



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

**CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO SUCO
DE MORANGO (*Fragaria x. ananassa* Duch.) POR
NANOFILTRAÇÃO**

**GIORDANA DEMAMAN AREND
Engenheira de Alimentos**

**Orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Coorientadora: Dra. Katia Rezzadori**

**FLORIANÓPOLIS
2016**

GIORDANA DEMAMAN AREND

**CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO SUCO
DE MORANGO (*Fragaria x. ananassa* Duch.) POR
NANOFILTRAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Coorientadora: Dra. Katia Rezzadori

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Arend, Giordana Demaman

Concentração de Compostos Fenólicos do Suco de Morango (*Fragaria x. ananassa* Duch.) por Nanofiltração / Giordana Demaman Arend ; orientador, José Carlos Cunha Petrus ; coorientadora, Katia Rezzadori. Florianópolis – SC – 2016. 119 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referência

1. Engenharia de Alimentos. 2. morango. 3. antocianinas. 4. nanofiltração. 5. modelagem matemática. I. Petrus, José Carlos Cunha. II. Rezzadori, Katia. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

**CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO SUCO
DE MORANGO (*Fragaria x. ananassa* Duch.) POR
NANOFILTRAÇÃO**

Por

GIORDANA DEMAMAN AREND

Dissertação julgada para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Orientadora

Dr^a. José Katia Rezzdori
coorientadora

Prof. Dr. Marco Di Luccio
Coordenador do Curso

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Haiko Hese

Dr. Giustino Tribuzi

Florianópolis, 07 de março de 2016

Dedico este trabalho aos meus pais, Jorge e Sueli, a minha avó Iria e minha tia Cladir por iluminarem o meu caminho e darem sentido a tudo que faço.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por todas as bênçãos que recebi na minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus por ter aceitado me orientar. Obrigada por todo o apoio, incentivo e contribuições ao longo da execução deste trabalho. Por estar sempre disposto a ajudar e colaborar. Agradeço pela confiança em mim depositada ao me orientar na realização do estágio de docência e por me transmitir todo o conhecimento durante a execução das aulas.

À minha coorientadora, Dr. Katia Rezzadori, por sempre estar presente nos momentos de dificuldade, por todo o apoio, todo o incentivo e também pela amizade construída nesses anos.

Aos meus pais, Wladimir e Sueli, por sempre me apoiarem em todos os momentos da minha vida. Minha mãe, exemplo de determinação, coragem e caráter. Ao meu pai que sempre me ensinou a seguir meu caminho mesmo que no meio dele houvesse quedas, exemplo de luta, de dedicação e de amor ao que faz. Obrigada por estarem sempre presentes, por todo carinho, por toda dedicação e principalmente por todo o amor.

A minha tia Cladir por toda calma, dedicação e amor. Obrigada por sempre ter me feito acreditar que eu podia um pouco mais. Obrigada por estar ao meu lado em cada pequena conquista.

A minha avó Iria, minha paz, meu porto seguro. Obrigada por sempre ter me incentivado a seguir em frente, obrigada por sempre ter torcido por mim, obrigada por ter sido a melhor, sem você eu não estaria aqui. Sem você nada disso teria sido possível.

Aos meus avós Osmar e Laide por mesmo longe estarem presentes, por sempre me esperarem de braços abertos e sempre torcerem pelo meu sucesso.

Aos colegas de laboratório, obrigada pela convivência e pela amizade ao longo destes dois anos.

Às amigas de Pós-graduação, que apesar de não possuir uma convivência diária, estiveram presentes nos momentos de descontração e também de saudades de casa.

Aos meus amigos do Rio Grande do Sul, Angela, Raísa, Daiane, Guilherme e Letícia. Mesmo longe vocês estiveram presentes, mesmo longe me incentivaram a continuar. Obrigada por todos estes anos de amizade.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

À CAPES, pela bolsa de mestrado.

Ao Professor Flávio Reginatto e ao Vítor Clasen do Laboratório de Farmacognosia do curso de Farmácia pela realização das análises de HPLC e por estarem sempre dispostos a ajudar.

À Priscila Lemes, do laboratório de materiais cerâmicos e compósitos (CERMAT) pela disponibilidade.

Ao Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) pela disponibilidade do espaço para a realização dos ensaios de cor.

Ao Professor Marco Di Luccio pelo auxílio na compra dos reagentes.

Ao Leno, pelo auxílio na parte de modelagem matemática.

À banca examinadora por todas as contribuições indispensáveis para este trabalho.

A todos que torceram para que eu conquistasse esse título, para todos que me enviaram energia positiva e que torceram por mim ao longo destes dois anos.

Muito obrigada!

“Julgue seu sucesso pelas coisas que
você teve que renunciar para conseguir”
(Dalai Lama)

RESUMO

O morango (*Fragaria x ananassa* Duch.) é um fruto consumido mundialmente devido a sua cor, sabor atrativo e seu valor nutricional. Seu consumo é, principalmente, *in natura* porém também é encontrado em produtos derivados. Além disso, é considerado um alimento funcional devido a sua atividade biológica relacionada ao teor de compostos fenólicos e antocianinas. Um dos problemas na produção e distribuição do morango é a sua alta perecibilidade, relacionada aos altos valores de produção em determinadas épocas do ano. Esta elevada produção torna necessário o processamento de maneira a se reduzir as perdas pelo excesso de produção. Neste contexto, os processos de separação por membranas se mostram como uma alternativa para a produção de suco de morango com boa qualidade sensorial e nutricional. O objetivo deste trabalho foi concentrar os compostos fenólicos presentes no suco de morango utilizando-se membranas de microfiltração e nanofiltração. O suco foi extraído em centrífuga de alimentos e posteriormente concentrado por dois processos distintos: (1) somente nanofiltração (NF SN) e (2) processo conjugado de microfiltração e posterior nanofiltração (NF MF). Amostras de permeado e retido (concentrado) foram avaliadas quanto a cor, pH, compostos fenólicos totais (FT), atividade antioxidante pelos métodos de DPPH e ABTS e antocianinas totais (AT). A estabilidade dos compostos fenólicos durante o processamento foi monitorada pela análise de FT realizada em intervalos de 10 minutos. A partir dos resultados obtidos, observa-se que ambos os processos realizados, (1) NF SN e (2) NF MF apresentaram fluxo permeado em torno de $1 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ no estado pseudo-estacionário. Ambos os processos estudados alcançaram valores de rejeição para os FT e AT superiores a 97%. Verificou-se, também, que os compostos fenólicos não sofreram degradação durante o processamento. Além disso, não foi observada redução da atividade antioxidante dos FT presentes no suco. Durante o processo de concentração, a principal resistência ao fluxo permeado foi a polarização por concentração para a NF. Por outro lado, para o processo de MF observou-se uma influência maior do *fouling*. Os modelos matemáticos utilizados para análise de fluxo permeado e bloqueio de poros se mostraram capazes de prever a redução do fluxo permeado, com ajustes de modelo (R^2) superiores a 0,97. Com exceção do concentrado do processo (1), que apresentou comportamento pseudoplástico, todas as demais frações (permeado e alimentação – NF

SN; permeado, alimentação e concentrado – NF MF) apresentaram comportamento Newtoniano. Todas as frações apresentaram bons ajustes aos modelos utilizados. Elevados valores de retenção de compostos fenólicos foram alcançados em ambos os processos. Os processos de separação por membranas se mostram alternativas promissoras para a produção de suco de morango concentrado com elevado valor nutricional.

Palavras-Chave: morango, antocianinas, nanofiltração, modelagem matemática, reologia.

ABSTRACT

Strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) is a worldwide consumed fruit due to its attractive colour and flavour, in addition to its high nutritional value. The strawberry fruits are consumed *in natura* or as processed products, furthermore, they are considered functional foods due to their biological activity related to the content of anthocyanins and phenolic compounds. One problem of the production and distribution of strawberry is its high perishability related to the high production values at certain times of the year. In this context, the processing becomes necessary to reduce losses by excessive production. Membrane separation processes are one alternative for the strawberry juice production with high sensory and nutritional quality. The aim of this study was to concentrate phenolic compounds of strawberry juice using microfiltration and nanofiltration polymeric membranes. The juice was obtained on juicer and subsequently concentrated by two different processes: (1) only nanofiltration (NF) and (2) conjugate process microfiltration (MF) and nanofiltration. Samples of permeate and concentrate were evaluated regarding colour, pH, total phenolic compounds (FT), antioxidant activity by DPPH and ABTS methods and total anthocyanins (AT). The stability of the phenolic compounds during processing was monitored by FT analysis performed every 10 min for the concentrate and permeate. Both processes, (1) NF and (2) MF and NF presented pseudo stationary permeate flux around $1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$. Both processes presented rejection values above 97%. The phenolic compounds did not showed degradation during the tested processes. Besides that, no reduction on antioxidant activity was observed in the strawberry juice. For the period of the concentration process, the main resistance to permeate flux was the polarization concentration to NF, in contrast to the MF process where larger influence of *fouling* was observed. The mathematical models used to analyse the permeate flux and pore blocking evidenced being capable to predict the reduction of permeate flux, with model fit (R^2) greater than 0,97. Except concentrate of process (1) which presented pseudoplastic behaviour, all other fractions showed Newtonian behaviour. All fractions showed good fit to the rheological models. Considering these results, the processes present high rejection values for the phenolic compounds, which makes this process an alternative for the strawberry juice production with higher nutritional value.

Keywords: strawberry, anthocyanins, nanofiltration, mathematical modeling, rheology.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valor nutricional médio de morango <i>Fragaria ananassa</i>	30
Tabela 2: Equações para bloqueio de poro a pressão constante	47
Tabela 3: Principais métodos <i>in vitro</i> para a determinação da atividade antioxidante e seus princípios de ação.	48
Tabela 4: Modelos matemáticos utilizados para o estudo do comportamento reológico de fluidos não newtonianos.	52
Tabela 5: Valores de resistências ao fluxo permeado e porcentagem da resistência da membrana (R_M), resistência do <i>fouling</i> (R_F) e resistência da polarização por concentração (R_p) em relação à resistência total (R_T).	76
Tabela 6: Valores dos parâmetros da taxa de declínio de fluxo (λ) e do coeficiente de determinação (R^2) para o ajuste ao modelo de Constenla e Lozano nos processos de NF SN, MF e NF MF.	81
Tabela 7: Parâmetros obtidos pelos modelos de bloqueio de poro para os processos de NF SN, MF e NF MF.	84
Tabela 8: Teor de compostos fenólicos totais (FT) durante o processo de MF e NF MF.	86
Tabela 9: Valores de variação total de cor em relação ao padrão (ΔE^*) e pH para as diferentes frações dos processos de NF SN e de NF MF em sistema aberto.	88
Tabela 10: Teores de compostos fenólicos totais (FT), atividade antioxidante pelos métodos de ABTS e DPPH, antocianinas totais (AT) e o coeficiente de retenção em porcentagem (% R) para as diferentes frações dos processos de NF SN e NF MF.	92
Tabela 11: Parâmetros reológicos obtidos para as frações obtidas no processo de NF SN e de NF MF obtidos pelo ajuste a Lei da Potência.	97
Tabela 12: Parâmetros reológicos obtidos para as frações obtidas no processo de NF SN e de NF MF obtidos pelo ajuste a Lei de Newton.	98
Tabela 13: Parâmetros reológicos obtidos para o retido final do processo de NF obtidos pelos modelos de Bingham e de Herschell-Buckley.	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Pseudofrutos de <i>Fragaria x ananassa</i> e aquênios	29
Figura 2: Produção de metabólitos secundários induzidos pelo estresse	31
Figura 3: Classificação dos compostos bioativos presentes em alimentos de origem vegetal	33
Figura 4: Estrutura básica de um flavonóide.....	34
Figura 5: Grupos estruturais responsáveis pelo incremento da atividade antioxidante.....	35
Figura 6: Estrutura básica de uma antocianina.....	36
Figura 7: Filtração convencional (<i>dead-end filtration</i>) e filtração tangencial (<i>crossflow filtration</i>)	38
Figura 8: Seletividade dos processos de separação por membranas em relação ao seu tamanho de poro	39
Figura 9: Estágios do declínio do fluxo permeado com o tempo.	42
Figura 10: Resistências encontradas em processos de separação por membranas	44
Figura 11: Esquema representativo do mecanismo de bloqueio de poro completo (a), bloqueio de poro padrão (b), bloqueio de poro intermediário (c) e formação de torta de filtração (d)	46
Figura 12: Curva de fluxo de fluidos independentes do tempo.....	51
Figura 13: Esquema de funcionamento da unidade piloto de filtração tangencial utilizada para a determinação das melhores condições experimentais.	56
Figura 14: Curvas de fluxo permeado (J) em função da pressão (P) e temperatura para os experimentos de NF de suco <i>in natura</i> (NF SN) em sistema fechado.	66
Figura 15: Curvas de fluxo permeado (J) em função da pressão (P) e temperatura para os experimentos de NF do suco microfiltrado (NF MF) em sistema fechado.	66
Figura 16: Comportamento do fluxo permeado (J) durante a NF do suco de morango <i>in natura</i> na condição de 6 bar e 20 °C em sistema aberto.	69
Figura 17: Comportamento do fluxo permeado (J) para a MF (a) e a NF (b), em sistema aberto, nas condições de 3 bar e 20 ± 2 °C e de 6 bar e 20 ± 2 °C, respectivamente.	71
Figura 18: Curvas de fluxo permeado (J) em função da pressão (P) e temperatura para os experimentos de NF do suco com pré-tratamento enzimático em sistema fechado.....	74

