_0	$1524,49^{a,b} \pm 14,11$	$143,58^{b} \pm 7,35$
	A_1	$1579,64^{b} \pm 14,13$	$140,91^{b} \pm 3,92$
	P	$1452,44^{c,A} \pm 14,36$	$138,73^{b} \pm 8,15$
	R	$1505,82^{a,b,c} \pm 17,64$	$137,82^{b} \pm 6,57$
45°C	I	$1446,19^{a,b} \pm 13,64$	$133,71^{a} \pm 7,14$
	A_0	$1446,12^{a} \pm 10,52$	$133,99^{a} \pm 4,83$
	A_1	$1433,26^{a} \pm 13,01$	$135,68^{a} \pm 2,42$
	P	$1396,32^{a,B} \pm 16,01$	$125,11^{a} \pm 3,19$
	R	$1483,58^{b} \pm 1,65$	$140,63^{a} \pm 8,15$

[1]Média ± desvio padrão
[2]=letras minúsculas iguais, na coluna, a hipótese de que as amostras são iguais é aceita ($p<0,05$) em cada processo
[3]=letras iguais maiúsculas, na coluna, a hipótese de que as amostras são iguais é aceita ($p<0,05$) entre as temperaturas comparando as amostras P e A_1
[4]=expresso em equivalente: mg ácido ascórbico/100g;
[5]=expressos em equivalente µmol Trolox/g;
I: suco integral antes do aquecimento; A_0: Alimentação; A_1: Alimentação após uma hora recirculando no sistema; P: permeado; R: Retido.

Considerando o suco de camu camu integral, os valores de vitamina C do presente trabalho variaram entre 1236 e 1504 mg de ácido ascórbico/100g. Estes dados estão de acordo com os valores reportados por Rodrigues & Marx (2006) para suco de camu camu , na faixa de 1000 a 3000 mg/100g.

Na clarificação do suco de camu camu no regime com recirculação, as médias das amostras do suco integral (I) e do suco recirculado após uma hora de processo (A_1) foram comparadas para cada tratamento pela análise do intervalo de confiança (teste de

Tukey). Esta análise indica que apenas a temperatura de 35°C apresentou influência significativa no teor de vitamina C.

Entretanto, já no regime transiente, as amostras de permeado (P) e A_1 foram analisadas para as diferentes temperaturas para identificar as condições operacionais que promoveriam a maior perda de ácido ascórbico. As médias do processamento a 25 e 35°C foram significativamente diferentes ($p < 0,05$) indicando que a perda de vitamina C ocorre durante a coleta do permeado ou na passagem pela membrana. O processo realizado a 45°C apresentou a melhor retenção de ácido ascórbico no permeado, sendo significativamente diferente do processo realizado a 35°C. A perda de vitamina C registrada a 25°C indicou que houve uma influência do tempo de exposição ao oxigênio e ao atrito submetido pelo sistema. Por outro lado, a maior retenção observada no permeado a 45°C demonstra que a vitamina C foi preservada, na faixa de temperatura estudada, possivelmente devido a menor deposição de partículas nos poros da membranas e na superfície da mesma.

Os valores de atividade antioxidante das amostras P e A_1 não apresentaram diferenças significativas ($p < 0.05$). De acordo os resultados foi possível concluir que estes compostos foram preservados durante a clarificação, quando o processo foi realizado a 25, 35 e 45°C.

4.2. Pré-tratamento

Em função da dificuldade do processamento do suco integral, foi introduzida uma etapa de centrifugação visando reduzir o teor de sólidos suspensos na alimentação.

A centrifugação do suco de camu camu integral resultou em duas correntes: suco centrifugado e torta. O rendimento foi de 83% em suco. Os efeitos da centrifugação sobre as características do camu camu estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Características do suco de camu camu integral e do centrifugado[1]

Parâmetro[4]	Suco integral	Suco centrifugado
pH[1]	2,89[a] ± 0,0	2,87[b] ± 0,0
Sólidos solúveis (°Brix)[2]	5,45[a] ± 0,0	5,45[a] ± 0,0
Acidez em ácido cítrico (g/100g)[2]	1,91[a] ± 0,0	1,89[b] ± 0,0
Vitamina C (mg/100g)[2*]	1236,12[a] ± 6,30	1195,59[a] ± 13,20
Fenólicos totais (mg/100g)[3**]	1205,07[a] ± 33,91	1012,38[a] ± 23,31
Atividade antioxidante (µmol /g)[2***]	122,79[a] ± 4,62	114,98[a] ± 1,46

[1]=letras iguais, na linha, a hipótese de que as amostras são iguais é aceita ($p<0,05$)
[2] =valores médios de triplicata com seus respectivos desvios padrão
[3] =valores médios de duplicata com seus respectivos desvios padrão
[4]=expressas em equivalente: [*]ácido ascórbico, [**] ácido gálico, [***]Trolox

Pode ser observado que os parâmetros físico-químicos como pH, teor de sólidos solúveis e acidez não foram alterados com a centrifugação. Por outro lado, a perda de vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante foram de 3,3; 16,0 e 6,5% do suco integral, respectivamente. Entretanto, estes valores não apresentaram diferença significativa.

Os valores de atividade antioxidante do suco de camu camu integral estão de acordo com o verificado por Jáuregui e colaboradores (2007), de 110,52 µmol/g, porém os teores de compostos fenólicos totais verificados pelos mesmos autores e por Genovese *et al* (2008) foi de 2394 e 1797 mg de ácido gálico equivalente/100g, respectivamente. Estes valores foram superiores ao do presente trabalho provavelmente devido a interferência das substâncias redutores nas análises realizadas por esses pesquisadores.

4.2.1. Avaliação do processo de microfiltração do suco de camu camu centrifugado

O suco de camu camu centrifugado foi microfiltrado em diferentes temperaturas a 2,5 bar. O suco foi recirculado por uma hora e em seguida o permeado foi retirado do sistema até que o FCV fosse igual a 2. A Figura 4.4 representa o comportamento do fluxo de camu camu centrifugado ao longo do tempo de processo. Conforme esperado, o fluxo permeado aumentou quando a temperatura do processo aumentou. Os fluxos médios alcançados, nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, foram, respectivamente, 52,4;

60,7 e 74,6 L/hm^2. Estes resultados foram significativamente diferentes de acordo com teste t de comparação de média ($p<0,05$). Com base nestes números, o processo mais eficiente foi o experimento conduzido na temperatura mais alta (45°C). O comportamento do fluxo permeado no regime com recirculação foi aparentemente constante evidenciando que, neste caso, os efeitos de incrustações não foram relevantes. Isto ocorre devido ao menor teor de sólidos em suspensão no suco centrifugado quando comparado com suco integral. Já no regime transiente ocorreu uma pequena redução do fluxo permeado, que pode ser explicado pela polarização de concentração. É possível perceber que em se tratando de volumes iguais no tanque de alimentação, nos três processos, o processo a 25°C foi o que levou maior tempo para atingir o valor de FRV igual a 2. Entretanto, os processos de microfiltração realizados a 35 e 45°C apresentaram tempo de processamento bem próximos, o que pode ser relacionado à diminuição da viscosidade do suco em temperaturas mais altas, aumentando, deste modo, o escoamento do mesmo pelos poros das membranas.

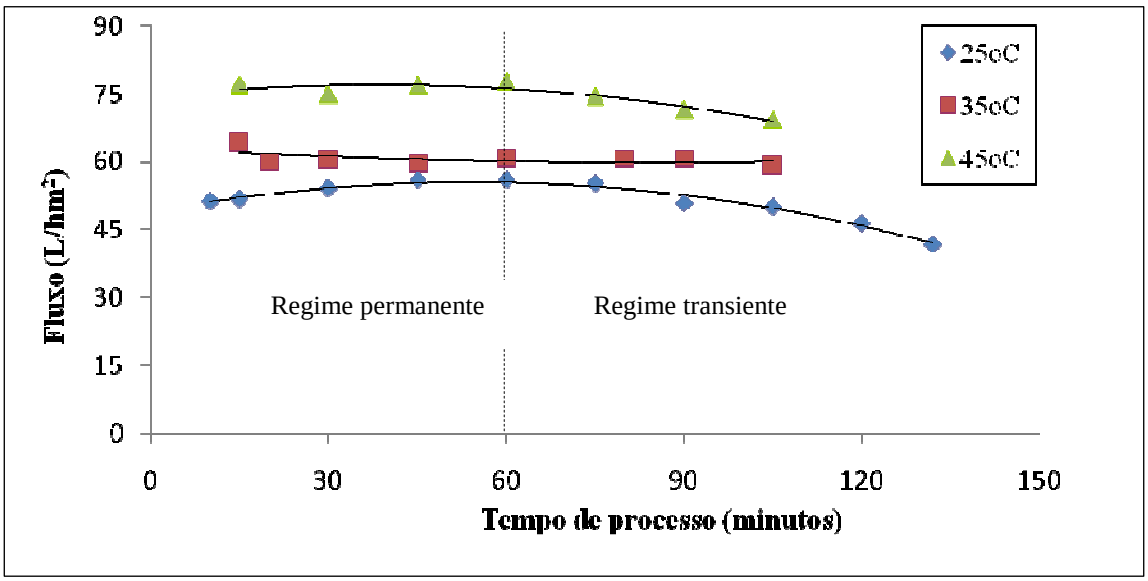


Figura 4.4: Fluxo permeado do suco de camu camu centrifugado ao longo do processo.

As propriedades físico-químicas de diferentes etapas da clarificação do suco de camu camu centrifugado estão apresentadas na Tabela 4.4 e graficamente no ANEXO 3.

Tabela 4.4: Valores médios de pH, teor de sólidos solúveis e acidez em diferentes etapas do processo do suco de camu camu centrifugado.[1]

Temperatura	Amostra	pH	Sólidos solúveis[2]	Acidez[3]
25°C	I	2,89 ± 0,00	5,45 ± 0,00	1,91 ± 0,01
	C	2,87 ± 0,01	5,45 ± 0,00	1,89 ± 0,00
	CC	2,92 ± 0,01	5,05 ± 0,00	1,94 ± 0,05
	A_0	2,92 ± 0,01	5,05 ± 0,00	1,92 ± 0,03
	A_1	2,93 ± 0,01	5,10 ± 0,00	1,87 ± 0,02
	P	2,93 ± 0,01	4,05 ± 0,00	1,54 ± 0,02
	R	2,91 ± 0,01	5,45 ± 0,00	1,97 ± 0,02
35°C	I	2,89 ± 0,00	5,45 ± 0,00	1,91 ± 0,01
	C	2,87 ± 0,01	5,45 ± 0,00	1,89 ± 0,00
	CC	2,87 ± 0,00	5,00 ± 0,00	1,80 ± 0,03
	A_0	2,98 ± 0,01	5,00 ± 0,00	1,92 ± 0,03
	A_1	2,94 ± 0,01	5,05 ± 0,00	1,92 ± 0,01
	P	2,96 ± 0,01	5,00 ± 0,00	1,87 ± 0,03
	R	2,94 ± 0,01	5,45 ± 0,00	1,94 ± 0,02
45°C	I	2,89 ± 0,00	5,45 ± 0,00	1,91 ± 0,01
	C	2,87 ± 0,01	5,45 ± 0,00	1,89 ± 0,00
	CC	2,90 ± 0,00	5,15 ± 0,00	1,90 ± 0,03
	A_0	2,92 ± 0,01	5,45 ± 0,00	1,93 ± 0,02
	A_1	2,91 ± 0,00	5,25 ± 0,00	1,89 ± 0,02
	P	2,93 ± 0,00	4,98 ± 0,03	1,85 ± 0,04
	R	2,91 ± 0,01	5,50 ± 0,00	1,91 ± 0,04

[1]Média ± desvio padrão
[2] expresso em °Brix
[3] expresso em g ácido cítrico/100g
I: suco integral antes do aquecimento; C: Suco centrifugado; CC: Suco centrifugado após congelar; A_0: Alimentação; A_1: Alimentação após uma hora recirculando no sistema; P: permeado; R: Retido.