Figura 19: Porcentagem da influência da resistência da polarização por concentração (R_P), resistência da membrana (R_M) e resistência do <i>fouling</i> (R_F) no fluxo permeado.	77
Figura 20: Recuperação do fluxo permeado (J) de água para os processos de NF SN (a), MF (b) e NF MF (c) antes da concentração do suco de morango, após a concentração do suco de morango e após limpeza física.	79
Figura 21: Ajustes do modelo de Constenla e Lozano para os processos de NF SN (a), MF (b) e NF MF (c).	82
Figura 22: Fotografias das frações obtidas no processo de filtração utilizando os processos de NF SN e de NF MF.	89
Figura 23: Cromatogramas do teor de antocianinas obtidos para o suco <i>in natura</i> (a), para o permeado MF (b) e para o retido NF (c).	93
Figura 24: Comportamento reológico para as frações obtidas no processo de NF SN (a) e de NF MF (b).	96

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Λ	Constante associada ao declínio de fluxo
τ	Tensão de cisalhamento
γ	Taxa de deformação
τ_0	Tensão residual
μ	Viscosidade
μ_P	Viscosidade do permeado
μ_W	Viscosidade da água
ΔE^*	Varição total de cor em relação ao padrão
A	Área de Permeação
ABTS	Ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6 sulfônico)
AT	Antocianinas totais
C_C	Concentração no Concentrado
C_P	Concentração no Permeado
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
FRV	Fator de redução volumétrico
FT	Compostos Fenólicos Totais
J	Fluxo permeado
J_f	Fluxo permeado final
J_i	Fluxo permeado inicial
J_W	Fluxo de água
K	Coefficiente fenomenológico dependente do <i>fouling</i>
K	Índice de consistência
MF	Microfiltração
MMC	Massa molar de corte
n	Índice de comportamento
NF	Nanofiltração
NF MF	Nanofiltração com suco microfiltrado
NF SN	Nanofiltração com suco <i>in natura</i>
OI	Osmose Inversa
P	Pressão
PSM	Processos de Separação por Membranas
P_T	Pressão Transmembrana
PVDF	Polivinilideno
R	Coefficiente de rejeição
R^2	Coefficiente de determinação
R_F	Resistencia devido ao <i>fouling</i>

R_M	Resistencia da membrana
R_P	Resistencia devido a polarização por concentração
R_T	Resistencia total
t	Tempo
TAH	Transferência de átomos de hidrogênio
TE	Transferência de elétrons
Trolox	6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-ácido carboxílico
UF	Ultrafiltração
V_P	Volume permeado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVO GERAL	27
2.1 Objetivos Específicos.....	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 Morango	29
3.2 Compostos Bioativos	32
3.3 Antocianinas	35
3.4 Processos de separação por membranas (PSM)	37
3.5 Fatores que limitam o fluxo de permeado	41
3.6 Modelos matemáticos aplicados aos PSM	44
3.7 Atividade Antioxidante	47
3.8 Reologia.....	49
4 MATERIAL E MÉTODOS	55
4.1 Matérias primas e reagentes.....	55
4.2 Preparação do suco de morango	55
4.3 Determinação das melhores condições experimentais	55
4.4 Concentração do suco de morango por membranas	56
4.5 Determinação das melhores condições de filtração de suco de morango tratado enzimaticamente	57
4.6 Determinação do fluxo permeado	57
4.7 Determinação das resistências ao escoamento através da membrana	58
4.8 Modelos matemáticos para os processos de separação por membranas.....	60
4.9 Degradação dos compostos fenólicos durante o processamento	60
4.10 Análises físico-químicas	61
4.10.1 pH.....	61
4.10.2 Cor.....	61
4.10.3 Compostos fenólicos totais.....	61
4.10.4 Atividade antioxidante por DPPH	61
4.10.5 Atividade antioxidante por ABTS	62
4.10.6 Antocianinas totais	62
4.10.7 Reologia	63
4.11 Análise dos resultados.....	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 Determinação dos parâmetros experimentais para o processo de nanofiltração.....	65

5.2 Nanofiltração do suco de morango in natura (NF SN)	68
5.3 Nanofiltração do suco de morango microfiltrado (NF MF)	70
5.4 Nanofiltração associada ao tratamento enzimático.....	73
5.5 Determinação das resistências ao fluxo de massa	75
5.6 Modelos matemáticos aplicados aos PSM.....	80
5.7 Estudo da degradação dos compostos fenólicos durante o processamento	86
5.8 Caracterização das frações obtidas	87
5.9 Reologia.....	96
6 CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a preocupação com hábitos de vida e de alimentação mais saudáveis tem levado os consumidores a buscar alimentos com variadas propriedades funcionais. O consumo de frutas e vegetais tem sido fortemente associado à diminuição do risco de doenças degenerativas e câncer. Compostos bioativos são substâncias como polifenóis, vitaminas, carotenóides, oligofrutose, entre outras, que normalmente estão presentes nos alimentos em pequenas concentrações, mas afetam positivamente uma ou mais funções no organismo (BIESALSKI et al., 2009). Entre os principais compostos bioativos, presentes em frutos, associados a esta proteção estão, majoritariamente, os flavonoides (AABY et al., 2012). Dentre os flavonoides, o grupo de maior destaque são as antocianinas, apresentando atividade antioxidante até 27 vezes maior do que algumas frutas como maçã e pêssego e são responsáveis pela coloração vermelha de frutas e vegetais (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; SCALZO et al., 2005).

As antocianinas são encontradas principalmente nas frutas conhecidas como frutas vermelhas ou “berries”. Entre estas estão a amora, o mirtilo, a framboesa e o morango. Este último é um fruto mundialmente consumido devido ao seu sabor agradável e a sua grande adaptabilidade às condições climáticas, permitindo que este seja cultivado em diferentes regiões (ANTUNES; PERES, 2013; ORNELAS-PAZ et al., 2013).

Os principais países produtores de morango são os Estados Unidos, Espanha e Coréia. No Brasil, os principais estados produtores são Minas Gerais e Rio Grande do Sul, sendo que a produção total estimada é de 133.000 t.ano⁻¹. Deste total, aproximadamente 50% são da cultivar *Oso Grande* por apresentar uma grande aceitabilidade devido a sua coloração vermelha intensa e ao seu sabor doce e de pouca acidez (ANTUNES; PERES, 2013; BERNARDI et al., 2005; FAO, 2014).

O morango é comercializado principalmente *in natura* e apresenta uma elevada perecibilidade o que torna necessário o seu processamento, uma vez que em determinadas épocas do ano a produção atinge níveis elevados, evitando então as perdas por excesso de produção. Este processamento pode ser realizado transformando o fruto *in natura* em polpas congeladas, na utilização em produtos lácteos como aditivo de cor e sabor ou na forma de sucos e geleias (MOTA, 2006). Segundo Sui, Bary e Zhou (2016) os processamentos térmicos são os mais utilizados na indústria de alimentos de maneira a se manter a segurança alimentar e prolongar a vida de prateleira, porém estes

tratamentos podem provocar alterações na coloração e nos compostos bioativos dos produtos. Além disso, Patras et al. (2010) relataram que na maioria dos casos o tratamento térmico resulta em uma redução da atividade antioxidante do produto. Kim e Padilla-Zakou (2004) estudaram o processamento de diferentes frutas vermelhas na forma de geleia. Estes autores mostraram que houve uma redução de aproximadamente 73% dos fenólicos totais e mais de 65% da atividade antioxidante.

Os processos de separação por membranas têm se mostrado uma alternativa para a industrialização do morango, minimizando perdas nutricionais e sensoriais. As principais vantagens apresentadas por este processo são a economia de energia, seletividade e a simplicidade de operação. Além disso, a separação de compostos é realizada em temperatura ambiente ou abaixo, permitindo assim que soluções sensíveis à temperatura sejam tratadas sem que seus constituintes sofram dano ou alteração química (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Diversos trabalhos já foram realizados para a concentração de compostos bioativos de suco de frutas, porém os processos de separação por membranas são diretamente afetados por fatores como as características da solução de alimentação e o tamanho de partículas, o tipo de membrana que será utilizada, características do processo como temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial. Arriola et al. (2014) avaliaram a concentração de compostos bioativos do suco de melancia, obtendo valores de concentração de licopeno de aproximadamente 1,35 vezes. Brás et al. (2015) estudaram a recuperação de compostos fenólicos de alcachofra obtendo uma concentração 1,8 vezes para o teor de compostos fenólicos totais. Murakami et al. (2011) avaliaram a concentração de compostos fenólicos do extrato de erva-mate, alcançando valores de concentração de aproximadamente 3 vezes.

Embora a qualidade nutricional do fruto de morango tenha sido amplamente estudada, não foram encontrados na literatura relatos da utilização dos processos de separação por membranas para a concentração de compostos fenólicos do suco de morango, tornando interessante a avaliação da viabilidade deste processo.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência dos processos de separação por membranas na concentração dos compostos fenólicos presentes no suco de morango, buscando obter um produto com elevado valor nutricional.

2.1 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a eficiência do processo de nanofiltração do suco *in natura* para a concentração de compostos fenólicos do suco de morango.
- b) Avaliar a eficiência do processo de nanofiltração do suco microfiltrado para a concentração de compostos fenólicos.
- c) Avaliar a atividade antioxidante nas diferentes frações obtidas
- d) Quantificar o teor de antocianinas totais e qualificar a antocianina majoritária nas diferentes frações obtidas.
- e) Determinar as resistências limitantes ao fluxo permeado.
- f) Realizar a modelagem matemática dos dados de fluxo permeado e de bloqueio de poro que se estabelecem durante o processamento com membranas.
- g) Determinar a degradação dos compostos fenólicos durante o processamento.
- h) Determinar o comportamento reológico das diferentes frações obtidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Morango

O morangueiro é uma planta perene pertencente à família das *Rosáceas* e gênero *Fragaria* (SANTOS, 1999). O morango, conhecido como fruto, é na realidade um pseudofruto sobre os quais são encontrados os frutos verdadeiros, os aquênios, popularmente conhecidos como sementes (Figura 1) (SANHUEZA et al., 2005).

Figura 1: Pseudofrutos de *Fragaria x ananassa* e aquênios



O morango é mundialmente consumido devido a sua cor e sabor atrativos e um alto valor nutricional, sendo que a sua qualidade é definida baseada nestes fatores (ORNELAS-PAZ et al., 2013). A produção mundial de morango é de aproximadamente 4,2 milhões de toneladas por ano (FAO, 2014). No Brasil, no ano de 2013, a produção foi de aproximadamente 133.000 toneladas, concentradas principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio Grande do Sul (PORTAL DO AGRONEGÓCIO, 2014).

As principais cultivares utilizadas são *Oso Grande* (50%), *Camarosa* (30%), *Albion* (6%) e *Aromas* (4%) (ANTUNES; PERES, 2013; CALVETE et al., 2008). Estas ainda podem ser classificadas, em relação ao seu fotoperíodo e início de floração, em cultivares de dias longos, neutros e curtos. Cultivares classificados como de dias longos possuem uma necessidade muito grande de exposição à luz, motivo pelo qual são pouco utilizados. Por outro lado, os cultivares de dias curtos e neutros são amplamente utilizados comercialmente (STRASSBURGER et al., 2010).

A cultivar *Oso Grande* é classificada como de dias curtos e possui frutos de tamanho grande e de coloração vermelha intensa. Possui características sensoriais agradáveis com uma polpa firme, doce e de baixa acidez, motivos pelos quais possui uma grande aceitação no mercado consumidor. Nas cultivares de dias curtos também está incluída a cultivar *Camarosa*. Esta possui características de coloração, tamanho e cor semelhantes a cultivar *Oso Grande*, porém a sua acidez é mais elevada o que não reduz a sua aceitabilidade para o consumo *in natura* (BERNARDI et al., 2005).

Dentro das cultivares de dias neutros encontra-se a *Albion* que possui como principal característica a sua consistência firme. Além disso, seus frutos são grandes, de boa aparência e possuem sabor doce, porém com elevada acidez (ORNELAS-PAZ et al., 2013). A cultivar *Aromas*, incluída no fotoperíodo de dias neutros, também produz frutos grandes, com sabor agradável e coloração vermelha brilhante (BERNARDI et al., 2005).

O valor nutricional do morango foi reportado por Sanhueza et al. (2005) e está mostrado na Tabela 1. Estes são correspondentes a uma porção de 100 g de morango e podem variar conforme a cultivar analisada e as condições climáticas onde o fruto foi cultivado.

Tabela 1: Valor nutricional médio de morango *Fragaria ananassa*

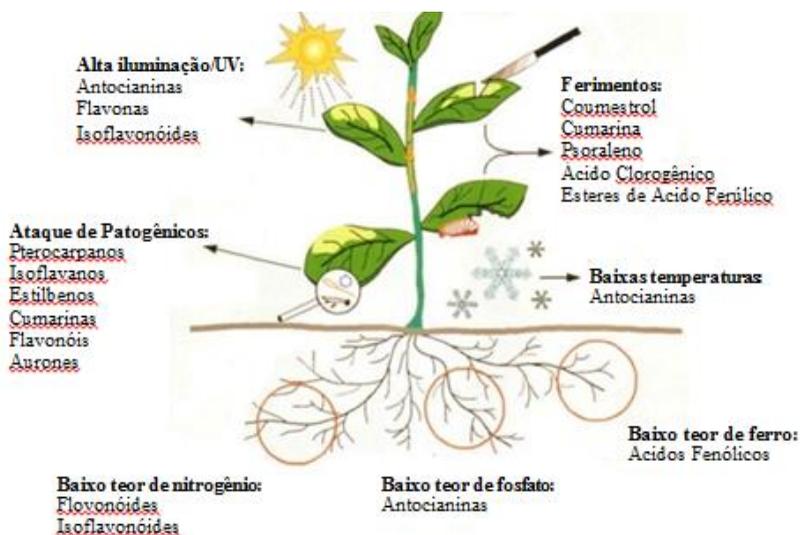
Informação Nutricional	Quantidade (100 g)
Valor energético (kcal)	39,00
Glicídios (g)	7,40
Proteínas (g)	1,00
Lipídios (g)	0,60
Cálcio (mg)	22,00
Fósforo (mg)	0,90
Sódio (mg)	31,50
Potássio (mg)	155,20
Cobre (mg)	0,20
Enxofre (mg)	11,50
Zinco (mg)	0,23
Iodo (mg)	0,16
Precusores de Vitamina A (µg)	3,00
Vitamina B1 (µg)	30,00
Vitamina B2 (µg)	0,40
Niacina (µg)	0,40
Vitamina C (mg)	72,80

Fonte: Adaptado de SANHUEZA et al. (2005).

Sabe-se que a atividade biológica atribuída ao morango é principalmente devido a sua concentração de compostos bioativos, sendo estes principalmente os compostos fenólicos, representados majoritariamente pelos flavonoides. Ácidos fenólicos e taninos (hidrolisáveis e condensados) também são encontrados em menores proporções (AABY et al., 2012; GIAMPIERI et al., 2012).

Grandes variações nos teores de compostos fenólicos presentes nos morangos, são reportadas na literatura, comportamento este explicado devido à diferença verificada entre as diferentes cultivares (variações endógenas) e as condições exógenas como temperatura, umidade, tempo de iluminação e agentes patógenos (fatores edafoclimáticos) (HÄKKINEN, 2000). Na Figura 2 são mostradas como as diferentes variações climáticas podem influenciar na produção de diversos metabólitos secundários nas plantas.

Figura 2: Produção de metabólitos secundários induzidos pelo estresse



Fonte: Dixon e Paiva (1995)

A atividade biológica atribuída aos morangos é, em sua grande maioria, devida à presença de antocianinas, subgrupo dos flavonoides (BORDIGNON JR. et al., 2009; GIAMPIERI et al., 2012). Scalzo et al. (2005) verificaram que o morango apresentou atividade antioxidante de

2 a 27 vezes maior que de frutos como a maçã, kiwi, damasco e pêssego. Devido a esta grande atividade biológica, diversos trabalhos atribuem ao morango efeito anti-inflamatório, anticarcinogênico, antineurodegenerativo, além de prevenir diabetes tipo 2 e obesidade (BORDIGNON JR. et al., 2009; GIAMPIERI et al., 2012).

3.2 Compostos Bioativos

Nos últimos anos, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de identificar os possíveis efeitos benéficos oriundos de certos alimentos (KAUR; DAS, 2011). Carratù e Sanzini (2005) e Horst e Lajolo (2009) além dos macro e micronutrientes, a alimentação rica em frutas e hortaliças pode fornecer compostos com uma alta atividade biológica, denominados de compostos bioativos. Estes compostos possuem baixa massa molar, não são sintetizados pelo organismo humano e possuem ação protetora à saúde humana.

Diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver “alimentos funcionais” ricos em um ou mais destes compostos (PINTO, 2008). Segundo Kaur e Das (2011) um alimento funcional é definido como um alimento com alguma característica nutricional que irá promover benefícios à saúde ou na prevenção de doenças, além de fornecer os nutrientes básicos. Podemos dividir estes alimentos funcionais em quatro grupos: no primeiro grupo estão os alimentos naturalmente ricos em compostos bioativos. No segundo grupo estão os alimentos que possuem sua composição química conhecida cientificamente, porém seus efeitos benéficos à saúde ainda não foram confirmados. No terceiro grupo estão os alimentos enriquecidos com um ou mais destes bioativos e por último, no quarto grupo, os alimentos integrais (KHAN et al., 2013).

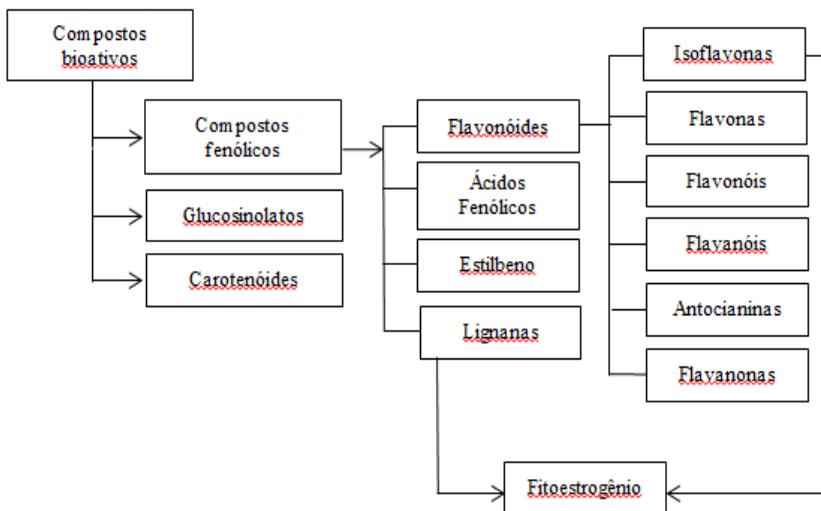
O consumo destes compostos bioativos, amplamente encontrados em frutas e vegetais, está relacionado à redução do risco de diversas doenças. Van Duyn e Pivonka (2000) relataram que a redução de doenças cardiovasculares, ataques do coração, desordens neurodegenerativas e alguns tipos de câncer tem relação inversa com o consumo de frutas e vegetais. Estes benefícios à saúde relatados estão diretamente ligados às atividades biológicas destes compostos, sendo a principal, a atividade antioxidante.

Segundo Khlebnikov et al. (2007) antioxidantes são substâncias que podem inibir espécies reativas de oxigênio (ERO), inibir a sua produção ou apenas regular a defesa antioxidante. A ingestão destes compostos poderia, então, neutralizar os radicais livres, responsáveis por

causar danos oxidativos aos lipídios e ácidos nucléicos, reduzindo o risco de algumas doenças (HARBORNE; WILLIAMS, 2000; PINTO, 2008).

Um dos principais grupos de compostos bioativos são os compostos fenólicos. Estes, quando presentes em partes comestíveis, são responsáveis pelas cores e características sensoriais do alimento (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006). Em relação a sua estrutura química, possuem um anel aromático onde podem ocorrer diversas substituições que variam de substituintes hidroxílicos até os seus próprios grupos funcionais (ANGELO; JORGE, 2007; BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006). Devido a essa grande variedade de substituições possíveis, resultando em uma diversidade estrutural, estes compostos fenólicos podem ser divididos em diferentes classes, como mostrado na Figura 3 (CARRATÙ; SANZINI, 2005).

Figura 3: Classificação dos compostos bioativos presentes em alimentos de origem vegetal

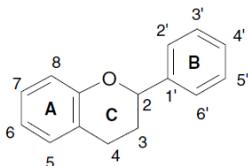


Fonte: Adaptado de Carratu e Sanzini (2005).

Sabe-se que, dentre os compostos fenólicos, os flavonoides representam mais de 50% do total. Estes compostos têm sua estrutura principal constituída por dois anéis aromáticos (A e B) que estão ligados por três átomos de carbono e um átomo de oxigênio, formando um

heterociclo oxigenado (C) o qual será chamado de núcleo flavano (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4: Estrutura básica de um flavonóide

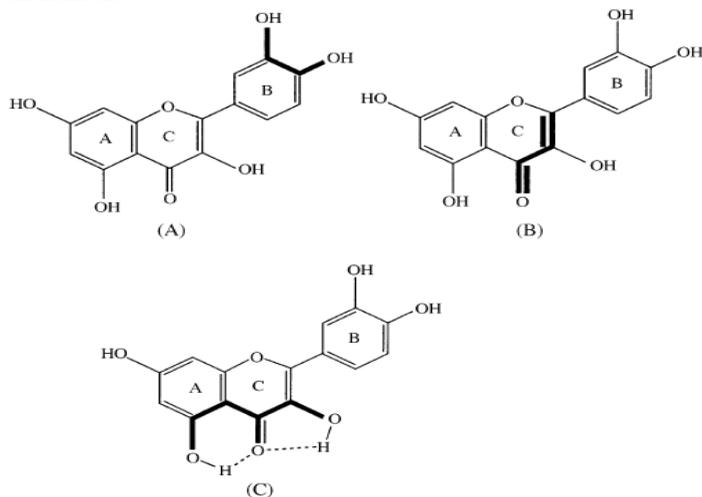


Fonte: Balasundram, Sundram e Samman (2006).

Segundo Pietta (2000) os flavonóides se dividem em diferentes classes devido ao nível de oxidação e ao padrão de substituição no anel C. Assim, são divididos então em seis diferentes classes, sendo elas as flavanonas, flavonóis, flavonas, isoflavonas, flavanóis e antocianinas (HOLLMAN; KATAN, 1999). Dentro destas classes, cada composto individual é diferenciado pela substituição nos anéis A e B (PIETTA, 2000).

Existe uma relação entre a estrutura do flavonóide e sua atividade antioxidante. Autores relatam que algumas características principais influenciam a atividade, sendo elas, um grupo dihidroxi (catecol) no anel B (A), presença de um grupo 3-hidroxi ligado a dupla ligação e o grau hidroxilação ou a presença de uma estrutura o-adjacente a função 4-oxo no anel C (B), a presença de grupos hidroxí nos carbonos 3 e 5 do anel A (C) (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006; GÜLÇİN, 2012; PIETTA, 2000; RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996; SOOBRAATTEE et al., 2005). Estas estruturas estão mostradas na Figura 5.

Figura 5: Grupos estruturais responsáveis pelo incremento da atividade antioxidante



Fonte: Soobrattee et al. (2005).

Segundo Rice-Evans, Miller e Paganga (1996) para um flavonóide ser definido como um antioxidante duas condições básicas devem ser avaliadas. Primeiramente, o composto deve ter a capacidade de inibir, retardar ou prevenir a auto-oxidação ou a oxidação causada pelos radicais livres mesmo quando em baixas concentrações em relação ao substrato. Outro fator importante é que o radical formado deve ter a capacidade de, através de pontes de hidrogênio intramoleculares, se manter estável.

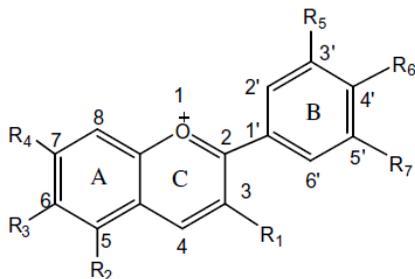
O grupo dos flavonóides são os compostos bioativos que estão em elevada concentração no morango (GIAMPIERI et al., 2012). Estudos relatam que, dentro deste grupo, as antocianinas são responsáveis por 52% a 92% do total (PINTO, 2008).

3.3 Antocianinas

As antocianinas são pigmentos hidrossolúveis que têm despertado o interesse da indústria de alimentos como substitutos dos corantes e dos antioxidantes sintéticos (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; PASCUAL-TERESA; SANCHEZ-BALLESTA, 2008; VALLS et al., 2009). São um subgrupo dos flavonóides sendo que sua estrutura principal (Figura 6) é constituída de uma aglicona, chamada de

antocianidina, e possui um ou mais açúcares ligados a sua estrutura (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; HE; GIUSTI, 2010).

Figura 6: Estrutura básica de uma antocianina



Fonte: Castañeda-Ovando et al. (2009)

Segundo Lee, Rennaker e Wrolstad (2008) são 6 as principais antocianidinas encontradas na natureza, sendo elas a pelargonidina, cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina e malvidina. As variações estruturais que ocorrem nestas estruturas iniciais permitem que mais de 540 antocianinas sejam encontradas na natureza (ANDERSON; FRANCIS, 2004). As principais variações verificadas estão relacionadas à natureza, ao número de açúcares ligados à molécula e a posição dessas ligações. Dentre os açúcares mais comumente encontrados estão glicose, galactose e arabinose (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; PASCUAL-TERESA; SANCHEZ-BALLESTA, 2008).

A ampla gama de utilização das antocianinas tem despertado o interesse para que diversas pesquisas sejam realizadas, sendo um dos principais focos a sua estabilidade. Sabe-se que os principais fatores que influenciam a estabilidade das antocianinas são a temperatura, presença de enzimas, exposição à luz, presença de outros compostos fenólicos, açúcares e principalmente o pH (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; REIN; HEINONEN, 2004).

As antocianinas, além de serem utilizadas como corantes naturais em alimentos, apresentam atividade antioxidante que ajuda na prevenção de doenças cardiovasculares, neurológicas, câncer e diabetes. Estas também podem ser utilizadas para prevenir a decomposição oxidativa dos alimentos causada pela presença de luz, temperatura e umidade (BARREIROS; DAVID; DAVID, 2006; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; CRECENTE-CAMPO et al., 2012). Segundo

Barreiros, David e David (2006) quanto maior o número de hidroxilas e quanto menor o seu potencial de oxidação, maior a atividade como agente doador de elétrons e hidrogênio e consequentemente maior a sua atividade antioxidante.

Os teores de antocianinas nos frutos de morango podem variar devido a fatores edafoclimáticos (temperatura, umidade, tempo de iluminação e agentes patógenos), grau de maturação e tipo de cultivar (AABY et al., 2012). Dados disponíveis na literatura relatam que os teores de antocianinas podem variar de 8,5 a 65,9 mg.100 g⁻¹ de fruto fresco (AABY et al., 2012), enquanto Buendia et al. (2010) estudando 15 diferentes cultivares de morango relataram teores variando entre 20,2 e 47,4 mg.100 g⁻¹ de fruto fresco. A principal antocianina encontrada, e responsável pela coloração vermelha do fruto é a pelargonidina 3-glicosídeo, porém grandes quantidades de cianidina 3-glicosídeo também podem ser encontradas (CORDENUNSI et al., 2005).