Os valores de pH, acidez e sólidos solúveis nas etapas da clarificação do suco centrifugado foi o mesmo verificado na microfiltração do suco integral. Analisando os valores de sólidos solúveis dos permeados pode-se perceber que ocorreu uma redução nos mesmo, evidenciando novamente a retenção destes sólidos pela membrana.

Os valores de vitamina C e atividade antioxidante em diferentes amostras do

processo do suco de camu camu centrifugado estão apresentados na Tabela 4.5 e graficamente no ANEXO 4.

Tabela 4.5: Teor de vitamina C e atividade antioxidante em diferentes amostras do processo do suco de camu camu centrifugado.[1,2,3]

Temperatura	Amostra	Vitamina C[4]	Atividade antioxidante[5]
25°C	I	$1236,12^{a} \pm 6,30$	$122,79^{a} \pm 4,62$
	C	$1195,59^{a} \pm 13,20$	$114,98^{a} \pm 1,46$
	CC	$1233,12^{a} \pm 7,48$	$114,40^{a} \pm 3,55$
	A_0	$1228,72^{a} \pm 4,90$	$112,21^{a} \pm 6,10$
	A_1	$1229,32^{a} \pm 1,17$	$112,14^{a} \pm 7,50$
	P	$1208,71^{a,A} \pm 11,97$	$110,01^{a} \pm 2,99$
	R	$1222,06^{a} \pm 10,38$	$111,88^{a} \pm 4,43$
35°C	I	$1454,44^{a,b,c} \pm 49,23$	$122,79^{a} \pm 4,62$
	C	$1399,65^{a} \pm 0,53$	$114,98^{a} \pm 1,46$
	CC	$1430,26^{b} \pm 3,49$	$109,73^{a} \pm 5,86$
	A_0	$1400,31^{a} \pm 6,07$	$111,86^{a} \pm 7,41$
	A_1	$1391,64^{a} \pm 4,61$	$111,43^{a} \pm 5,16$
	P	$1394,58^{a,b,A} \pm 22,00$	$87,54^{a} \pm 14,12$
	R	$1363,47^{c} \pm 3,59$	$104,00^{a} \pm 13,10$
45°C	I	$1236,12^{a} \pm 6,30$	$122,79^{a} \pm 4,62$
	C	$1195,59^{a,b} \pm 13,20$	$114,98^{a} \pm 1,46$
	CC	$1217,85^{a,b} \pm 21,68$	$109,21^{a} \pm 2,19$
	A_0	$1205,72^{a,b} \pm 11,51$	$113,27^{a} \pm 0,99$
	A_1	$1204,17^{a,b} \pm 14,50$	$110,95^{a} \pm 3,08$
	P	$1187,50^{b,A} \pm 7,27$	$107,42^{a} \pm 7,09$
	R	$1193,46^{b} \pm 10,08$	$108,81^{a} \pm 5,94$

[1]Média ± desvio padrão
[2]=letras minúsculas iguais, na coluna, a hipótese de que as amostras são iguais é aceita ($p<0,05$) em cada processo
[3]=letras iguais maiúsculas, na coluna, a hipótese de que as amostras são iguais é aceita ($p<0,05$) entre as temperaturas comparando as amostras P e A_1
[4]=expresso em equivalente: mg ácido ascórbico/100g;
[5]=expressos em equivalente µmol Trolox/g;
I: suco integral antes do aquecimento; C: Suco centrifugado; CC: Suco centrifugado após congelar; A_0: Alimentação; A_1: Alimentação após uma hora recirculando no sistema; P: permeado; R: Retido.

Na clarificação do suco de camu camu no regime com recirculação, as médias amostrais das propriedades antioxidantes do suco centrifugado (C), do suco no tanque de alimentação (A_0) e do suco recirculado após uma hora de processo (A_1) foram comparadas para cada tratamento pela análise do intervalo de confiança (teste Tukey). Esta análise indicou que não houve influência significativa no teor de vitamina C em todas as temperaturas operacionais testadas.

No regime transiente, as amostras de permeado (P) e A_1 foram analisadas e em todas as temperaturas o teor de vitamina C destas amostras foi considerado estatisticamente igual ($p<0,05$). Já o suco retido obtido no processo realizado a 35°C, apresentou diferença significativa em relação ao A_1, apesar da perda ter sido bem pequena. Isto pode ter ocorrido devido ao atrito na circulação e no tanque já que a corrente de retido é constantemente recirculada no sistema e, estando mais suscetível a exposição ao oxigênio.

Considerando a relação entre P e A_1 nas diferentes temperaturas constatou-se que não houve diferença significativa, indicando que o teor de vitamina C não foi influenciado durante permeação do suco pela membrana tampouco pela manutenção do suco no sistema ao longo do tempo.

Em relação à atividade antioxidante, no processo realizado a 35°C a perda no Permeado foi de 21,4% da amostra A_1, enquanto que a 45 e 25°C foi de 3,1% e 1,9%, respectivamente. Apesar da porcentagem de perda a 35°C ser mais alta, não houve diferença significativa entre os processos ($p<0,05$).

4.3. Comparação entre o processo de microfiltração do suco de camu camu integral e centrifugado

Na Figura 4.5 estão apresentados os resultados do processo de microfiltração dos sucos de camu camu integral e previamente centrifugado. Verifica-se que o suco centrifugado apresentou a melhor eficiência no processo em relação ao fluxo permeado. O suco que apresentou maior permeabilidade foi o centrifugado na maior temperatura (45°C) devido ao menor teor de sólidos em suspensão e maior viscosidade. Já, o suco que apresentou menor permeabilidade foi o suco integral na menor temperatura operacional pelo motivo inverso.

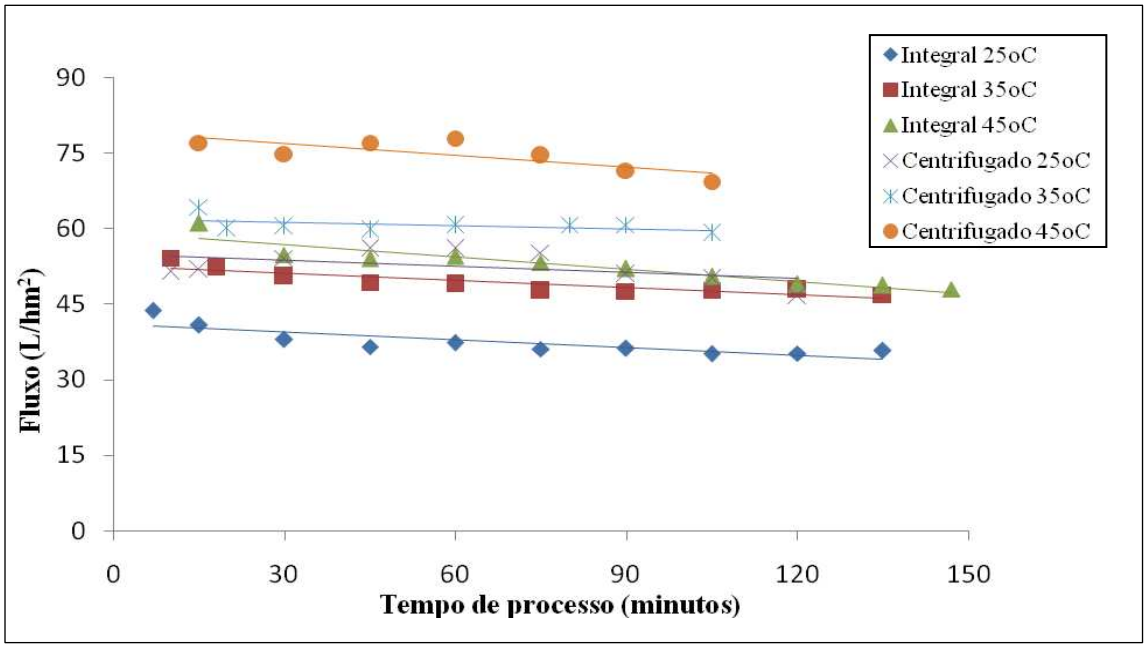


Figura 4.5: Fluxo do suco de camu camu integral e centrifugado ao longo do processo.

A Tabela 4.6 apresenta o tempo de processo necessário para o volume de permeado atingir metade do volume da alimentação (FRV=2).

Tabela 4.6: Tempo de processo para atingir FRV igual a dois.

	Tempo de processo (minutos)	
Temperatura (°C)	Integral	Centrifugado
25	100	70
35	75	51
45	72	48

O tempo de processo variou em função da temperatura e do suco alimentado no sistema. Houve um aumento no tempo de processamento em ambas as correntes na faixa de 25°C, evidenciando que em temperaturas baixas ocorre a diminuição do fluxo permeado, devido a maior viscosidade do produto. Já a 35 e 45°C praticamente não ocorreu variação no tempo de processamento, o que demonstra que o aumento da temperatura influência no fluxo permeado devido à redução na viscosidade do suco. Pode-se constatar que o tempo de processo do suco centrifugado a 25°C foi semelhante

aos dos sucos integrais processados a 35 e 45°C. Portanto, a retirada dos sólidos em suspensão garantiu um fluxo maior devido ao menor entupimento da membrana.

Tendo em vista o teor de vitamina C no suco clarificado em relação ao suco recirculado por uma hora, houve diferença significativa entre os processos conduzidos a 35 e 45°C, quando a alimentação foi realizada com suco integral, e ainda, este último apresentou melhor retenção. Já em relação ao permeado da alimentação de suco centrifugado não houve diferença estatística entre as amostras de diferentes temperaturas indicando que o suco sofreu menos atrito e oxidação por se tratar de um processo mais rápido que o de suco integral.

Analisando a atividade antioxidante a 35°C, a perda global mais evidente ocorreu quando o processo de microfiltração teve como alimentação o suco de camu camu centrifugado (28,7%), enquanto a perda foi de 15,2% quando a alimentação foi conduzida com suco de camu camu integral. Entretanto, como estes resultados não foram significativamente diferentes ($p<0,05$) para cada processo, foi possível concluir que os sucos integral e centrifugado apresentaram um comportamento semelhante frente ao processo de microfiltração.

A condição selecionada, com base nestes três parâmetros, foi a temperatura de 45°C e a alimentação do sistema como sendo o suco centrifugado.