3.4 Processos de separação por membranas (PSM)

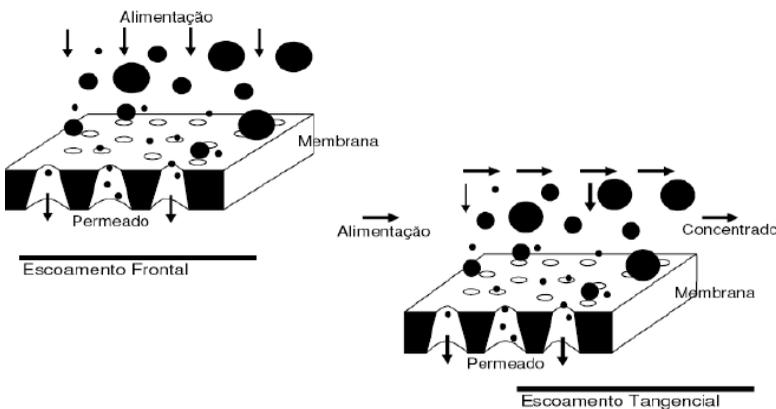
Uma membrana é definida como uma barreira seletiva que controla o transporte de massa através de sua superfície. A corrente alimentada no processo é dividida em duas correntes distintas; a corrente que atravessa a membrana, chamada de filtrado ou permeado, e a que possui os solutos maiores que o tamanho dos poros da membrana e os sólidos em suspensão, chamada de concentrado ou retido (SCOTT, 1995).

Os processos de separação por membranas (PSM) surgiram em adição aos processos tradicionais de separação como a evaporação, centrifugação, absorção, troca iônica, entre outros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Devido às inúmeras vantagens inerentes a este processo, os PSM tem sido um mercado em constante crescimento. Algumas destas vantagens são a alta seletividade, simplicidade de operação e de escalonamento, utilização de baixas temperaturas e preservação dos compostos termolábeis e também menores gastos energéticos (CASSANO; DONATO; DRIOLI, 2007; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 2000; ORDÓNEZ et al., 2005).

Os PSM são divididos em dois métodos distintos sendo estes chamados de filtração convencional (*dead-end filtration*) e a filtração tangencial (*crossflow filtration*). Esses processos são diferenciados pela direção em que a corrente de alimentação escoar, sendo que na filtração

convencional o fluido escoava perpendicularmente à membrana favorecendo o depósito de material particulado na superfície da membrana, necessitando então que o processo seja interrompido para a limpeza ou substituição da membrana com uma maior frequência (JAMES; JING; CHEN, 2003). Na filtração tangencial o fluido escoava paralelamente à membrana e utiliza altas velocidades, permitindo que ocorra o arraste do material particulado que tende a se acumular na superfície (CHERYAN, 1998; JAMES; JING; CHEN, 2003). Ambos os processos estão mostrados na Figura 7.

Figura 7: Filtração convencional (*dead-end filtration*) e filtração tangencial (*crossflow filtration*)



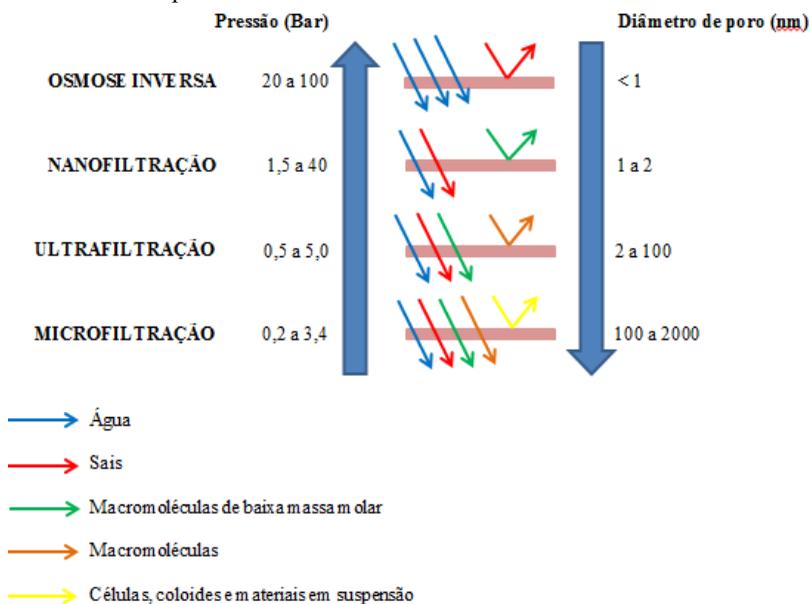
Fonte: Schneider e Tsutiya (2001).

As membranas podem ser classificadas, de acordo com o material de fabricação, em membranas poliméricas e membranas inorgânicas, sendo que as membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e maior facilidade de limpeza, porém apresentam um custo maior que as membranas poliméricas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). As membranas ainda podem ser classificadas quanto à sua morfologia (densas ou porosas) e quanto à sua estrutura (simétricas ou assimétricas) (CHERYAN, 1998; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Uma membrana é considerada como densa quando o transporte dos componentes envolve um processo de dissolução e de difusão através do material da membrana, destacando-se nesse grupo as membranas de osmose inversa. Nos processos com membranas porosas a separação de compostos ocorre por convecção e a sua seletividade está

relacionada ao tamanho do poro e à sua distribuição e ao tamanho das espécies presentes (Figura 8). Dentro deste grupo estão os processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006); estes processos apresentam uma redução no tamanho do poro, sendo que as membranas de microfiltração apresentam poros variando de 100 nm a 2 μm , a ultrafiltração de 2 a 100 nm e a nanofiltração de 1 a 2 nm (KHULBE; FENG; MATSUURA, 2008). Como consequência, torna-se necessário um aumento da pressão transmembrana variando de 0,2 a 3,45 bar para a microfiltração; 0,5 a 5 bar para a ultrafiltração e 1,5 a 40 bar para a nanofiltração (TEIXEIRA, 2001).

Figura 8: Seletividade dos processos de separação por membranas em relação ao seu tamanho de poro



Fonte: Adaptado de Mierzwa et al. (2008).

A microfiltração (MF) é um processo utilizado para a retenção de materiais em suspensão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Sua principal utilização na indústria alimentícia é para a clarificação de sucos. Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos nesta área. Yu e Lencki (2004) avaliaram os fenômenos de *fouling* durante a microfiltração de suco de maçã observando que as principais substâncias

responsáveis pelo fenômeno são as pectinas, proteínas e taninos, sendo que, a utilização de diferentes enzimas pode alterar a composição desta camada de *fouling* e suas ligações. Qin et al. (2015) avaliaram o processamento do suco de kiwi e concluíram que a MF, em determinados tamanhos de poro, se mostrou capaz de promover a clarificação do suco, devido à retenção dos materiais em suspensão, mostrando efeito altamente significativo para os parâmetros de cor e turbidez, além de preservar a qualidade nutricional do suco. Além disso, este processo também tem sido muito utilizado na área ambiental para o tratamento de efluentes e purificação de águas (TEIXEIRA, 2001).

A ultrafiltração (UF) é um processo utilizado para purificar e fracionar soluções (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Na indústria de alimentos vem sendo utilizada para a filtração de suco de pera (ZHAO et al., 2016) e para a concentração de licopeno da polpa de mamão (PAES; DA CUNHA; VIOTTO, 2015).

A nanofiltração (NF) é um processo que está entre o limite máximo da UF e o limite mínimo da osmose inversa (OI). As membranas utilizadas em NF permitem a passagem de espécies iônicas e moléculas de baixa massa molar (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A NF se distingue dos demais processos pois tem a capacidade de rejeição de íons negativos multivalentes, rejeição de até 70% de cloreto de sódio (NaCl) e a rejeição de partículas sem cargas, materiais dissolvidos e íons positivos sendo dependentes do tamanho e do formato dos mesmos. Ou seja, a eficiência de um processo de NF não é somente dependente do tamanho das partículas presentes na solução, mas também das cargas moleculares (SCHÄFER; FANE; WAITE, 2006). Benedetti et al. (2013) avaliaram a concentração de soro de tofu e obtiveram uma concentração de 1,73 vezes o conteúdo de isoflavonas para o concentrado em relação ao extrato aquoso e de 7,55 vezes quando comparado em relação a farinha seca de soja, Brás et al. (2015) avaliaram a recuperação de compostos fenólicos de alcachofra obtendo uma concentração de 1,6 vezes para o teor de ácido clorogênico e 1,8 vezes para o teor de compostos fenólicos totais. Murakami et al. (2011) avaliaram a concentração de compostos fenólicos do extrato de erva-mate, obtendo valores de concentração de aproximadamente 3,37 vezes. Os estudos citados acima mostram a elevada aplicação dos processos de NF para a concentração de compostos bioativos em diferentes produtos vegetais.

Os principais parâmetros utilizados para se caracterizar funcionalmente os processos de separação por membranas são o fluxo permeado e a capacidade seletiva da membrana. O fluxo permeado ($L \cdot h^{-1}$

$^1\text{m}^{-2}$) pode ser definido como a vazão de fluido permeado por unidade de área da membrana (Equação 1) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

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

Onde: V_p é o volume de permeado em um determinado tempo t e A_p é a área de permeação

O fluxo permeado do processo é afetado positivamente pela pressão transmembrana (P_T) quando os efeitos da polarização por concentração são mínimos. Após certo valor de pressão o fluxo permeado torna-se independente e é controlado pelo efeito de transferência de massa. Além disso, o efeito positivo sobre o fluxo permeado também é observado em elevada velocidade tangencial e menor concentração de alimentação (CHERYAN, 1998).

A capacidade seletiva da membrana é determinada pela relação entre a concentração de uma determinada espécie no concentrado (C_c) e no permeado (C_p), sendo este parâmetro então definido como coeficiente de rejeição (R), que representa a fração de um determinado componente que é retido pela membrana (Equação 2) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

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

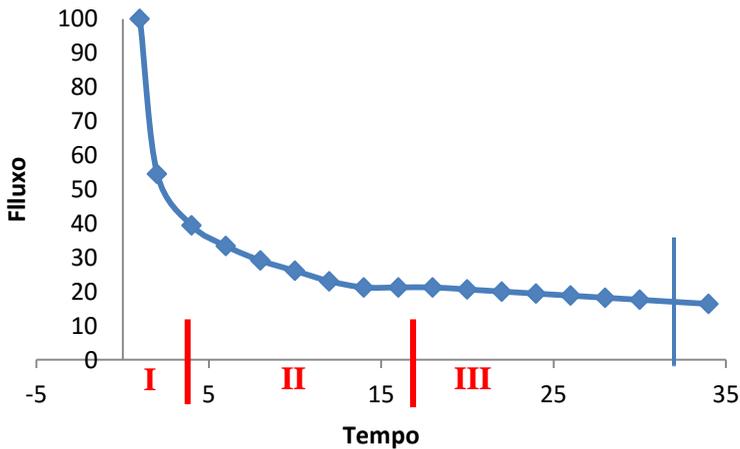
3.5 Fatores que limitam o fluxo de permeado

Uma redução do fluxo permeado ao longo do tempo de processamento pode ser observada durante os processos de separação por membranas (SABLANI et al., 2001). Segundo Mulder (2000) a redução do fluxo permeado é dependente de fatores como o tipo de membrana utilizada e o fluido de alimentação utilizado.

A redução no fluxo permeado é representada por uma curva, como ilustrada na Figura 9. Esta pode ser descrita como sendo composta por três estágios, onde no primeiro estágio tem-se uma rápida redução do fluxo permeado devido à polarização por concentração, sendo que neste estágio a perda do fluxo permeado é reversível. Em um segundo estágio, o fluxo permeado continua decaindo em função do *fouling*

ocasionado pelo bloqueio dos poros e adsorção de componentes na membrana. Este segundo estágio varia conforme o diâmetro do poro da membrana e a perda de fluxo permeado é irreversível. No terceiro estágio o fluxo permeado passa a cair mais lentamente, ou seja, ocorre a consolidação do *fouling* em um estágio quase estacionário, ou também denominado de estágio pseudo-estacionário. (MARSHALL; DAUFIN, 1955; GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

Figura 9: Estágios do declínio do fluxo permeado com o tempo.



Fonte: Adaptado de Marshall e Daufin (1995).

Ao longo do processo, os sólidos presentes na corrente de alimentação são arrastados para a superfície da membrana onde serão total ou parcialmente rejeitados, concentrando-se próximos à superfície da membrana (CHACÓN-VILLALOBOS, 2006; CHERYAN, 1998). A concentração neste ponto será maior do que a observada no seio da solução, provocando um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A este fenômeno dá-se o nome de polarização por concentração, sendo que quanto maior for a polarização, menor será o fluxo permeado.

Segundo Porter (1990) a concentração do soluto na interface da membrana é dependente do tamanho da molécula, da estrutura física da membrana e da compatibilidade química entre o soluto e a membrana. Nos processos de UF e MF, devido aos altos fluxos permeados, este fenômeno é mais acentuado (MULDER, 2000; ZEMAN; ZIDNEY,

1996). A polarização por concentração é um fenômeno reversível e pode ser minimizado através de mudanças no projeto do módulo e nas condições operacionais (MULDER, 2000; ZEMAN; ZIDNEY, 1996).

A camada gel polarizada ocorre quando a concentração de moléculas próxima à superfície da membrana excede o seu limite de solubilidade e precipita sobre a superfície da membrana, ocorrendo então a sua gelificação, gerando mais uma resistência ao fluxo permeado (TOYOMOTO; HIGUCHI, 1992).

Ao longo do processo, outros componentes vão se depositando e se acumulando na superfície e dentro dos poros da membrana. Esse fenômeno é chamado de *fouling* e ocorre por adsorção ou bloqueio físico dos poros, sendo então irreversível em relação às alterações nas condições operacionais pois está relacionado às características da membrana e às interações soluto-soluto e soluto-membrana (CHERYAN, 1998; TOYOMOTO; HIGUCHI, 1992), ou seja, este não pode ser reduzido com mudanças nas condições hidrodinâmicas do sistema, apenas com processos de retrolavagem ou limpezas químicas (MULDER, 2000; ZEMAN; ZIDNEY, 1996).

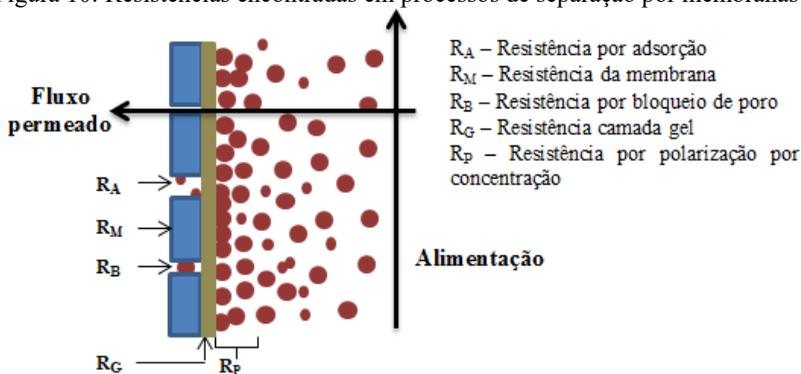
Outro fator importante que deve ser considerado durante os processos de separação por membrana é a pressão osmótica do sistema. Esta é proporcional a concentração da solução e depende das espécies iônicas presentes e da temperatura da solução. A equação de Van't Hoff (Equação 3) pode ser utilizada para o cálculo da pressão osmótica quando utiliza-se uma solução diluída (KRAEMER, 2009).

$$\pi = vcRT \quad (3)$$

Onde: π é a pressão osmótica, v é o número de íons formados na solução, c é a concentração molar do soluto, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura.

Além disso, temos a resistência oferecida pela membrana. Esta é determinada pela espessura total da membrana que varia dentro de uma faixa de 10 a 200 μm . Quanto menor for a espessura da membrana menor será a sua resistência e maior será a taxa de permeação (MULDER, 2000). Na Figura 10 estão mostradas as diferentes resistências encontradas nos processos de separação por membrana.

Figura 10: Resistências encontradas em processos de separação por membranas



Fonte: Adaptado de Mulder (2000)

O entupimento dos poros ocorre por três mecanismos diferentes, bloqueio completo de poros, bloqueio parcial de poros e bloqueio interno dos poros. O bloqueio completo dos poros ocorre quando as partículas são maiores do que o tamanho dos poros da membrana e se depositam sobre ela, obstruindo o poro completamente. O bloqueio parcial ocorre quando partículas sólidas ou macromoléculas selam o poro e o bloqueio interno ocorre quando as espécies entram no poro e são adsorvidas, reduzindo o volume destes (BARROS, 2002).

3.6 Modelos matemáticos aplicados aos PSM

Como já comentado, um dos principais problemas nos processos de separação por membranas é a redução do fluxo permeado para valores muito abaixo dos valores teóricos previstos (FIELD et al., 1995). Neste contexto os PSM dependem de modelos preditivos que estejam relacionados com os parâmetros do sistema e com as variáveis obtidas (KOLTUNIEWICZ; NOWORYTA, 1995).

A formulação de modelos matemáticos capazes de descrever os processos de separação por membranas deve avaliar e contabilizar inúmeros fatores (GARBA et al., 2003). O modelo utilizado deve ter um bom embasamento sobre o fenômeno físico e deve ser relacionado a variáveis operacionalmente acessíveis utilizando o menor número possível de considerações (SCHÄFER; FANE; WAITE, 2006).

Segundo Straatsma et al. (2002) os modelos utilizados devem ser capazes de prever o fluxo permeado e a concentração de todos os

componentes, determinar as características da membrana e estimar o comportamento do processo de maneira eficiente.

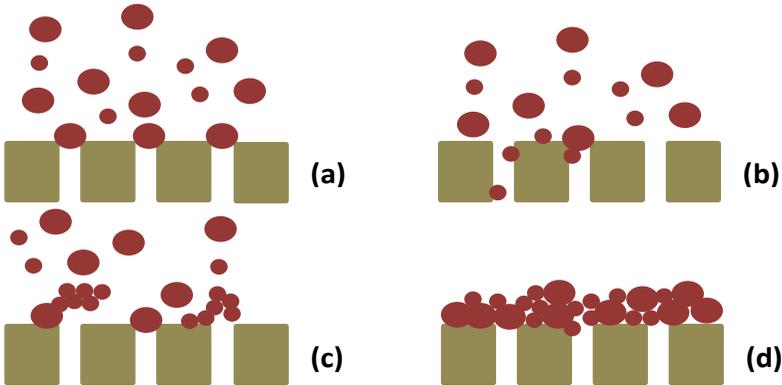
Como a principal variável crítica do processo é o fluxo permeado, este é o mais utilizado para avaliar o desempenho do sistema (KOLTUNIEWICZ; NOWORYTA, 1995). Diversos trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de se desenvolver modelos matemáticos para descrever o comportamento do declínio do fluxo permeado ao longo do tempo (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010). Constenla e Lozano (1997) desenvolveram um modelo semi-empírico, descrito na Equação 4, que teve um bom ajuste aos dados obtidos com suco de maçã, sendo que o mesmo modelo também obteve bom ajuste para suco de abacaxi (BARROS; MENDES; PERES, 2004), tamarindo (WATANABE; USHIKUBO; VIOTTO, 2006), caju (BARATO, 2008) e caldo de cana (REZZADORI et al., 2014).

$$J = J_f + (J_i - J_f)e^{-\lambda.t} \quad (4)$$

Onde: J_f é o fluxo permeado final e J_i é o fluxo permeado inicial, t é o tempo e λ é uma constante associada ao declínio de fluxo permeado, sendo que maiores valores desta constante estão relacionadas a um declínio mais acentuado de fluxo permeado.

Além disso, modelos que descrevam o mecanismo de *fouling* que ocorre durante a filtração, englobando mecanismos como o bloqueio de poro e a formação de torta de filtração vem sendo desenvolvidos ao longo dos anos. Estes modelos consideram quatro diferentes bloqueios de poro (Figura 11) e implicam em uma dependência entre o comportamento apresentado durante a filtração e a diferença entre o tamanho da partícula e o tamanho de poro (IRITANI, 2013).

Figura 11: Esquema representativo do mecanismo de bloqueio de poro completo (a), bloqueio de poro padrão (b), bloqueio de poro intermediário (c) e formação de torta de filtração (d)



Fonte: Adaptado de Salahi, Abbasi e Mohammadi (2010).

O bloqueio de poro padrão é um fenômeno que ocorre quando o tamanho das partículas é menor que o tamanho do poro da membrana, sendo que então um bloqueio interno do poro é observado devido aos fenômenos de adsorção das partículas. O bloqueio completo dos poros ocorre quando o tamanho das partículas é muito maior que o tamanho do poro. Estas partículas não entram nos poros da membrana e não permeiam pela mesma. O bloqueio de poro intermediário ocorre quando o tamanho do poro e da partícula são semelhantes, ocasionando um bloqueio na superfície da membrana em contato com a alimentação. Assim, como no bloqueio completo dos poros, a formação de torta de filtração também ocorre quando as partículas são muito maiores que os poros da membrana, se depositando então em sua superfície (SALAHÍ; ABBASI; MOHAMMADI, 2010).

Na Tabela 2 estão descritas as equações usadas para predizerem o bloqueio completo do poro, bloqueio de poro padrão, bloqueio de poro intermediário e torta de filtração (SALAHÍ; ABBASI; MOHAMMADI, 2010).

Tabela 2: Equações para bloqueio de poro a pressão constante

Modelo	Mecanismo de bloqueio
$Ln(J) = Ln(J_0) - K_b t$	Bloqueio completo de poro
$\frac{1}{J^{1/2}} = \frac{1}{J_0^{1/2}} + K_s t$	Bloqueio de poro padrão
$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_i A t$	Bloqueio de poro intermediário
$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_c t$	Torta de filtração

Fonte: Adaptado de Salahi, Abbasi e Mohammadi (2012)

Onde: J é o fluxo permeado de filtração, J_0 é o fluxo permeado inicial, A é a área da membrana, t é o tempo de filtração e K_b , K_s , K_i e K_c são as constantes de cada modelo.

A constante K é um coeficiente fenomenológico dependente do *fouling* e baseado no tipo de mecanismo utilizado. Os valores de K são dependentes da resistência da torta e sua concentração, da área da superfície bloqueada e do volume de partículas retidas por volume permeado. Este parâmetro tem seu valor alterado principalmente pelo incremento da pressão utilizada (CASSANO; DONATO; DRIOLI, 2007; RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012).

3.7 Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante de diferentes compostos pode apresentar comportamento distinto quando presente em meios aquosos ou lipofílicos, sendo que, fatores como o tipo de solvente e a polaridade do mesmo podem alterar significativamente os valores de atividade antioxidante encontrados (PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2006).

Além disso, os valores de pH do meio têm um importante efeito na determinação da atividade antioxidante, já que, quando em condições ácidas, é possível que ocorra uma protonação dos compostos antioxidantes presentes o que acaba reduzindo a atividade antioxidante. Efeito contrário pode ser observado quando em meio básico, onde ocorre a dissociação dos prótons presentes nos compostos fenólicos, aumentando então a atividade antioxidante (HUANG; OU; PRIOR, 2005).

Baseado nos fatores citados acima e também devido ao grande interesse na quantificação da atividade antioxidante de compostos puros ou de misturas, diversas metodologias *in vitro* têm sido desenvolvidas. Estas variam entre si pelo grau de complexidade, sensibilidade, e os mecanismos e espécies reativas envolvidas (HUANG; OU; PRIOR, 2005). São então divididas em dois grupos, sendo os que são baseados nas reações de transferência de elétrons (TE) ou nas reações de transferência de átomos de hidrogênio (TAH) (HUANG; OU; PRIOR, 2005). Na Tabela 3 estão apresentados os principais métodos e os princípios envolvidos na determinação da atividade antioxidante.

Tabela 3: Principais métodos *in vitro* para a determinação da atividade antioxidante e seus princípios de ação.

Método	Princípio
Ácido 2,2'-azino-bis(3- etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS)	Transferência de elétrons
2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH)	Transferência de elétrons
Método de Redução do Ferro (FRAP)	Transferência de elétrons
Capacidade de absorção dos radicais oxigenados (ORAC)	Transferência de átomos de hidrogênio
Potencial <i>antioxidante</i> reativo total (TRAP)	Transferência de átomos de hidrogênio
B-caroteno/ácido linoleico	Transferência de átomos de hidrogênio
Inibição da oxidação do LDL	Transferência de átomos de hidrogênio

Fonte: Huang, Ou e Prior (2005)

Os métodos citados acima que envolvem reações de transferência de elétrons estão baseados na quantificação do consumo de radicais livres quando um agente oxidante é adicionado à solução e é utilizado como indicador da reação final, ou seja, o agente antioxidante, ao ser reduzido através de reações de oxi-redução, sofre mudanças em sua coloração. A mudança da intensidade de cor é proporcional à atividade antioxidante (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005; ROGINSKY; LISSI, 2005).

O método de determinação por DPPH é um dos poucos que utiliza um radical estável, porém a determinação da atividade antioxidante também é altamente influenciada pelo solvente e pelo pH do meio reacional (HUANG; OU; PRIOR, 2005; MAGALHÃES et al., 2008). O DPPH é um método de sequestro de radicais livres, onde é observado uma descoloração dos radicais DPPH[•] de cor violeta na presença de agentes antioxidantes (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995). Este método tem sido muito utilizado na determinação de atividade antioxidante de vitaminas e extratos vegetais, sendo que apresenta como principais vantagens a sua simplicidade e a utilização de temperatura ambiente (ROGINSKY; LISSI, 2005).

A metodologia utilizando ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS) é baseada na inibição do radical ABTS^{•+} pela adição de uma amostra contendo antioxidantes. Esta metodologia se baseia no comportamento espectral do ABTS, que absorve luz na região do visível apenas em sua forma radicalar. Um comprimento de onda de 734 nm é o recomendado para que a influência de compostos interferentes seja reduzida (MAGALHÃES et al., 2008).

Quando a metodologia utilizada é baseada na transferência de átomos de hidrogênio utiliza-se um gerador sintético de radicais livres, um agente oxidante que será utilizado como marcador e um antioxidante doador de átomos de hidrogênio (HUANG; OU; PRIOR, 2005). Estas metodologias são baseadas na reação competitiva entre o antioxidante e o substrato para a formação do radical, sendo que a reação pode ser acompanhada através de ultravioleta ou por fluorescência (BECKER; NISSEN; SKIBSTED, 2004; HUANG; OU; PRIOR, 2005).

Dentre todos os métodos citados a cima, não há nenhum que consiga mostrar satisfatoriamente a atividade antioxidante total de uma amostra, já que diversos mecanismos como o sequestro de radicais, a habilidade redutora e a complexação de íons metálicos estão envolvidos na reação (OU et al., 2002). Além disso, diferentes métodos podem produzir resultados muito diferentes ou até mesmo contraditórios sendo que se torna difícil a comparação entre eles, sendo assim, a determinação de mais de um método para determinação da atividade antioxidante é recomendada (CAPOCASA et al., 2009).