4.3.1. Reologia do suco integral e centrifugado

Nos gráficos da Figura 4.6 está apresentado o comportamento reológico do suco de camu camu integral e centrifugado. Pode-se observar que a viscosidade do suco integral apresentou uma forte dependência com a taxa de deformação. A viscosidade aparente do mesmo decresceu rapidamente indicando um comportamento pseudoplástico. Já o suco centrifugado apresentou uma viscosidade constante indicando um comportamento newtoniano. Esta diferença de comportamento explica o fluxo mais elevado quando o processo de microfiltração foi realizado com suco centrifugado como alimentação. O mesmo comportamento foi encontrado por Pelegrine e colaboradores (2000) em polpa de manga e abacaxi integral e centrifugado.

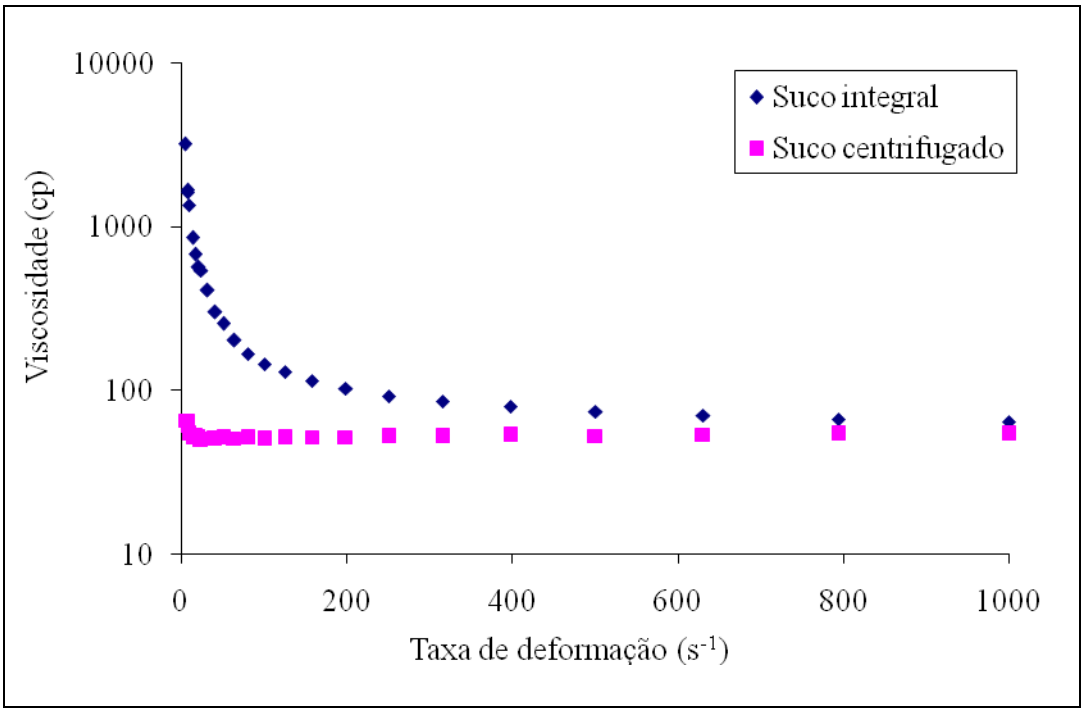


Figura 4.6: Comportamento reológico do suco de camu camu integral e centrifugado.

4.4. Estudo sobre a influência de fatores de concentração em função do tempo de processo

Neste estágio foram realizados três processamentos com mesmas condições de temperatura, tempo e alimentação com suco de camu camu centrifugado e variando os fatores de redução volumétrica, sendo estes 2,9; 4,3 e 5,9 e volume de suco total adicionado ao sistema de 10030, 7420 e 6950 ml, respectivamente (Figura 4.7). Pela análise deste gráfico foi verificado o mesmo comportamento do fluxo permeado durante as 4 horas de processo nos três experimentos. A partir deste momento, os fatores de redução volumétrica de 4,3 e 5,9 apresentaram uma queda semelhante e superior de fluxo permeado em relação ao processo que atingiu 2,9. Isto ocorreu devido ao menor volume de suco adicionado ao sistema, o que aumenta a ocorrência de incrustação em relação ao processo alimentado com maior volume suco em batelada.

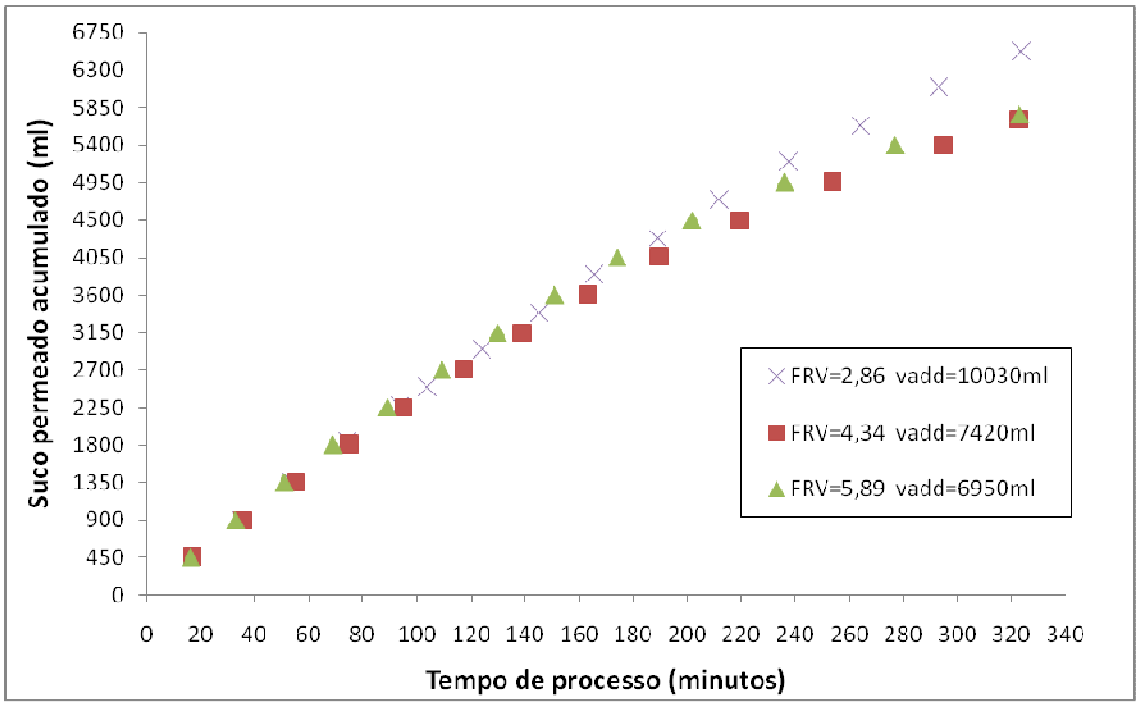


Figura 4.7: Suco permeado acumulado de camu camu em função do tempo de processamento em diferentes fatores de redução volumétrica.

Os valores de pH, sólidos solúveis e acidez das amostras coletadas neste processo seguiram o mesmo comportamento verificado anteriomente (ANEXO 5).

Os teores de vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante nas diferentes etapas do processo de clarificação do suco de camu camu centrifugado estão apresentados na Tabela 4.7 e graficamente no ANEXO 6.

Tabela 4.7: Valores de vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante em diferentes etapas do processo do suco de camu camu centrifugado.[1,2]

FRV	Amostra	Vitamina C[3]	Fenólicos totais[4]	Atividade antioxidante[5]
2,9	Alimentação	1411,13[a] ± 5,33	1148,23[a] ± 38,67	130,08[a] ± 6,23
	Permeado 1	1416,31[a] ± 1,39	n.r.	129,83[a] ± 3,10
	Permeado 2	1401,32[a] ± 9,84	1110,55[a] ± 23.64	127,89[a] ± 6,63
	Retido	1476,40[b] ± 1,75	1073,11[a] ± 53,17	127,82[a] ± 7,70
4,4	Alimentação	1315,51[a] ± 2,92	880,65[a] ± 53,36	117,31[a] ± 2,58
	Permeado 1	1322,69[a] ± 2,44	n.r.	105,12[a] ± 5,77
	Permeado 2	1308,48[a] ± 3,54	749,60[a] ± 47,67	117,89[a] ± 1,57
	Retido	1321,96[a] ± 19,23	996,81[a] ± 22,37	112,04[a] ± 2,38
5,9	Alimentação	1330,22[a] ± 4,58	972,14[a] ± 57,80	103,34[a] ± 5,15
	Permeado 1	1332,84[a] ± 2,25	n.r.	110,58[a] ± 9,81
	Permeado 2	1377,14[b] ± 4,60	937,88[a] ± 59,97	111,06[a] ± 15,27
	Retido	1385,66[b] ± 5,01	1034,31[a] ± 53,17	119,80[a] ± 11,04

[1]Média ± desvio padrão
[2]=letras minúsculas iguais, na coluna, a hipótese de que as amostras são iguais é aceita ($p<0,05$) em cada processo
[3]=expresso em equivalente: mg ácido ascórbico/100g;
[4]=expressos em equivalente: mg ácido gálico/100g.
[5]=expressos em equivalente µmol Trolox/g
n.r.=não realizado;

No fator de concentração de 5,9 foi observado um aumento no teor de vitamina C nas amostras de permeado 2 e retido. Isto pode ter ocorrido devido à variação na qualidade dos sucos, acondicionados em diferentes bombonas, utilizadas como alimentação. Foi possível constatar que o aumento do fator de concentração não resulta em perda de ácido ascórbico na faixa de FRV avaliada. O fator de concentração volumétrica não resultou na diminuição do teor de fenólicos totais ou na atividade antioxidante, que permaneceram constantes ao longo dos processos. Pode-se concluir que o aumento do fator de concentração não influenciou na manutenção da vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante.

Na Figura 4.8 está apresentado o volume de suco permeado acumulado ao longo do processo.