3.8 Reologia

A origem da palavra reologia vem de *rheo* (fluxo) e *logos* (ciência) e é definida como a ciência que estuda a resposta de um

material mediante a aplicação de uma tensão (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

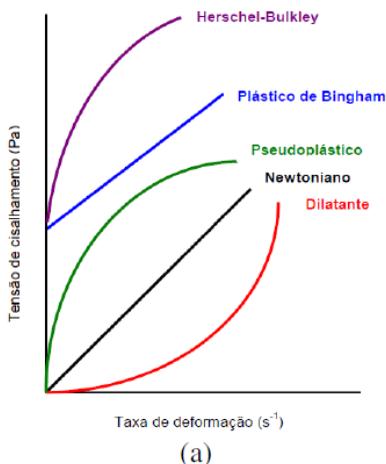
Os alimentos, por possuírem uma estrutura complexa e uma composição variável, apresentam comportamento reológico variado. O conhecimento das propriedades reológicas de alimentos é de grande importância já que estas propriedades possuem várias aplicações nos processos de controle de qualidade e nos projetos de bombas, tubulações, trocadores de calor e tanques de mistura (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005; TORALLES; VENDRUSCULO; VENDRUSCULO, 2006).

Um dos principais parâmetros reológicos a ser definido é a viscosidade. Esta mede a resistência do fluido ao escoamento quando uma taxa de deformação é aplicada (BHATTACHARYA, 1997). O termo viscosidade (μ) é geralmente reservado para fluidos newtonianos que são aqueles que apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Os fluidos não newtonianos não possuem um valor único de viscosidade, sendo que esta varia com a taxa de cisalhamento (OLIVEIRA; ROSSI; BARROS, 2012). Neste caso, a viscosidade à uma determinada taxa de deformação é denominada “viscosidade aparente” (μ_a), que é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e está representada na Equação 5 (BHATTACHARYA, 1997).

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

Os fluidos não newtonianos podem ser classificados em dois grupos, independentes e dependentes do tempo (EGAWA, 2007). Dentro do grupo dos independentes do tempo tem-se uma subdivisão em fluidos dilatantes, pseudoplásticos e plásticos de Bingham e o comportamento da curva de fluxo destes subgrupos pode ser verificado na Figura 12 (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000).

Figura 12: Curva de fluxo de fluidos independentes do tempo



Fonte: Sharma, Mulvaney e Rizvi (2000).

O comportamento observado para fluidos dilatantes é um aumento da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento, tem-se um rompimento das estruturas e a quantidade de líquido presente no meio já não é mais suficiente para promover a lubrificação, conseqüentemente, tem-se um aumento no atrito. Este comportamento somente é verificado em fluidos com partículas muito compactadas e com pequenos espaços intersticiais de líquido ou fluidos com um alto nível de sólidos defloculados como, por exemplo, suspensões de goma de amido e mel de abelha (HOLDSWORTH, 1971).

Os fluidos de comportamento pseudoplástico são os que apresentam redução na viscosidade aparente com um aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, a curva plotada utilizando a taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento terá a forma uma linha convexa (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000). Esta redução na viscosidade aparente, segundo Holdsworth (1971) é explicado pela modificação da estrutura das moléculas de cadeia longa, deixando-as alinhadas a corrente e diminuindo a resistência ao escoamento, ou seja, quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação. Nesta classe, teremos como principais representantes as polpas e sucos concentrados de frutas (HOLDSWORTH, 1971).

O fluido plástico de Bingham requer uma tensão inicial para começar o escoamento, ou seja, sua estrutura interna é capaz de impedir o escoamento caso os valores de tensão de cisalhamento estejam abaixo de um valor limite (τ_0). Quando a tensão de cisalhamento ultrapassa esse valor limite a estrutura interna do fluido colapsa permitindo então o escoamento do mesmo (SKELLAND, 1967).

Baseado nestes parâmetros buscam-se modelos que descrevam o comportamento destes fluidos, onde o modelo newtoniano é o modelo reológico mais simples e está representado pela Equação 6.

$$\tau = \mu * \gamma \quad (6)$$

Entretanto, a maioria dos alimentos não apresenta esse tipo de comportamento e requerem modelos mais completos para a sua caracterização (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Segundo Oliveira, Rossi e Barros (2012) os modelos mais utilizados para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos são os modelos de Ostwald de Waale, modelo de Bingham e modelo de Herschell-Buckley os quais estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Modelos matemáticos utilizados para o estudo do comportamento reológico de fluidos não newtonianos.

Modelo	Equação
Ostwald de Waale (Lei da Potência)	$\tau = K\gamma^n$
Bingham	$\tau = \tau_0 + K_B\gamma$
Herschell-Buckley	$\tau = \tau_0 + K_h\gamma^{n_h}$

Fonte: Oliveira, Rossi e Barros (2012).

Onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa)

K é o índice de consistência para a Lei da Potência (Pa.sⁿ)

γ é a taxa de deformação (s⁻¹)

n é o índice de comportamento de fluido para a Lei da Potência

τ_0 é a tensão residual (Pa)

K_B é o índice de consistência para o modelo de Bingham (Pa.sⁿ)

K_h é o índice de consistência para o modelo de Herschell-Buckley (Pa.sⁿ)

n_h é o índice de comportamento de fluido para o modelo de Herschell-Buckley

Segundo Toneli, Murr e Park (2005) o índice de comportamento (n) para os fluidos newtonianos apresentam valor igual à um (1), enquanto os fluidos não newtonianos apresentam valores diferentes de 1. Os fluidos pseudoplásticos irão apresentar n menor que 1 enquanto que, para os fluidos dilatantes o n será maior que 1.

Oliveira, Rossi e Barros (2012) estudaram o comportamento reológico de polpa de morango e verificaram que a elevação das taxas de deformação ocasionou uma redução na inclinação das curvas de escoamento, evidenciando então, a diminuição da viscosidade aparente. Sabe-se que a polpa de morango é rica em partículas insolúveis e materiais suspensos como, por exemplo, substâncias pécicas, polissacarídeos, proteínas e taninos que causam um desvio do comportamento newtoniano e resultam no comportamento pseudoplástico visualizado.

Em um estudo reológico realizado com polpas de goiaba, framboesa, abacaxi, damasco, maçã, manga, tamarindo e groselha-preta constatou-se que todas essas polpas apresentaram comportamento pseudoplástico (KROKIDA; MAROULIS; SARAVACOS, 2001).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matérias primas e reagentes

Os morangos (*Fragaria X ananassa* Duch variedade Oso Grande) foram adquiridos em comércio local, em Florianópolis, Santa Catarina. Os reagentes *Folin-Ciocalteu*, o radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH), 6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-ácido carboxílico (Trolox) e 2,2'-azino-bis(ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico (ABTS) foram adquiridos da Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, USA). Todos os demais reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.).

4.2 Preparação do suco de morango

Os morangos (*Fragaria X ananassa* Duch) foram higienizados em água corrente e, na sequência, procedeu-se à retirada do cálice e das sépalas. Os morangos foram, então, processados em centrífuga de alimentos (*juicer* Walita 700 W modelo RI1855) para extração do suco. O produto obtido neste processo será denominado de suco *in natura* no decorrer do trabalho.

4.3 Determinação das melhores condições experimentais

Para a determinação das melhores condições experimentais do processo de nanofiltração, avaliou-se o fluxo permeado com as variações de temperatura e pressão. O processo de nanofiltração foi avaliado com dois sucos iniciais distintos, sendo eles o suco de morango *in natura* e suco previamente microfiltrado.

O processo de MF foi utilizado como um pré-tratamento para a retirada do material em suspensão e clarificação do suco, buscando maiores valores de fluxo permeado durante a NF devido, possivelmente, a menores valores de *fouling*. Para a MF foi utilizada uma membrana orgânica de poliamida em configuração de fibra oca (PAM Membranas Seletivas, Rio de Janeiro, RJ, Brazil) com um diâmetro de poro médio de 0,4 μm e uma área filtrante de 0,7 m^2 . Foram utilizadas condições fixas 20 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ e pressão de 3 bar.

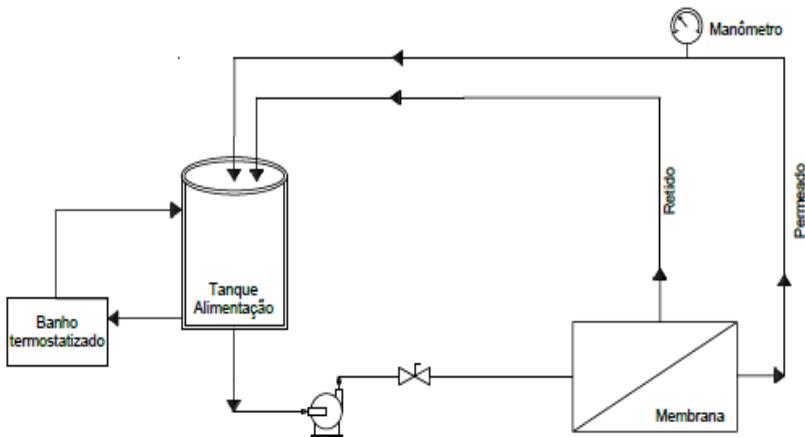
Para a NF utilizou-se uma membrana polimérica na configuração espiral de polivinilideno (PVDF) com massa molar de

corrente variando entre 150 e 300 g mol⁻¹ e área de filtração de 1,2 m² (GE Osmonics®, Philadelphia, USA).

A melhor condição de filtração foi definida somente para o processo de nanofiltração. Para isso, diferentes pressões (3, 4, 5, 6 e 7 bar) e três temperaturas (20, 30 e 40 °C) foram utilizadas. Embora o processo de nanofiltração utilize valores de pressão variando até 40 bar, o emprego de maiores pressões não foi possível devido a limitações do equipamento utilizado. Aproximadamente, 4 litros de suco *in natura* ou microfiltrado foram alimentados em módulo piloto de filtração tangencial (Figura 13) com recirculação de retido e permeado (sistema fechado) de maneira a se manter a concentração do retido semelhante à concentração inicial.

Na melhor condição encontrada nesta etapa, ou seja, onde os fluxos permeados alcançarem maiores valores, a concentração do suco foi realizada.

Figura 13: Esquema de funcionamento da unidade piloto de filtração tangencial utilizada para a determinação das melhores condições experimentais.



4.4 Concentração do suco de morango por membranas

O suco de morango *in natura* ou microfiltrado, com um volume aproximado de 4 litros, foi utilizado para a etapa de concentração utilizando a nanofiltração. As membranas utilizadas para a

microfiltração e para a nanofiltração possuem as mesmas características das utilizadas para o processo descrito no Item 4.3.

Nesta segunda etapa do processo, utilizou-se o mesmo módulo de filtração experimental demonstrado na Figura 13, porém nesta etapa o permeado não foi recirculado para a alimentação (sistema aberto). Para cada suco testado foram coletadas amostras da alimentação, retido final (concentrado) e permeado final. Determinações de cor, pH, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante pelos métodos de DPPH e ABTS e antocianinas totais foram realizadas para a caracterização das mesmas.

4.5 Determinação das melhores condições de filtração de suco de morango tratado enzimaticamente

O suco de morango é rico em substâncias pécicas que aumentam a viscosidade do mesmo e conseqüentemente geram menores fluxos permeado. O uso de enzimas pecnolíticas se mostra uma alternativa para a redução da viscosidade do suco, aumentando então o fluxo permeado.

Suco de morango *in natura* foi submetido a tratamento enzimático em condição determinada em experimentos prévios. Utilizou-se enzima pecnolítica (Novozym 33095, Novozymes) em temperatura de 20 ± 2 °C, concentração de 50 mg.L^{-1} e um tempo de reação de 20 minutos.

O suco tratado enzimaticamente foi então utilizado para a determinação das melhores condições experimentais. A membrana de nanofiltração utilizada foi citada no Item 4.3. Utilizou-se filtração sistema fechado, ou seja, com reciclo de retido e permeado. Para a determinação da melhor condição experimental os valores de fluxo permeado foram avaliados.

4.6 Determinação do fluxo permeado

Os valores de fluxo permeado ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) foram calculados através da Equação 7, sendo que o volume de permeado foi coletado em intervalos de 5 minutos.

$$J = \frac{V_p}{A*t} \quad (7)$$

Onde: V_p é o volume de permeado coletado em um tempo t e A é a área de permeação.

A viabilidade do processo de nanofiltração foi avaliada de acordo com o teor de fenólicos totais, atividade antioxidante e antocianinas totais presentes no concentrado e no permeado. A eficiência do processo foi analisada através da porcentagem de retenção destes compostos, a qual mostra a capacidade da membrana de reter os compostos de interesse. Essa porcentagem de retenção foi calculada de acordo com a Equação 8.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_C}\right) * 100 \quad (8)$$

Onde o C_P é a concentração do composto de interesse no permeado e o C_C equivale a concentração do composto de interesse no concentrado.

4.7 Determinação das resistências ao escoamento através da membrana

Sabe-se que o fluxo permeado pode ser relacionado com o coeficiente de permeabilidade da membrana (P_M), à pressão transmembrana (P_T) e à viscosidade do fluido (μ) (CHERYAN, 1998). Esta relação está mostrada na Equação 9.

$$J = \frac{P_M \cdot P_T}{\mu} \quad (9)$$

Ao considerarmos a permeabilidade da membrana como sendo o inverso da resistência da membrana (R_M) e utilizando água pura como alimentação, tem-se a Equação 10.

$$J = \frac{P_T}{\mu_w \cdot R_M} \quad (10)$$

Porém, outros mecanismos de resistência surgem quando uma solução multicomponentes é processada e a resistência da membrana é então substituída por uma resistência total (R_T) como mostrado na Equação 11, onde todas as resistências presentes no sistema são consideradas em um somatório (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$J = \frac{P_T}{\mu \cdot R_T} \quad (11)$$

onde:

$$R_T = R_M + R_F + R_P$$

A resistência total (R_T), mostrada na Equação 12, foi calculada utilizando o valor de fluxo permeado final (J_f), o valor da viscosidade do permeado (μ_p) e a pressão transmembrana (P_T) utilizada no experimento.

$$R_T = \frac{P_T}{\mu_p \cdot J_f} \quad (12)$$

A resistência da membrana (R_M) foi calculada pela Equação 13, utilizando a viscosidade (μ_w) e o valor de fluxo permeado (J_w) antes de se iniciar o experimento, utilizando água como alimentação.

$$R_M = \frac{P_T}{\mu_w \cdot J_w} \quad (13)$$

Após o processamento e limpeza física a resistência devido ao *fouling* (R_F) foi calculada pela Equação 14 utilizando os valores de viscosidade da água (μ_w) e o valor de fluxo de permeado após a limpeza (J_{wf}).

$$R_F = \left(\frac{P_T}{\mu_w \cdot J_{wf}} \right) - R_M \quad (14)$$

Como a resistência total é a soma de todas as resistências, temos então a Equação 15 onde a resistência causada pela polarização da concentração e pela camada gel polarizada é obtida (R_P).

$$R_P = R_T - R_M - R_F \quad (15)$$

Os valores de fluxo permeado com água antes do processamento, após a filtração do suco e após a limpeza física foram coletados nas pressões variando de 1 a 7 bar para a membrana de nanofiltração e de 1 a 5 bar na membrana de microfiltração. A limpeza física foi realizada com a circulação de água em uma temperatura de 45 °C durante 40 minutos. A limpeza química foi realizada com NaOH 0,1% a 45 °C e pressão de 1 bar, durante 30 minutos. Após a membrana foi limpa com água filtrada até pH neutro.

4.8 Modelos matemáticos para os processos de separação por membranas

Os dados obtidos de fluxo permeado foram ajustados ao modelo de Constenla e Lozano (1997) (Equação 16) e aos modelos de bloqueio de poro sugeridos por Salahi, Abbasi e Mohammadi (2010) que englobam o bloqueio de poro completo (Equação 17), bloqueio de poro padrão (Equação 18), bloqueio de poro intermediário (Equação 19) e o bloqueio por torta de filtração (Equação 20). O programa computacional Matlab 2012 foi utilizado para a regressão dos dados.

$$J = J_f + (J_i - J_f)e^{-\lambda.t} \quad (16)$$

$$\ln(J) = \ln(J_0) - K_b t \quad (17)$$

$$\frac{1}{J^{1/2}} = \frac{1}{J_0^{1/2}} + K_s t \quad (18)$$

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_i A t \quad (19)$$

$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_c t \quad (20)$$

4.9 Degradação dos compostos fenólicos durante o processamento

Para a determinação da degradação dos compostos fenólicos durante o processamento, utilizou-se membrana de microfiltração e de nanofiltração com características citadas no Tópico 4.1.

No processo de microfiltração utilizou-se como condições fixas 20 ± 2 °C e 3 bar, e para o processo de nanofiltração 20 ± 2 °C e 6 bar. Ambos os processos utilizados foram em sistema aberto.

A degradação dos compostos fenólicos foi avaliada com a coleta de amostras de permeado e retido ao longo do processamento de microfiltração seguido de nanofiltração. As amostras foram coletadas a cada 10 minutos e avaliadas quanto ao teor de compostos fenólicos totais descrito no Item 4.10.3

4.10 Análises físico-químicas

4.10.1 pH

A leitura dos valores de pH foram realizadas em potenciômetro (QUIMISQ 400A). Todas as leituras foram realizadas em duplicata.

4.10.2 Cor

A determinação de cor foi realizada em colorímetro espectrómetro (Tóqui, Japão) e avaliados os padrões de luminosidade (L^*), intensidade da cor vermelha (a^*) e intensidade da cor amarela (b^*). Através destes padrões a variação total de cor (ΔE^*) foi calculada em relação a um padrão (Equação 21).

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (21)$$

4.10.3 Compostos fenólicos totais

A determinação dos compostos fenólicos totais foi realizada pelo método de Folin-Ciocalteu sugerido por Singleton e Rossi (1965) que consiste na reação de 10 μL de amostra, com 1,5 mL de carbonato de sódio 20%, 0,5 mL do reagente de cor Folin-Ciocalteu e o volume completado para 10 mL de água destilada. A solução foi deixada em repouso durante 2 horas, em ambiente escuro, e as absorbâncias lidas a 765 nm em espectrofotômetro (UV-Vis mini-1241). Água destilada foi utilizada como branco. O mesmo procedimento foi realizado para a construção de curva padrão de ácido gálico com concentrações variando de 200 a 800 mg mL^{-1} . Os resultados foram expressos em mgGAE mL^{-1} levando-se em consideração a diluição da amostra. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.10.4 Atividade antioxidante por DPPH

A determinação da atividade antioxidante pelo método de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) foi realizada segundo metodologia sugerida por Rufino et al. (2007b) que consiste na reação de 0,1 mL de amostra com 3,9 mL do radical metanólico de DPPH 0,06 mM durante 30 minutos. As leituras das absorbâncias foram realizadas a 515 nm em espectrofotômetro UV-Vis mini-1241. Álcool metílico foi utilizado

como branco. Curva padrão de Trolox (6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-ácido carboxílico) foi construída seguindo a mesma metodologia descrita acima e os resultados foram então expressos em mg equivalentes de Trolox.mL⁻¹ (mgTEAC.mL⁻¹). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.10.5 Atividade antioxidante por ABTS

A atividade antioxidante utilizando o reagente de cor ABTS (2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) foi realizada segundo metodologia sugerida por Rufino et al. (2007a) consiste na reação, durante 6 minutos, de 30 µL de amostra com o radical ABTS⁺, sendo este formado pela reação de uma solução ABTS 7 mM com persulfato de potássio 140 mM. As absorbâncias a 734 nm foram lidas em espectrofotômetro UV-Vis mini-1241. Álcool etílico foi utilizado como branco. Seguindo o procedimento descrito acima, uma curva padrão de Trolox (6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-ácido carboxílico) foi construída e os resultados foram então expressos em mg equivalentes de Trolox.mL⁻¹ (mgTEAC.mL⁻¹). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.10.6 Antocianinas totais

As análises de determinação de antocianinas totais foram realizadas no laboratório de Farmacognosia do curso de Farmácia da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizada para quantificação e identificação das antocianinas presentes nas amostras. Utilizou-se um cromatógrafo (PerkinElmer® série 200), equipado com detector de UV por arranjo de diodos e coluna Brownlee Choice C18 (150 x 4,6 mm i.d.; 5 µm) sob fluxo constante de 1 mL.min⁻¹. Metanol e solução aquosa de ácido fórmico 3% foram utilizados como fase móvel. As análises ocorreram numa temperatura de 21 ± 2 °C, com um volume de injeção de 20 µL e os cromatogramas monitorados na faixa de 520 nm. A identificação das antocianinas foi realizada através da comparação dos tempos de retenção com as substâncias de referência disponíveis. As substâncias de referência utilizadas foram pelargonidina-3-O-glicosídeo e cianidina-3-O-glicosídeo. Os resultados foram expressos em mg equivalentes de Pelargonidina-3-O-glicosídeo.100mL⁻¹ (mg.100mL⁻¹).

4.10.7 Reologia

As medidas reológicas das amostras foram realizadas no núcleo de pesquisas em materiais cerâmicos e compósitos (CERMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) utilizando viscosímetro de cilindros concêntricos (modelo VT 550, Thermo Haake Karlsruhe, Alemanha). Os dados foram obtidos a 25 °C e com uma variação da taxa de deformação de 0 a 2000 s⁻¹ (curva crescente) e de 2000 a 0 s⁻¹ (curva decrescente), utilizando-se um tempo de 3 minutos para cada curva.

Os modelos da Lei da Potência e de Newton descritos no Item 3.8 foram utilizados para calcular o comportamento de escoamento dos fluidos.

4.11 Análise dos resultados

Os resultados foram avaliados em software STATISTICA versão 7.0 sendo avaliados os valores médios, desvio padrão, análise de variância e teste de Tukey (5% de significância).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação dos parâmetros experimentais para o processo de nanofiltração

Ao longo do trabalho, dois processos foram avaliados quanto à sua eficiência para a concentração do suco de morango. Ambos os processos utilizaram a nanofiltração (NF) como etapa principal, porém diferiram entre si quanto à alimentação utilizada no sistema. No primeiro processo, avaliou-se a NF do suco *in natura* e este foi denominado como NF SN. No segundo processo avaliado, utilizou-se como alimentação o suco de morango microfiltrado, sendo denominado de NF MF.

A determinação das melhores condições de operação é de fundamental importância nos processos de separação por membranas (PSM). A aplicação dos processos de concentração é diretamente relacionada com as condições de processo utilizadas, sendo as principais: as propriedades da membrana, as interações membrana-soluto, a temperatura e pressão transmembrana (PT) de operação. O controle destes parâmetros pode amenizar fatores como a polarização por concentração e o *fouling* o que reduz o declínio do fluxo permeado (PILIPOVIK; RIVEROL, 2005).

Para a determinação dos parâmetros experimentais para o processo de NF, o permeado e o retido foram ambos recirculados para o tanque de alimentação, de maneira que a concentração inicial não fosse alterada (sistema fechado). Na Figura 14 e Figura 15 estão apresentadas as curvas de fluxo permeado em função da variação da temperatura e pressão para o suco *in natura* e para o suco microfiltrado no processo de NF.

Figura 14: Curvas de fluxo permeado (J) em função da pressão (P) e temperatura para os experimentos de NF de suco *in natura* (NF SN) em sistema fechado.

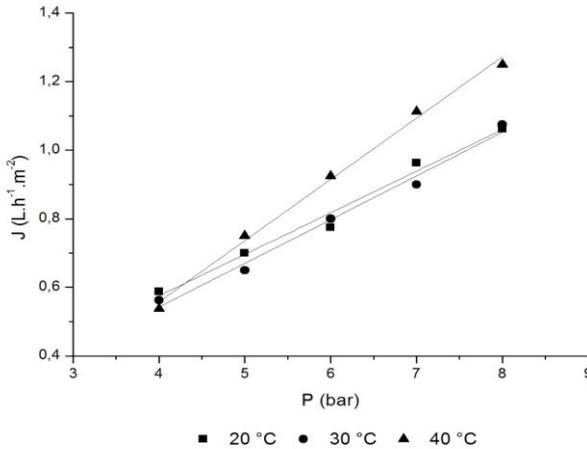
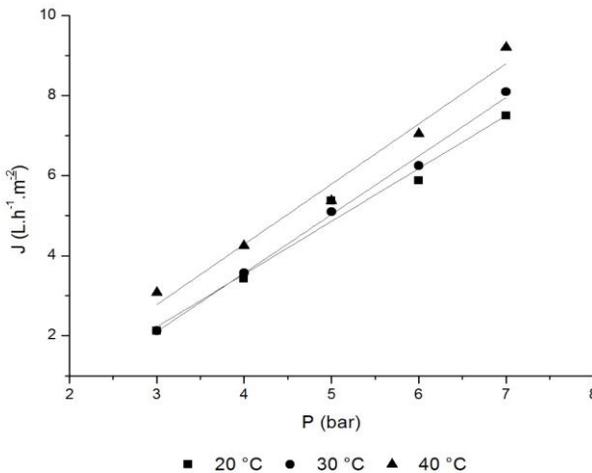


Figura 15: Curvas de fluxo permeado (J) em função da pressão (P) e temperatura para os experimentos de NF do suco microfiltrado (NF MF) em sistema fechado.



O fluxo permeado apresentou um incremento com a elevação da temperatura e da pressão. O menor valor obtido para o processo de NF SN foi de $0,54 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para uma condição de 4 bar e $40 \text{ }^\circ\text{C}$, o maior

valor fluxo permeado encontrado foi de $1,25 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ nesta mesma temperatura, porém com uma pressão de 8 bar. Ou seja, obteve-se um aumento de aproximadamente 2,31 vezes nos valores de fluxo permeado. Para o processo de NF MF o menor valor de fluxo permeado foi de $2 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e 3 bar e o maior fluxo permeado foi de $8,8 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ na temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 7 bar, onde se observa um aumento nos valores de fluxo permeado de aproximadamente 4,4 vezes. Além disso, os valores de fluxo permeado para o processo de NF MF foram superiores aos valores de NF SN.

Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006) quando se utiliza um solvente puro e que seja inerte em relação à membrana, obtém-se uma relação linear entre o fluxo permeado e a pressão. A relação de linearidade entre o fluxo permeado e a pressão é controlada por dois principais fatores, sendo eles a concentração de sólidos na alimentação e a temperatura (CHERYAN, 1998).

Segundo Scott (1995) os principais parâmetros que afetam o fluxo permeado são a pressão, temperatura, viscosidade do fluido de alimentação e a velocidade tangencial. Sabe-se que a viscosidade é inversamente proporcional à temperatura: quanto maior a temperatura menor será a viscosidade, resultando então em maiores fluxos permeados. Nos resultados apresentados anteriormente apesar da utilização de maiores temperaturas os valores de fluxo permeado foram relativamente próximos, o que não justificaria a utilização de temperaturas elevadas, uma vez que poderia acarretar custos maiores para o processo, além de causar degradação nos compostos termolábeis. A manutenção dos valores de fluxo permeado relativamente próximos, mesmo com a elevação da temperatura, pode ser explicado pelas resistências que ocorrem ao longo do processo e que têm um forte efeito negativo sobre o fluxo permeado.