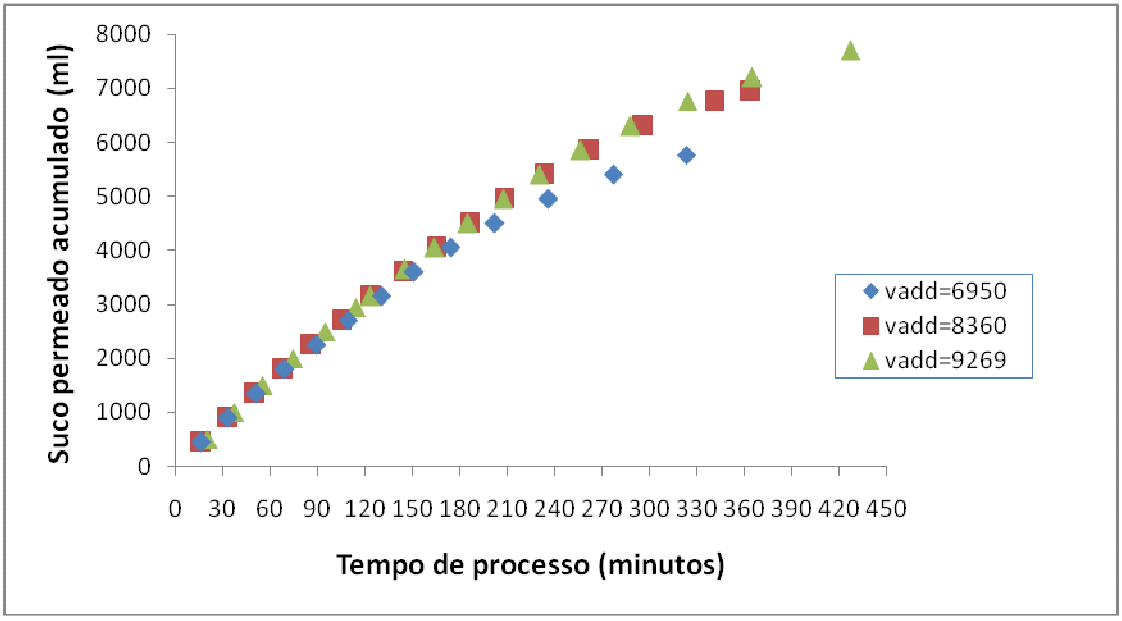


Figura 4.8: Suco permeado acumulado de camu camu por tempo de processo em diferentes tempos de processo.

Como, nesta fase, os experimentos foram realizados com diferentes volumes de alimentação, foram necessários diferentes intervalos de tempo para alcançar o mesmo FRV (5,9). Como esperado, os menores volumes de suco adicionados ao tanque atingiram o fator de concentração de 5,9 em menores intervalos de tempo. Isto pode ser explicado matematicamente devido ao FRV ser definido pela razão entre o volume alimentado e o volume retido. Quanto maior é o volume do permeado, para um volume constante de alimentação, menor é o FRV. Como os fluxos permeados apresentaram valores próximos nos três experimentos foi possível fazer esta correlação.

Os valores de pH, sólidos solúveis e acidez das amostras coletadas neste processo seguiram o mesmo comportamento discutido anteriomente (ANEXO 7).

Os teores de vitamina C e atividade antioxidante nas diferentes etapas da clarificação do suco de camu camu centrifugado estão apresentados na Tabela 4.8 e graficamente no ANEXO 8.

Tabela 4.8: Valores de vitamina C e atividade antioxidante em diferentes etapas do processo do suco de camu camu centrifugado.[1,2]

Tempo do processo	Amostra	Vitamina C[3]	Atividade antioxidante[4]
5:25	Alimentação	1330,22[a] ± 4,58	103,34[a] ± 5,15
	Permeado1	1332,84[a] ± 2,25	110,58[a] ± 9,81
	Permeado 2	1377,14[b] ± 4,60	111,06[a] ± 15,27
	Retido	1385,66[b] ± 5,01	119,80[a] ± 11,04
6:00	Alimentação	1365,14[a] ± 5,60	122,05[a] ± 2,10
	Permeado 1	1370,39[ab] ± 8,03	118,89[a] ± 0,24
	Permeado 2	1404,82[b] ± 6,98	123,44[a] ± 3,34
	Retido	1443,78[c] ± 6,75	127,74[a] ± 4,74
7:00	Alimentação	1463,41[a] ± 1,82	123,98[a] ± 10,41
	Permeado 1	1400,84[b] ± 1,08	108,40[ab] ± 6,57
	Permeado 2	1430,16[c] ± 1,45	100,25[b] ± 10,36
	Retido	1483,40[a] ± 6,52	116,27[ab] ± 3,96

[1]Média ± desvio padrão
[2]=letras minúsculas iguais, na coluna, a hipótese de que as amostras são iguais é aceita ($p<0,05$) em cada processo
[3]=expresso em equivalente: mg ácido ascórbico/100g;
[4]=expressos em equivalente µmol Trolox/g;

Pode-se concluir que o aumento excessivo no tempo de processo (sete horas) influenciou na perda da vitamina C devido à maior exposição do suco ao oxigênio e ao atrito provocado pelo escoamento no sistema. Entretanto, foi observado um aumento da vitamina C em amostras de retido, provavelmente devido ao processo ter sido realizado em regime de batelada alimentada, com menor recirculação da corrente de retido.

O tempo de processo não influenciou a atividade antioxidante, exceto no permeado final após sete horas de processamento, quando foi observada uma perda de 19%, comparando ao suco da alimentação. A diminuição da atividade antioxidante deve ser provavelmente resultado da perda de vitamina C conforme já comentado.

4.5. Concentração do Suco de Camu camu por Osmose Inversa

A concentração do suco previamente clarificado por centrifugação e microfiltração foi realizada, em duplicata, a 45°C e 2,5 bar. Na Figura 4.9 estão apresentados os sucos de camu camu clarificado por microfiltração e o suco de camu camu concentrado por osmose inversa.

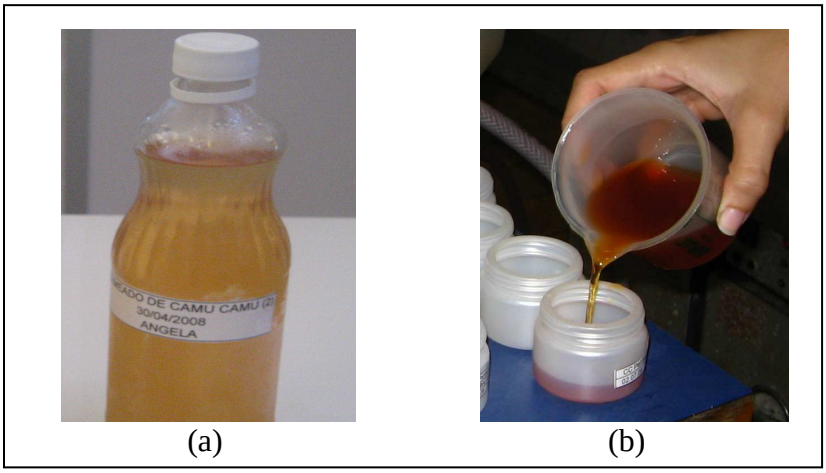


Figura 4.9: Ilustração do suco de camu camu clarificado (a) e concentrado (b)

A condição para o processo de osmose inversa foi definida a partir do trabalho de RODRIGUES *et al* (2004) como 60 bar e 20°C. O fluxo permeado em duplicata está apresentado na Figura 4.10.

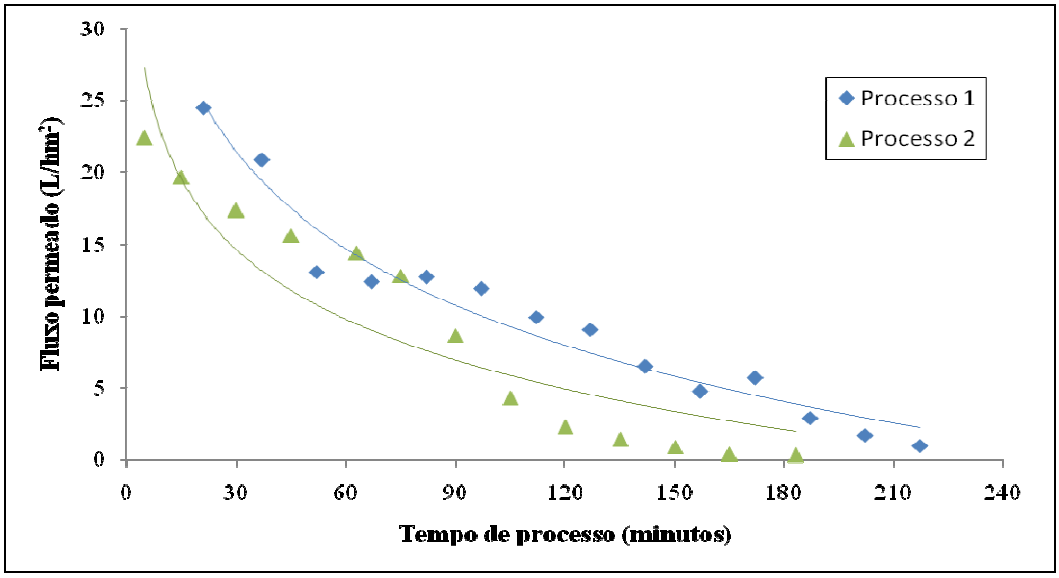


Figura 4.10: Fluxo permeado em função do tempo de processo.

A redução do fluxo permeado ao longo do processo, conseqüência direta do processo em batelada, foi também observada por Rodrigues e colaboradores (2004), Matta *et al* (2004b) e Sá *et al* (2003). Este comportamento tem sido atribuído ao aumento da polarização de concentração ocasionado pelo acúmulo de material retido na superfície da membrana, ao aumento da viscosidade do suco, bem como pela redução da pressão osmótica do suco durante a concentração, que reduz a força motriz.

Rodrigues *et al* (2004) encontraram valores superiores de fluxo permeado inicial de suco de camu camu clarificado, cerca de 75 L/hm^2 provavelmente por terem realizado tratamento enzimático no suco antes da microfiltração. Este resultado pode ser atribuído à diferença no tipo de membrana utilizada na microfiltração.

Matta *et al* (2004b) relatam que o fluxo médio inicial, na concentração de suco de acerola clarificado, foi de 62 L/hm^2 a 25°C. O valor de fluxo permeado na concentração de suco de laranja foi de 28 L/hm^2 a 25°C e 60 bar relatado por Jesus *et al* (2007), enquanto que em estudo conduzido por Cianci *et al* (2005), na concentração de suco de caju clarificado, foi de 11,3 L/hm^2 a 35°C.

O aumento no teor de sólidos solúveis em função do tempo está representado na Figura 4.11.

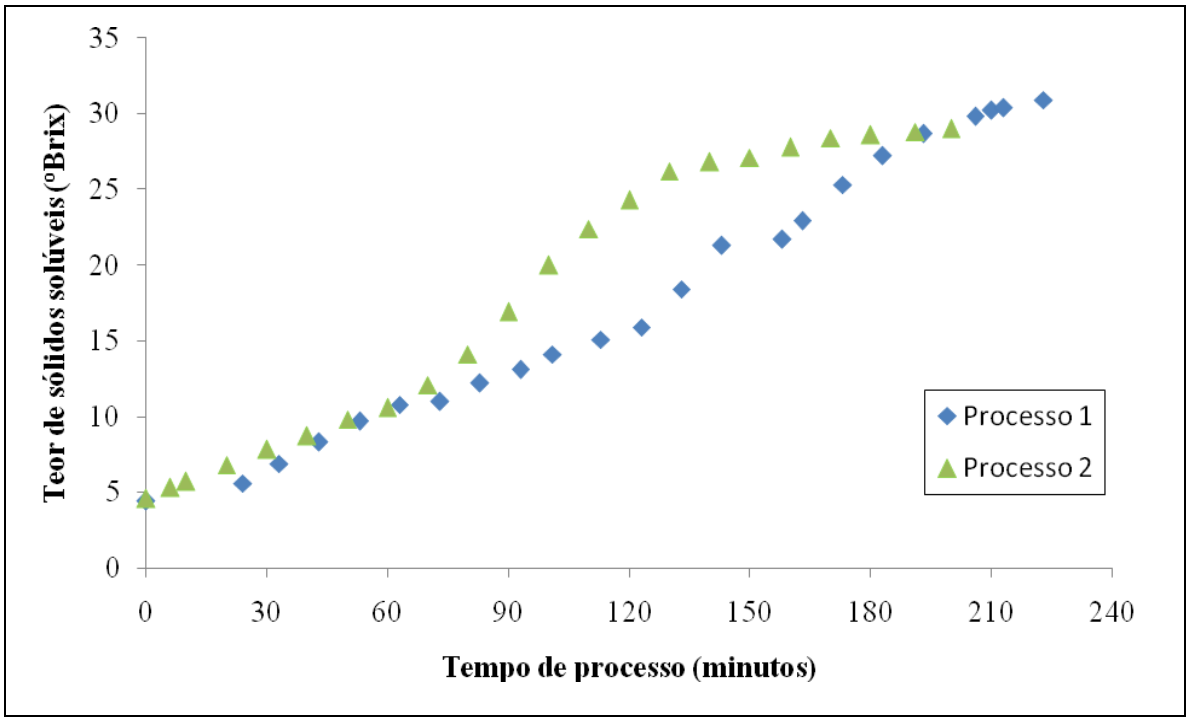


Figura 4.11: Teor de sólidos solúveis em função do tempo de processo.

O teor de sólidos solúveis aumenta ao longo do processo devido a retirada de água do mesmo. Esta concentração ocorre mais rapidamente no início do processo, quando a força motriz se encontra bastante elevada. Como esperado, à medida que a pressão osmótica do suco aumenta o processo se torna mais lento e conseqüentemente o teor de sólidos solúveis aumenta com menor taxa.

Na Tabela 4.9 estão apresentadas as propriedades físico-químicas das correntes de alimentação e retido.

Tabela 4.9: Valores médios de pH, teor de sólidos solúveis e acidez em diferentes correntes do processo de osmose inversa.[1]

Processo	Amostra	pH	Sólidos Solúveis[2]	Acidez[3]
1	Alimentação	2,96 ± 0,0	4,5 ± 0,0	1,67 ± 0,0
	Retido	2,93 ± 0,0	31,00 ± 0,0	11,53 ± 0,0
2	Alimentação	n.r.	4,6 ± 0,0	1,98 ± 0,0
	Retido	n.r.	29,45 ± 0,0	12,14 ± 0,0

[1]Média ± desvio padrão;
[2] expresso em ^{o}Brix;
[3] expresso em g ácido cítrico/100g;
n.r.=não realizado.

O pH não foi influenciado pela concentração do suco o que é conseqüência das características tamponantes de sucos de frutas. A relação entre os valores de acidez no retido e na alimentação foram 6,9 e 6,1 e sólidos solúveis finais de 31 e 29,5^{o}Brix, respectivamente. Nos dois processos foi observado que a relação entre a acidez e o teor de sólidos solúveis na alimentação e no suco concentrado é a mesma.

Na tabela 4.10 estão apresentadas os teores de vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante nas etapas de alimentação e retido do processo de osmose inversa.

Tabela 4.10: Valores de vitamina C, fenólicos totais e atividade antioxidante em etapas do processo de concentração por osmose inversa.[1]

Amostra	Sólidos solúveis[2]	Vitamina C[3]	Fenólicos totais[4]	Atividade antioxidante[5]
Alimentação	4,5	1196,22 ± 3,69	1059,65 ± 81,05	93,55 ± 2,68
Retido	31,0	2456,45 ± 110,98	3838,96 ± 20,99	663,85 ± 2,22
Alimentação	4,6	1129,30 ± 13,42	1172,62 ± 68,11	97,57 ± 1,57
Retido	29,5	2281,06 ± 8,44	3424,25 ± 125,31	620,11 ± 7,67

[1]Média ± desvio padrão
[2]=expresso em ^{o}Brix
[3]=expresso em equivalente: mg ácido ascórbico/100g
[4]=expressos em equivalente: mg ácido gálico/100g
[5]=expressos em equivalente µmol Trolox/g

Os valores de sólidos solúveis apresentaram aumento 6,9 e 6,4 vezes no primeiro e segundo experimento, respectivamente. Os teores de fenólicos totais foram de 3,6 e 2,9 vezes maiores que os valores iniciais do 1º e 2º experimento, respectivamente e de 2 vezes maior o teor de vitamina C. Os valores de vitamina C e compostos fenólicos foram menores que os esperados, indicando que houve uma perda destes compostos por oxidação apesar do uso de nitrogênio ao longo do processo. Como o teor de compostos fenólicos foi superior ao de vitamina C, em todos os casos estudados, pode-se inferir uma baixa correlação deste último com a atividade antioxidante. Outros componentes parecem estar contribuindo com a atividade antioxidante total do suco de camu camu observando que este composto apresentou um aumento de 7,1 e 6,3 vezes no 1º e 2º experimentos, respectivamente, considerado proporcional a concentração de sólidos solúveis. A concentração dos compostos com atividade antioxidante foi também verificada por Palácio (2008) no estudo com açaí.

A redução no teor de vitamina C no processo de osmose inversa também foi reportado por Jesus e colaboradores (2007) na concentração de suco de laranja.

A concentração do suco de camu camu clarificado realizado por Rodrigues e colaboradores (2004) pelo processo de osmose inversa a 22°C e 60 bar atingiu teor de sólidos solúveis 4 vezes superior ao início do processamento. O teor de vitamina C aumentou 3,7 vezes, sugerindo uma alta correlação com a atividade antioxidante no suco de camu camu. Neste caso, o tempo de processo foi de 36 minutos, muito inferior

ao adotado neste trabalho de 209 e 129 minutos com volume iniciais de alimentação de 22400 e 14800 ml, respectivamente para o primeiro e segundo experimento. A maior duração dos experimentos pode ter influenciado na degradação do ácido ascórbico por oxidação. Cabe ressaltar que, em um sistema industrial, operando em regime contínuo, este problema seria minimizado, através da definição do tempo de residência do processo, função da vazão de produto a ser concentrado e da área da membrana.

5. CONCLUSÃO

Nas condições operacionais utilizadas no presente trabalho pode-se concluir que:

- O maior valor de fluxo permeado do suco de camu camu no sistema de microfiltração foi alcançado na menor pressão aplicada (2,5 bar) e na maior temperatura (45ºC).

- A clarificação do suco de camu camu no sistema de microfiltração requer um pré-tratamento do suco integral para assegurar um maior fluxo e como conseqüência diminuir o tempo de processo.

- A centrifugação do suco de camu camu integral não influenciou no teor de vitamina C, fenólicos totais e na atividade antioxidante.

- A temperatura de 45ºC resultou em uma maior manutenção de vitamina C e da atividade antioxidante durante o processo de microfiltração em relação aos demais parâmetros aplicados.

- O aumento do fator de concentração no mesmo intervalo de tempo, de um modo geral, não influenciou o teor da vitamina C, compostos fenólicos totais e, conseqüentemente, na atividade antioxidante durante a clarificação do suco.

- O sistema de batelada alimentada apresenta vantagem por manter o teor de vitamina C nas amostras de permeado e retido.

- A concentração do suco de camu camu clarificado por osmose inversa apresentou perda nos teores de vitamina C e compostos fenólicos totais, enquanto que a atividade antioxidante foi proporcional ao aumento do teor de sólidos solúveis.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos, sugere-se:

- Formular novos produtos para indústria de alimentos a partir da torta da centrifugação do suco de camu camu integral, do suco de camu camu clarificado e concentrado.

- Analisar por HPLC o perfil de compostos fenólicos presentes no suco de camu camu integral.

- Avaliar o efeito do tempo de processamento na concentração de suco de camu camu correlacionando este parâmetro com o tempo de residência, e portanto a área de membrana, em um processo conduzido em regime contínuo.

- Concentrar por evaporação osmótica o suco de camu camu concentrado por osmose inversa avaliando o teor de vitamina C, fenólicos e atividade antioxidante.

BIBLIOGRAFIA

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

AHERNE, S.A.; O'BRIEN, N.M. Dietery flavonols: chemistry, food content, and, metabolism. **Nutrition**. New York: v. 18, n. 1, p. 75-81, 2002.

AOAC – **Association of official analytical chemists**. "Official methods of analysis of AOAC international". 17th ed. Washington 2000

ARANHA, Flávia Queiroga, BARROS, Zianne Farias, MOURA, Luiza Sonia Asciutti *et al*. O papel da vitamina C sobre as alterações orgânicas no idoso. **Rev. Nutr.**, v.13, n.2, p.89-97, 2000

BAKER, Richard W. **Membrane technology and applications**, 2 ed. McGraw-Hill, 2004

BARREIROS, André L. B. S.; DAVID, Jorge M. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, p.113 – 123, 2006

BENASSI, M. T.; ANTUNES, A. J. A. Comparison of meta-phosphoric and oxalic acids as extractant solutions for determination of vitamin C in selected vegetables. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v. 31, n. 4, p. 507–503, 1998

BIANCHI, Maria de Lourdes Pires; ANTUNES, Lusônia Maria Greggi. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Ver. Nutr.**, Campinas, v. 12, n. 2, p. 123 – 130, 1999

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2. Ed. São Paulo: Varela, 1995

BRASIL. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Aprovar o "REGULAMENTO TÉCNICO SOBRE A INGESTÃO DIÁRIA RECOMENDADA (IDR) DE PROTEÍNA, VITAMINAS E MINERAIS". **Diário Oficial da União** de 23 de setembro de 2005. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2005.

BURDURLU, Hande Selen; KOCA, Nuray; KARADENIZ, Feryal. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. **Journal of Food Engineering**, 74, p. 211 – 216, 2006

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

CHEYNIER, Véronique. Polyphenols in foods are more complex than often thought. **Am J Clin Nutr**, v. 81, 2005

CIANCI, Fernando C.; SILVA, Luiz Fernando M.; CABRAL, Lourdes M. C.; MATTA, Virgínia M. Clarificação e concentração de suco de caju por processos com membranas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 25, n. 3, p.579-583, 2005

DIMITRIOS, Boskou. Sources of natural phenolic antioxidants. **Trend in Food Science & Technology**, v. 17, p. 505-512, 2006

FELLOWS, P. **Food processing technology**. Principles and Practice. 2 ed. CRC Press, 2000

FILHO, Men de Sá Moreira de Souza; LIMA, Janice Ribeiro; NASSU, Renata Tieko; MOURA, Carlos Farley Herbster; BORGES, Maria de Fátima. Formulações de néctares de frutas nativas das regiões norte e nordeste do Brasil. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 18, n. 2, p. 275-283, 2000

FOX, R. W.; McDONALD, A. T. **Introdução à Mecânica do Fluidos**. 5 ed. Rio de Janeiro, Ed LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2001. 504 p.

FREITAS, Claisa Andréa Silva de; MAIA, Geraldo Arraes; COSTA, José Maria Correia da; FIGUEIREDO, Raimundo Wilane de; SOUSA, Paulo Henrique Machado; FERNANDES, Aline Gurgel. Estabilidade dos carotenóides, antocianinas e vitamina C presentes no suco tropical de acerola (*Malpighia emarginata* DC.) adoçado envasado pelos processos hot-fill e asséptico. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 30, n. 5, p. 942-949, 2006

GARCÍA-ALONSO, María; PASCUAL-TERESA, Sonia de; SANTOS-BUELGA, Celestino; RIVAS-GONZALO, Julián C. Evaluation of te antioxidant properties of fruits. **Food Chemistry**, v. 84, p.13-18, 2004

GENOVESE, M. I.; PINTO, M. Da Silva; GONÇALVES, A. E. De Souza Schmidt; LAJOLO, F. M. Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity of Exotic Fruits and Commercial Frozen Pulps from Brazil. **Food Science and Technology International**, v. 14, n.3, p.207-214, 2008

GEORGÉ, S., BRAT, P., ALTER, P., AMIOT, M. J. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1370-1373, 2005

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane Processing of fruit juices and beverages: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.40, n.2, p. 91-157, 2000

GOMES, Eliane Rodrigues dos Santos; MENDES, Elisabete Scolin; PAREIRA, Nehemias Curvelo; BARROS, Sueli Teresa Davantel de. Evaluation of the acerola juice concentrated by reverse osmosis. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p.175-183, 2005

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processo de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006

INPA, Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) - Coordenação de Pesquisas em Ciência Agronômicas (CPCA), camu-camu. Disponível em: http://www.inpa.gov.br/cpca/areas/camu-camu.html. Acesso em: 15 de agosto de 2008

JÁUREGUI, Ana María Muñoz; RAMOS-ESCUDERO, D. Fernando; URETA, Carlos Alvarado-Ortiz; CASTAÑEDA, Benjamín Castañeda. Evaluación de la capacidad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos em recursos vegetales promisorios. **Rev. Soc. Quím. Perú**, v. 73, n. 3, p.142-149, 2007

JESUS, D. F.; LEITE; SILVA, L. F. M.; MODESTA, R. D.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. Orange (*Citrus sinensis*) juice concentrarion by reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 287 – 291, 2007

KOROKNAI, Balázs, CSANÁDI, Zsófia, GUBICZA, László; BÉLAFI-BAKÓ, Katalin. Preservation of antioxidant capacity and flux enhancement in concentration of red fruit juices by membrane processes. **Desalination**, v. 228, p. 295-301, 2008

KUSKOSKI, E. M. et al. Aplicatión de diversos métodos químicos para determiner actividad antioxidante en pulpa de frutos. **Ciênc. Tecnol. Alimt.**, Campinas, 25 (4): 726-732, out.-dez., 2005

MARTÍNEZ-FLORES, S.; GONZÁVELZ-GALLEGO, J.; CULEBRAS, J. M.; TUÑON, M. A. J. Los flavonoides: propriedades y acciones antioxidantes. **Nutr. Hosp.**, v. 17, n.6, p. 271-278, 2002

MATTA, Virgínia Martins da; CABRAL, Lourdes M. Corrêa; SILVA, Luiz Fernando M. Suco de acerola microfiltrado: avaliação da vida-de-prateleira. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 24, n. 2, p.293-297, 2004a

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

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

PALACIO, Denise Neves Menchero. **Concentração de suco clarificado de açaí por osmose inversa.** 2008. 73 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PELEGRINE, Daniela Helena; VIDAL, José Raniere Mazile Bezerra; GASPARETTO, Carlos Alberto. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). **Ciênc. Tecnol. Aliment.** , Campinas, v. 20, n. 1, 2000

PHYTO PLANET. Disponível em: <http://www.phytoplanet.com.br/sistema/modules/tiny1/index.php?id=2>. Acesso em: 29 de agosto de 2008

PIMENTEL, Carolina Vieira de Mello Barros; FRANCKI, Valeska Mangini; GOLLÜCKE, Andréa Pittelli Boiago. **Alimentos Funcionais. Introdução às principais substâncias bioativas em alimentos**. Varela: São Paulo, 2005

RADICAIS LIVRES. Disponível em <http://www.royalcanin.pt/cao/alimentacao/glossario.html> Acesso em: 27 de agosto de 2008

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying na improved abts radical cátion decolorization assay. **Free Radic. Biol. Med.**, 26, 9/10, 1231 – 1237, 1999

RODRIGUES, R. B.; MENEZES, H. C.; CABRAL, L. M. C.; DORNIER, M.; RIOS, G. M.; REYNES. Na Amazonian fruit with a high potential as a natural source of vitamin C: the camu-camu (Myrciaria dúbia). **Fruit**, v.56, n.1, 2001

RODRIGUES, R. B.; PAPAGIANNOPOULOS, M.; MAIA, J. G. S.; YUYAMA, K.; MARX, F. Antioxidant capacity of camu camu [Myrciaria dúbia (H. B. K.) Mc Vaugh] pulp. **Nutrition**, v. 30, n. 9, p. 357-362, 2006a.

RODRIGUES, R. B.; MARX, F. Camu camu [Myrciaria dúbia (H. B. K.) Mc Vaugh]: a promising fruit from the Amazon Basin. **Nutrition**, v. 30, n. 9, p. 376-381, 2006

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 dúbia*). **Journal of Food Engineering**, 63, p.97 – 102, 2003

SÁ, Iralla Dos Santos; CABRAL, Lourdes Maria Corrêa; MATTA, Virgínia Mrtins da. Concentração de suco de abacaxi através dos processos com membranas. **Braz. J. Food Technol.**, v. 6, n. 1, p.53-62, 2003

SILVA, Thadia Turon; MODESTA, Regina Célia Della; PENHA, Edmar das Mercês; MATTA, Virgínia Martins da; CABRAL, Lourdes Maria Corrêa. Suco de maracujá orgânico processado por microfiltração. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.40, n.4, p.419-422, 2005

SILVA, Fernando Teixeira; JARDINE, José Gilberto; MATTA, Virgínia Martins. Concentração de suco de laranja (Citrus sinensis) por osmose inversa. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 18, n.1, 1998

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

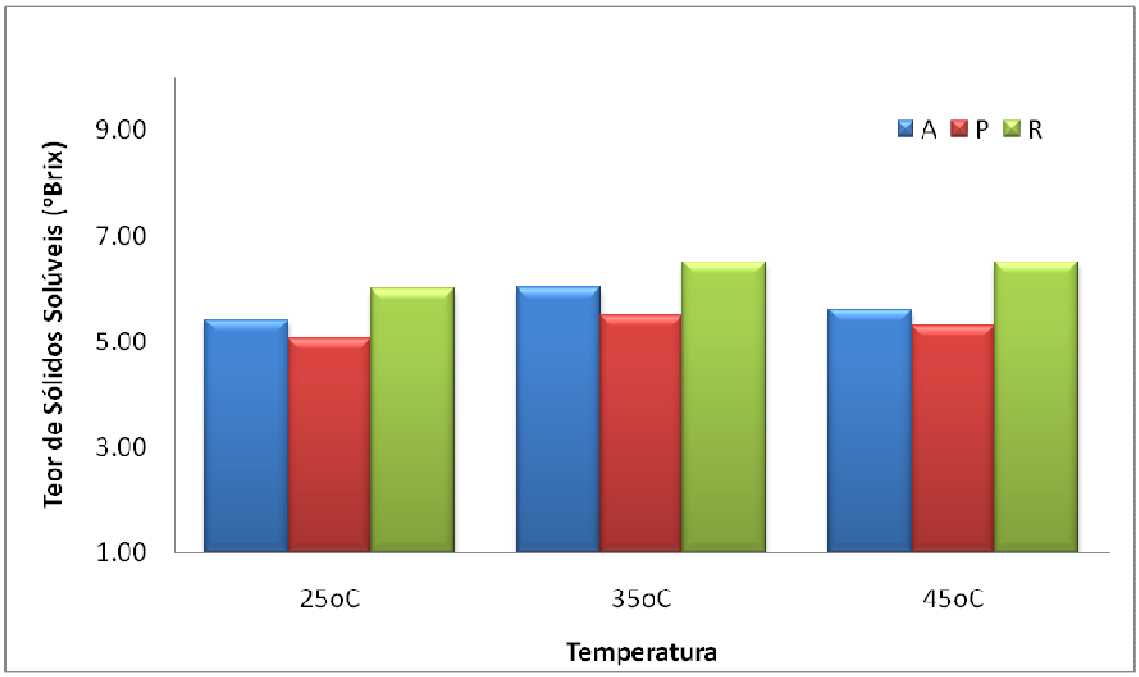
SOUSA, Cleyton Marcos de M., SILVA, Hilris Rocha e, VIEIRA-JR., Gerardo Magela *et al*. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Quím. Nova**, v.30, n.2, p.351-355, 2007

SOUZA FILHO, Men de Sá M.; LIMA, Janice R.; SOUZA, Artur C. R.; SOUZA NETO, Manuel A.; COSTA, Marta C. Efeito do branqueamento, processo osmótico, tratamento térmico e armazenamento na estabilidade da vitamina C de pedúnculos de caju processados por métodos combinados. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 19, n. 2, 1999

VASCO, Catalina; RUALES, Jenny; KAMAL-ELDIN, Afaf. Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. **Food Chemistry**, 111, p. 816 – 823, 2008

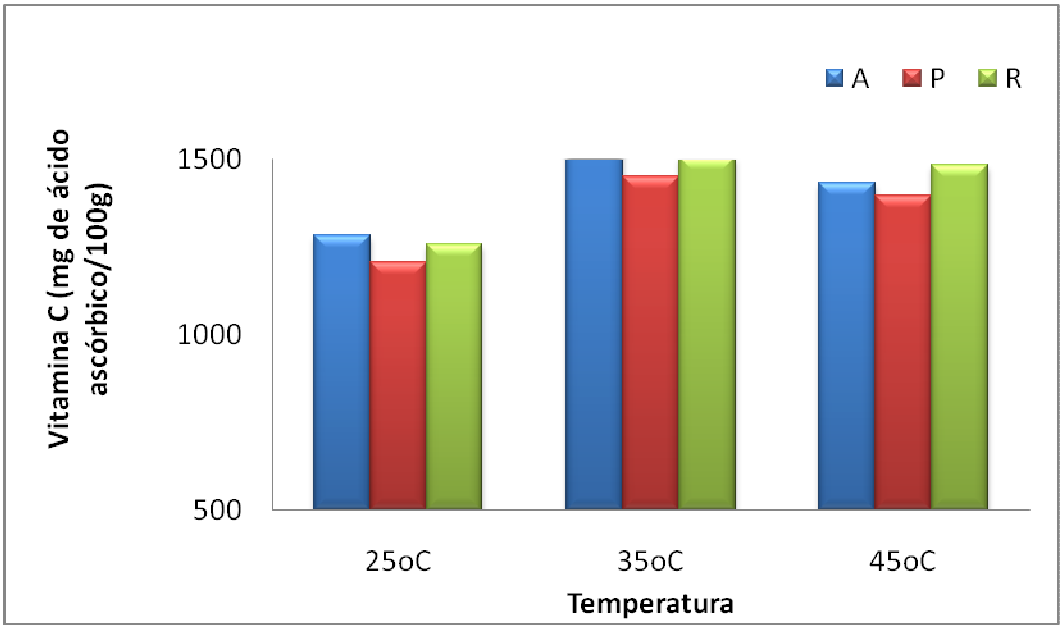
YAMASHITA, Fábio; BENASSI, Marta de Toledo; TONZAR, Anamaria Caldo; MORIYA, Suely; FERNANDES, Joicelena Georgetti. Produtos de acerola: estudo da estabilidade de vitamina C. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.23, n.1, p.92-94, 2003

ANEXO 1

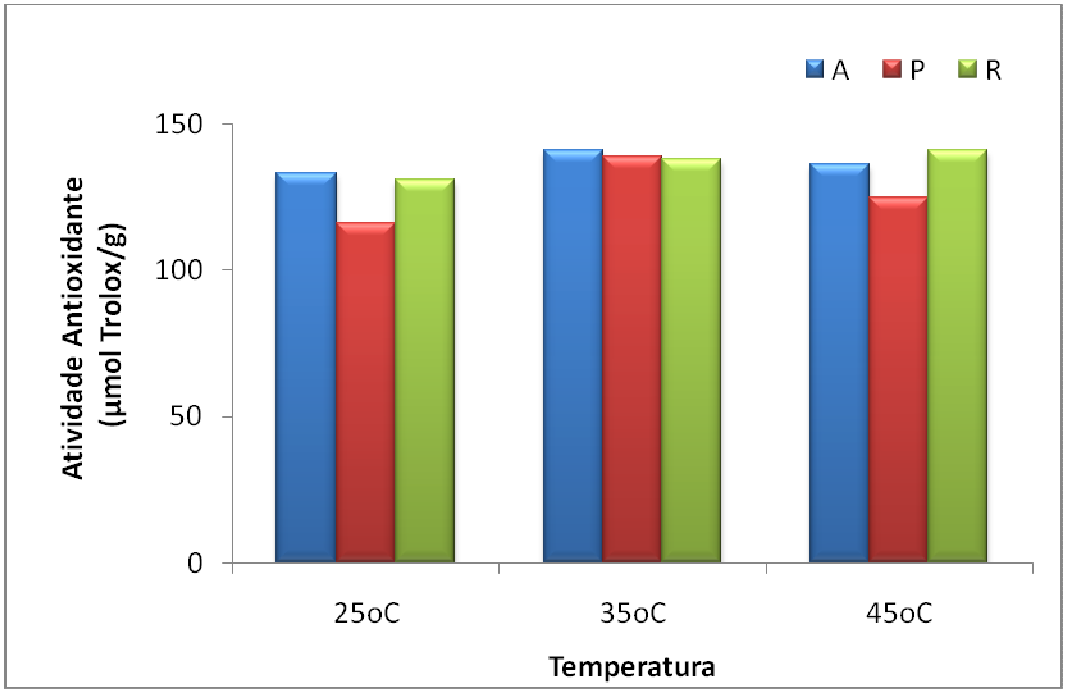


Teor de sólidos solúveis nas etapas do sistema de microfiltração alimentado com suco de camu camu integral

ANEXO 2

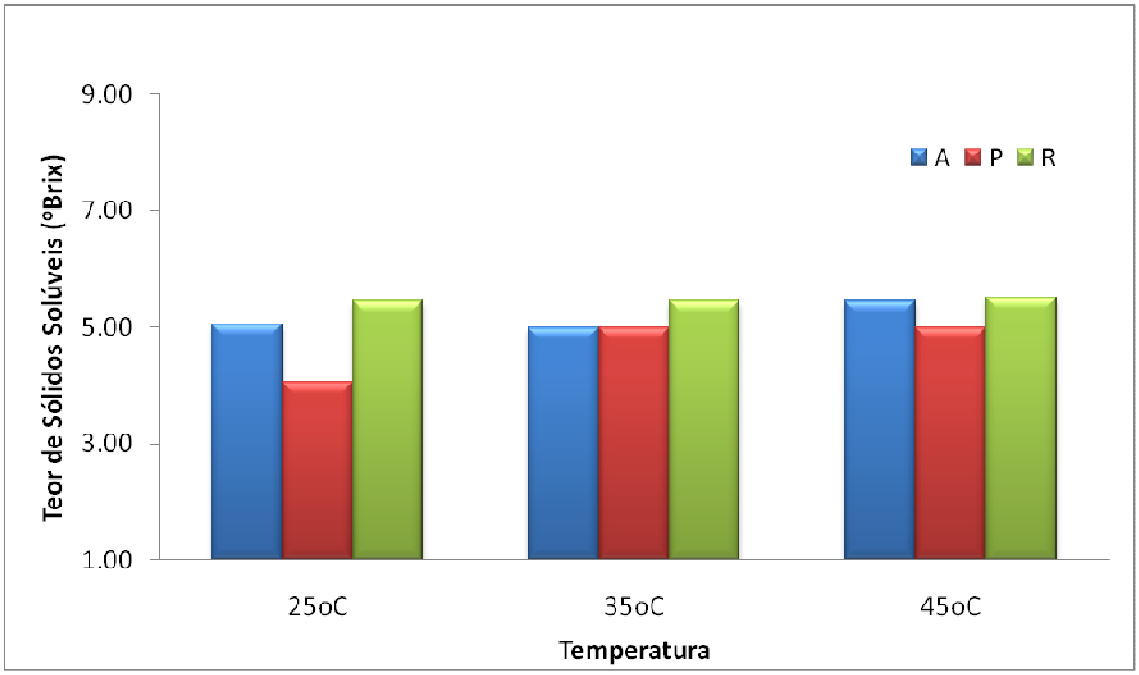


Teor de vitamina C nas etapas do sistema de microfiltração alimentado com suco de camu camu integral



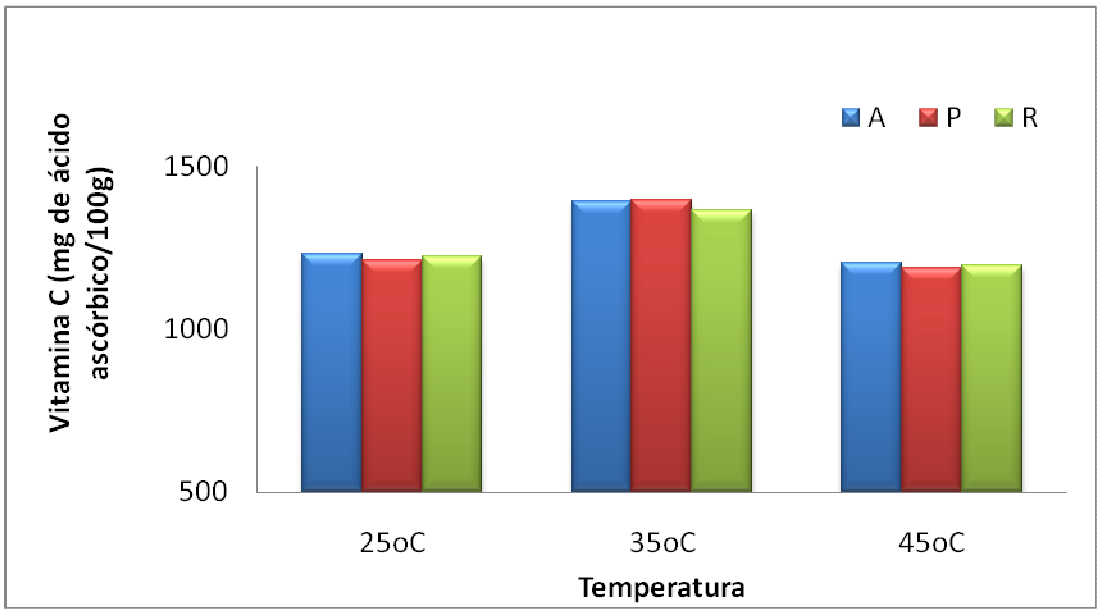
Teor de atividade antioxidante nas etapas do sistema de microfiltração alimentado com suco de camu camu integral

ANEXO 3

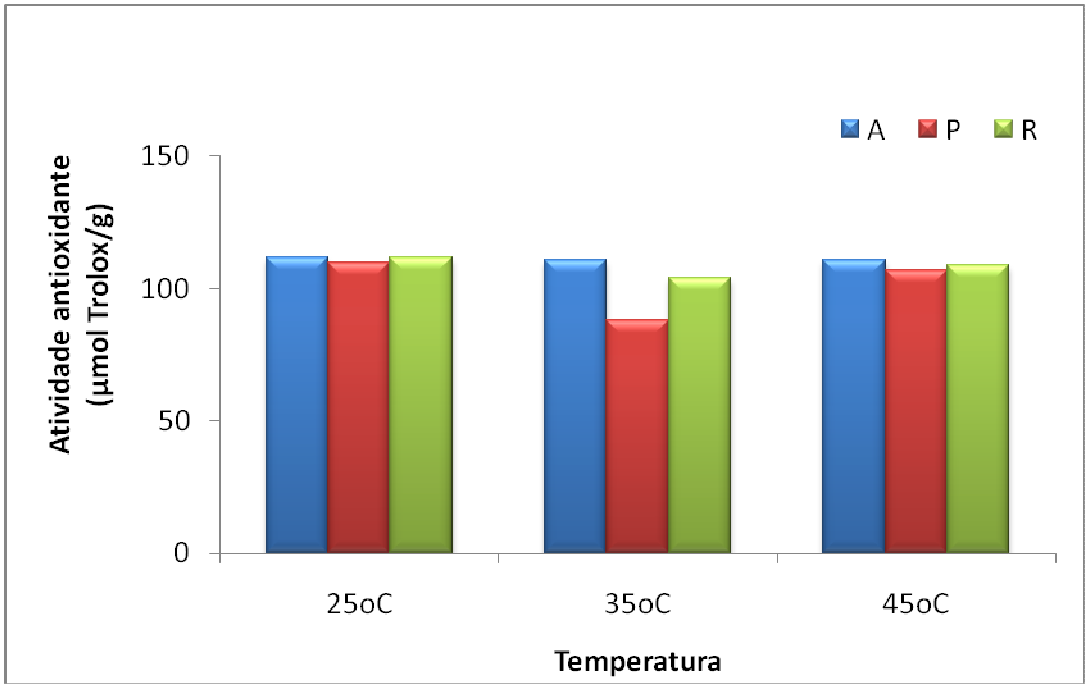


Teor de sólidos solúveis nas etapas do sistema de microfiltração alimentado com suco de camu camu centrifugado

ANEXO 4



Teor de vitamina C nas etapas do sistema de microfiltração alimentado com suco de camu camu centrifugado



Teor de atividade antioxidante nas etapas do sistema de microfiltração alimentado com suco de camu camu centrifugado

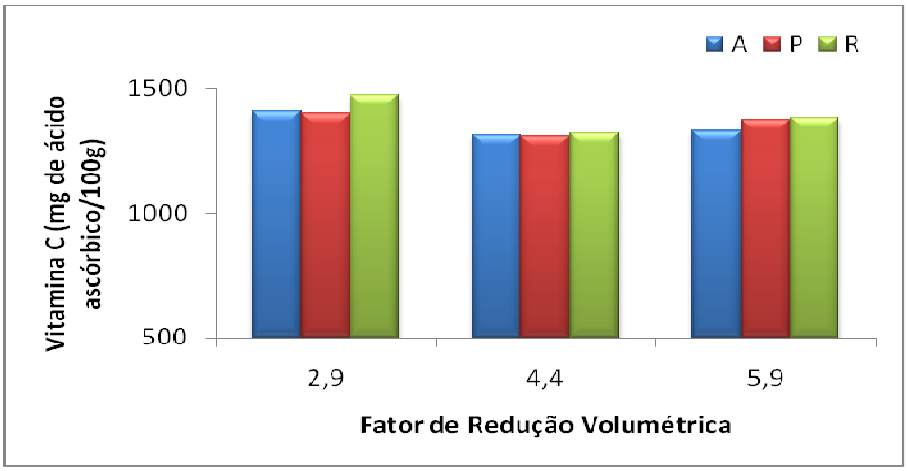
ANEXO 5

Valores médios de pH, teor de sólidos solúveis e acidez em diferentes etapas do processo do suco de camu camu centrifugado atingindo diferentes FRV

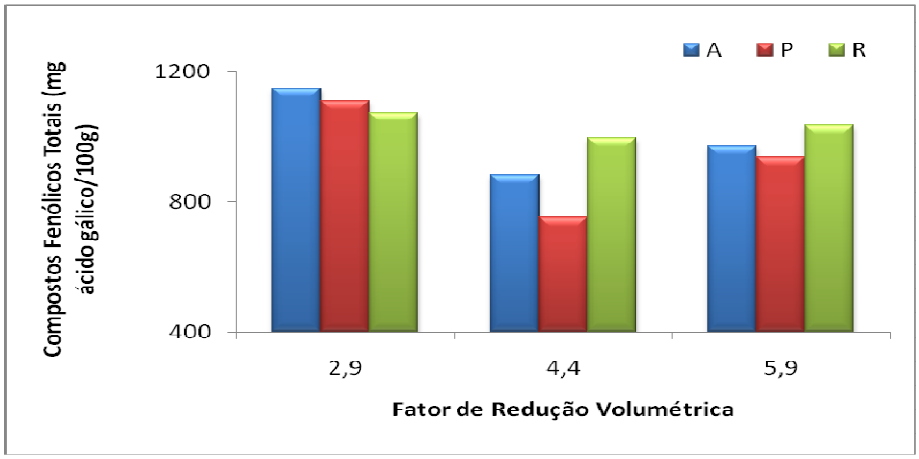
FRV	Amostra	pH	Sólidos Solúveis[1]	Acidez[2]
2,9	Alimentação	3,20 ± 0,03	6,00 ± 0,00	2,10 ± 0,02
	Permeado 1	3,12 ± 0,02	5,80 ± 0,00	2,08 ± 0,01
	Permeado 2	3,06 ± 0,02	5,50 ± 0,00	2,21 ± 0,02
	Retido	3,03 ± 0,02	6,50 ± 0,00	2,26 ± 0,05
3,4	Alimentação	3,29 ± 0,02	5,38 ± 0,12	1,94 ± 0,04
	Permeado 1	3,30 ± 0,01	5,45 ± 0,00	1,95 ± 0,04
	Permeado 2	3,26 ± 0,02	5,35 ± 0,00	1,97 ± 0,03
	Retido	3,17 ± 0,03	6,35 ± 0,00	2,06 ± 0,01
5,9	Alimentação	3,10 ± 0,01	5,50 ± 0,00	1,99 ± 0,03
	Permeado 1	3,09 ± 0,01	5,50 ± 0,00	1,95 ± 0,02
	Permeado 2	3,08 ± 0,01	5,93 ± 0,03	2,04 ± 0,01
	Retido	3,07 ± 0,01	7,00 ± 0,00	2,16 ± 0,02

Média ± desvio padrão
[1] expresso em ^{o}Brix
[2] expresso em g ácido cítrico/100g

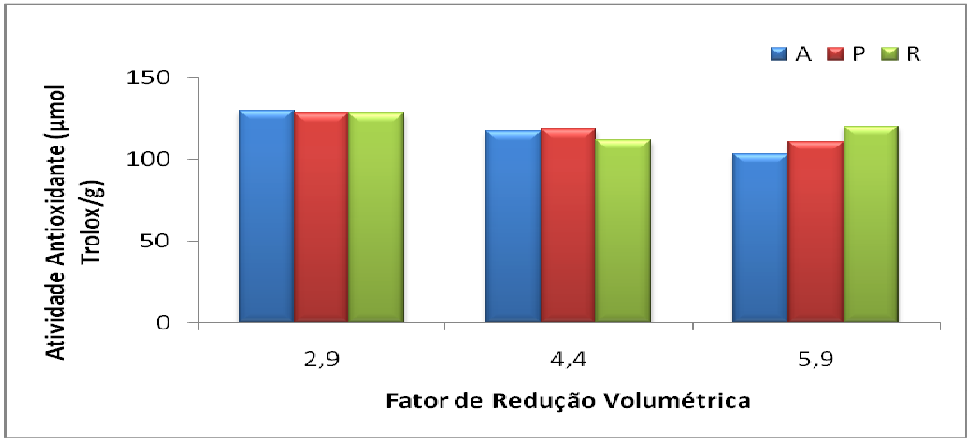
ANEXO 6



Teor de vitamina C nas etapas do sistema de microfiltração em diferentes FRV



Teor de compostos fenólicos totais nas etapas do sistema de microfiltração em diferentes FRV



Teor de atividade antioxidante nas etapas do sistema de microfiltração em diferentes FRV

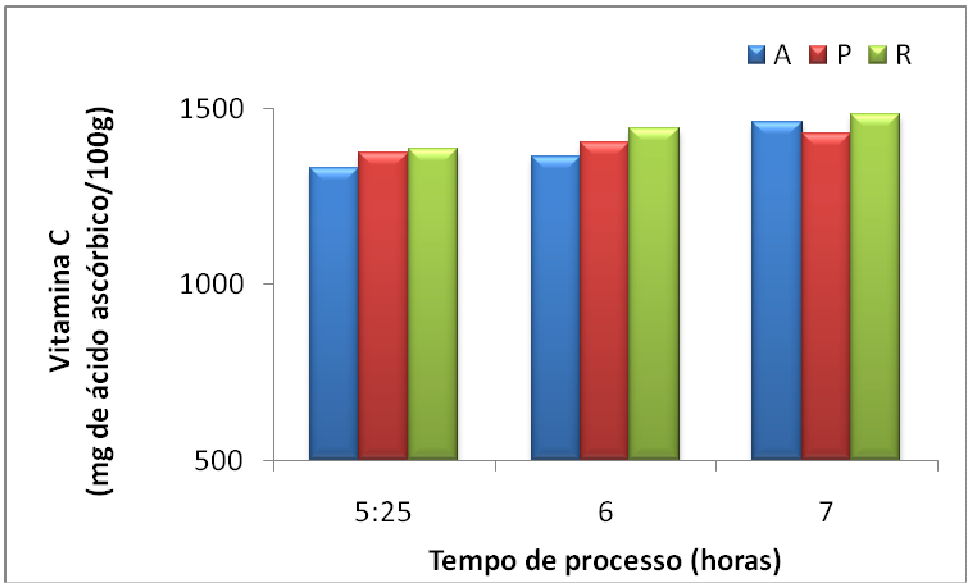
ANEXO 7

Valores médios de pH, teor de sólidos solúveis e acidez em diferentes etapas do processo do suco de camu camu centrifugado com mesmo FRV.

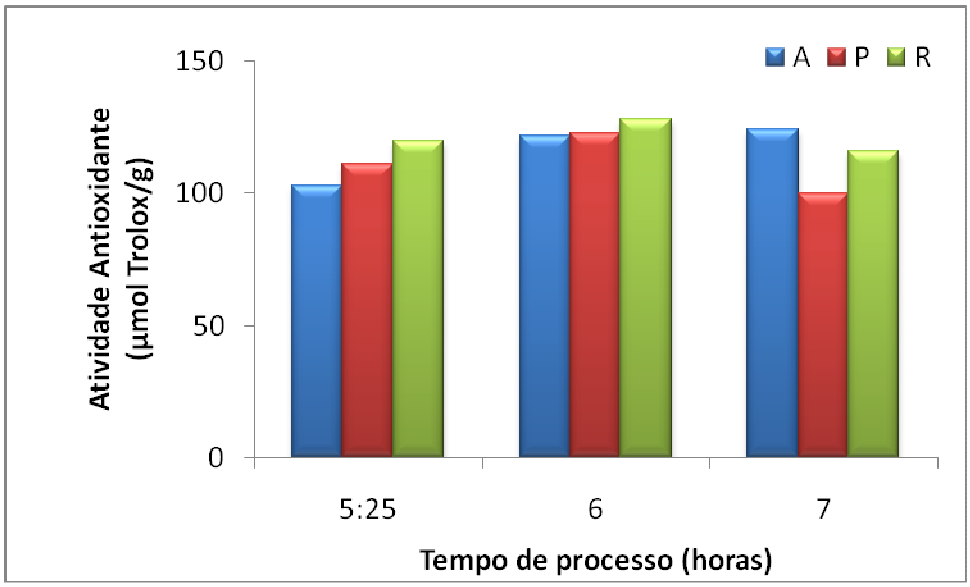
Tempo	Amostra	pH	Sólidos Solúveis[1]	Acidez[2]
5:23	Alimentação	3,10 ± 0,01	5,50 ± 0,00	1,99 ± 0,03
	Permeado 1	3,09 ± 0,01	5,50 ± 0,00	1,95 ± 0,02
	Permeado 2	3,08 ± 0,01	5,93 ± 0,03	2,04 ± 0,01
	Retido	3,07 ± 0,01	7,00 ± 0,00	2,16 ± 0,02
6:04	Alimentação	2,99 ± 0,01	5,55 ± 0,00	1,89 ± 0,02
	Permeado 1	2,98 ± 0,00	5,10 ± 0,00	1,80 ± 0,01
	Permeado 2	2,99 ± 0,01	5,38 ± 0,12	1,99 ± 0,04
	Retido	2,97 ± 0,01	6,45 ± 0,00	2,07 ± 0,05
7:03	Alimentação	3,28 ± 0,01	5,90 ± 0,00	2,05 ± 0,02
	Permeado 1	3,15 ± 0,05	5,23 ± 0,03	1,89 ± 0,05
	Permeado 2	3.04 ± 0,01	5,43 ± 0,03	2,05 ± 0,01
	Retido	3,03 ± 0,01	6,90 ± 0,00	2,25 ± 0,12

Média ± desvio padrão
[1] expresso em ^{o}Brix
[2] expresso em g ácido cítrico/100g

ANEXO 8



Teor de vitamina C nas etapas do sistema de microfiltração ao longo do tempo de processo



Teor de atividade antioxidante nas etapas do sistema de microfiltração ao longo do tempo de processo