Como o suco *in natura* não pode ser considerado um solvente puro, suas partículas em suspensão vão se depositando na superfície da membrana ou próximo a mesma durante o processamento. Neste contexto, por mais que ocorra uma redução da viscosidade com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, maiores valores de fluxo permeado, as resistências formadas ao decorrer do processo acabam levando a uma maior resistência ao escoamento e uma variação não significativa de fluxo permeado para as diferentes temperaturas. Além disso, temperaturas muito altas podem elevar o grau de compactação da membrana ou alterar suas propriedades, como por exemplo, a interação entre a membrana e a solução utilizada (PETRUS, 1997).

No que diz respeito à pressão, observa-se que as maiores pressões utilizadas forneceram os maiores valores de fluxo permeado devido uma maior força motriz aplicada sobre a membrana (NANDI; DAS; UPPALURI, 2012); porém, o uso de altas pressões ocasiona uma alta compactação da membrana e da camada gel. Ao atingir um determinado valor de pressão específico para cada processo, o aumento da mesma pode não mais ocasionar um aumento do fluxo permeado podendo, em alguns casos, ocasionar a redução deste (DEBIEN et al., 2013; PAES; DA CUNHA; VIOTTO, 2015). Segundo Field et al. (1995) mesmo que a pressão utilizada seja reduzida, o fluxo permeado continuará sendo menor devido a camada de *fouling* aderida a superfície da membrana.

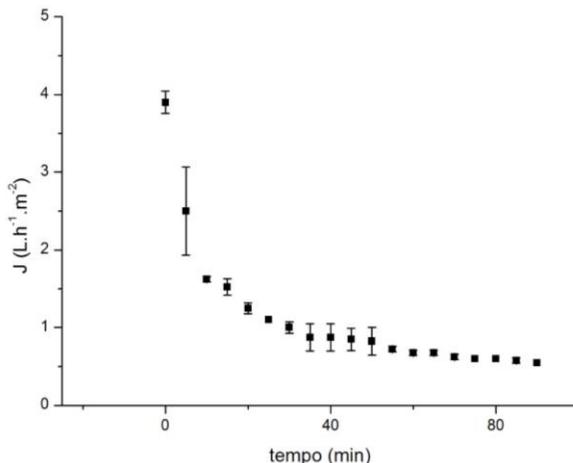
Comportamento semelhante ao encontrado neste trabalho foi relatado por Silva (2009) que ao filtrar uma solução de pectina encontrou um ponto máximo de fluxo permeado em uma determinada pressão; após este verificou uma redução nos valores de fluxo permeado, justificando este comportamento pela compactação da torta de filtração.

Com base nos resultados descritos acima, a elevação do fluxo permeado não foi significativa ($p > 0,05$) para justificar o uso de temperaturas mais altas. Com o aumento da pressão, houve um acréscimo no fluxo permeado. Entretanto, estatisticamente não houve diferença entre as pressões de 6 e 7 bar, não justificando o aumento de custo para o processo, o que não o tornaria viável em processos de larga escala. Desta forma, para dar prosseguimento à pesquisa, ou seja, para a etapa de concentração do suco, foi selecionada a temperatura de 20 ± 2 °C e a pressão de 6 bar. Estas condições foram usadas para concentração por NF utilizando suco *in natura* (NF SN) e suco previamente microfiltrado (NF MF).

5.2 Nanofiltração do suco de morango *in natura* (NF SN)

Na Figura 16 pode-se observar a curva de fluxo permeado (J) em função do tempo para o processo de NF do suco *in natura* nas condições pré-determinadas experimentalmente. Para esta etapa do processamento utilizou-se sistema aberto, uma vez que se buscava a concentração dos compostos fenólicos do suco de morango.

Figura 16: Comportamento do fluxo permeado (J) durante a NF do suco de morango *in natura* na condição de 6 bar e 20 °C em sistema aberto.



Observa-se que o comportamento da curva foi semelhante ao comportamento descrito por Marshall e Daufin (1995) os quais descreveram esta curva com três estágios de declínio de fluxo permeado, com um rápido decréscimo nos primeiros momentos de filtração e uma redução nos valores de fluxo permeado menos acentuada no decorrer do processo.

A redução de fluxo permeado nos primeiros momentos é ocasionada pela concentração dos solutos próximos à superfície da membrana, denominada de polarização por concentração, sendo que as duas fases seguintes são caracterizadas pela incrustação e posteriormente a deposição destes solutos na superfície da membrana ocorrendo então o bloqueio dos poros e adsorção de componentes (CHERYAN, 1998; MARSHALL; DAUFIN, 1995).

Nos 20 minutos iniciais observou-se uma redução de fluxo permeado em torno de 50%, atingindo valores de fluxo permeado de 2,1 L.h⁻¹.m⁻². Aproximadamente, aos 40 minutos de processo o fluxo permeado se estabilizou em torno de 0,70 L.h⁻¹.m⁻², reduzindo-se lentamente até que um fator de redução volumétrico (FRV) de 2 fosse atingido. A redução de fluxo permeado no decorrer do processo é comum em filtração com membranas e foi relatado também em estudos realizados por Monteiro (2011), onde se observou um fluxo permeado médio de 14,0 L.h⁻¹.m⁻² e redução de até 70% do fluxo permeado inicial na NF de suco de amora preta utilizando uma pressão de 25 bar e 35 °C. Valores de fluxo permeado próximos àqueles encontrados no presente

trabalho foram relatados na literatura para o extrato aquoso de erva-mate com valor médio de fluxo permeado de $4,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (MURAKAMI et al., 2011) e na NF de suco de melancia, com fluxo permeado de $2,3 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (ARRIOLA et al., 2014).

Os principais fatores responsáveis pela redução de fluxo permeado e possível formação de fenômenos que limitam o processo como polarização por concentração e *fouling* na superfície da membrana são as proteínas, carboidratos e lipídios (REZZADORI, 2010). Os sucos *in natura* são ricos em partículas dispersas e em substâncias pécnicas, possuem também taninos, amido, celulose e hemicelulose, os quais são os maiores responsáveis pela redução do fluxo permeado (VERMA; SARKAR, 2015). Além disso, segundo Petrus (1997), quanto maior for a massa molar da substância próxima a superfície da membrana e quanto maior for a interação com a mesma, maior será a resistência oferecida por esta.

Benedetti et al. (2013) relatou que a presença de substâncias com elevada massa molar, como proteínas e peptídeos podem influenciar a seletividade da membrana devido à adsorção ou a deposição destes compostos sobre a mesma, sendo que este fenômeno poderia ampliar a densidade de cargas da membrana, afetando então a permeação de espécies carregadas positiva ou negativamente.

Como nesta etapa do processo apenas o retido foi recirculado para o tanque de alimentação, resulta, então, numa maior concentração da alimentação, aumentando a viscosidade da solução, levando ao *fouling*, conforme discutido anteriormente. Ocorrendo, também, elevação da pressão osmótica do sistema (KIM et al., 2002) fenômeno de fundamental importância uma vez que a pressão aplicada deve ser superior a pressão osmótica para que ocorra a permeação.

Visando a obtenção de maior fluxo permeado, utilizou-se a MF como um pré-tratamento para o processo de NF. A MF tem sido amplamente utilizada na indústria alimentícia para a clarificação de sucos, deixando então o produto livre de materiais em suspensão e, consequentemente, reduzindo-se os mecanismos que levam ao *fouling*.

5.3 Nanofiltração do suco de morango microfiltrado (NF MF)

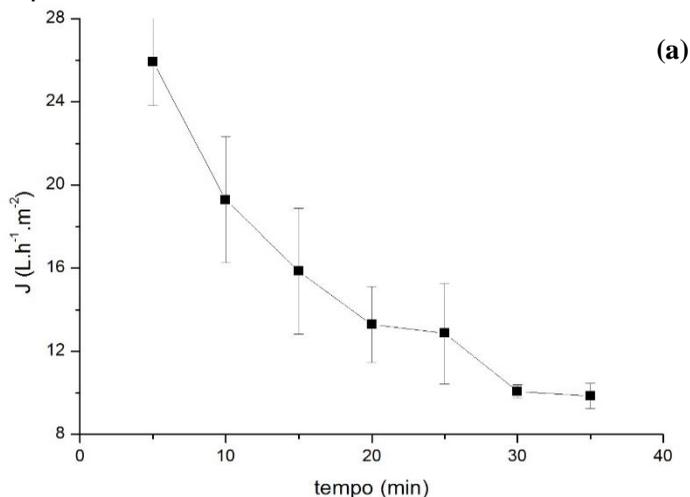
A MF é um processo realizado para a retirada dos sólidos em suspensão e obtenção de um suco clarificado, porém não é capaz de reter compostos de baixa massa molar como os compostos fenólicos. Ela pode ser utilizada, também, como um pré-tratamento para obtenção de melhores valores de fluxo permeado nos demais processos, no caso deste

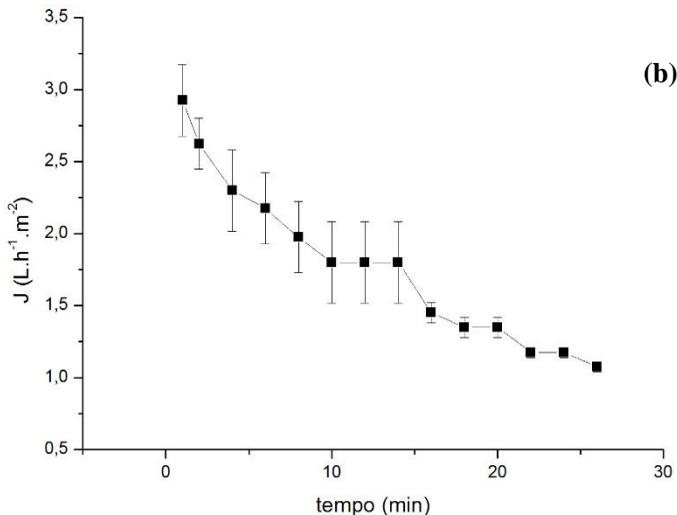
trabalho, a NF. Na Figura 17 são mostradas as curvas de fluxo permeado (J) em função do tempo de filtração para o processo de MF (a) e para o processo de NF (b).

O processo de MF foi realizado em uma condição de 3 bar e temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, utilizando-se suco *in natura*. Esta condição foi definida em estudos preliminares realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Separação por Membranas (LABSEM) da Universidade Federal de Santa Catarina. Para o processo de NF, utilizou-se o suco microfiltrado e as condições definidas experimentalmente, 6 bar e $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Ambos os processos foram realizados em sistema aberto.

Em relação ao fluxo permeado, observou-se que no processo de MF este apresentou valores aproximadamente 10 vezes superiores àqueles observados no processo de NF SN. Este comportamento é normal, uma vez que, as membranas de MF possuem um *cut off* ou massa molar de corte superior às membranas de NF. Ambas as curvas apresentadas apresentaram comportamento típico de processos de filtração por membranas, apresentando um declínio mais acentuado no início do processamento e seguido de um estado pseudo-estacionário após algum tempo transcorrido o processo.

Figura 17: Comportamento do fluxo permeado (J) para a MF (a) e a NF (b), em sistema aberto, nas condições de 3 bar e $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e de 6 bar e $20 \pm 2^\circ\text{C}$, respectivamente.





Segundo Vladislavjevic, Vukosavljevic e Bukvic (2003) o declínio mais acentuado, que ocorre no início do processamento, é caracterizado pela camada polarizada de concentração e bloqueio interno dos poros. Nas etapas seguintes do processo, a redução do fluxo permeado decai mais lentamente ocorrendo uma deposição de compostos na superfície externa da membrana. Estes autores avaliaram diferentes pressões para a MF e também observaram que quanto maior a pressão utilizada mais acentuada será a queda inicial. Este comportamento é devido a maior taxa de acúmulo dos sólidos na superfície da membrana em pressões mais elevadas, com consequente colmatagem interna das mesmas.

Para a MF observou-se um valor de fluxo permeado médio de 13,29 L.h⁻¹.m⁻² o que está de acordo com trabalhos encontrados na literatura para outros sucos. Domingues et al. (2014) obtiveram valores de fluxo permeado entre 5 - 35 L.h⁻¹.m⁻² para a MF de suco de maracujá com diferentes pré-tratamentos, à uma pressão de 1 bar.

Além disso, mesmo utilizando a MF como filtração prévia à NF não houve um aumento substancial no fluxo permeado quando comparado à NF do suco *in natura* (NF SN). Os valores iniciais de fluxo permeado da NF MF foram inferiores, alcançando um valor máximo de 2,75 L.h⁻¹.m⁻², porém, a queda deste fluxo permeado não foi tão acentuada com o decorrer do processo, onde, ao atingir o estado pseudo-

estacionário, o valor de fluxo permeado atingiu valores inferiores a 40% do fluxo permeado inicial. Ao atingir um FRV 2, o fluxo permeado do processo NF MF encontrava-se aproximadamente em $1,0 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Quando se utiliza o suco microfiltrado como alimentação tem-se uma menor redução de fluxo permeado no decorrer do processo devido à ausência dos compostos em suspensão, porém, altas concentrações de moléculas muito pequenas na superfície da membrana de NF ocasionam um acréscimo da pressão osmótica, reduzindo o efeito da pressão mecânica e conseqüentemente, reduzindo o fluxo permeado.

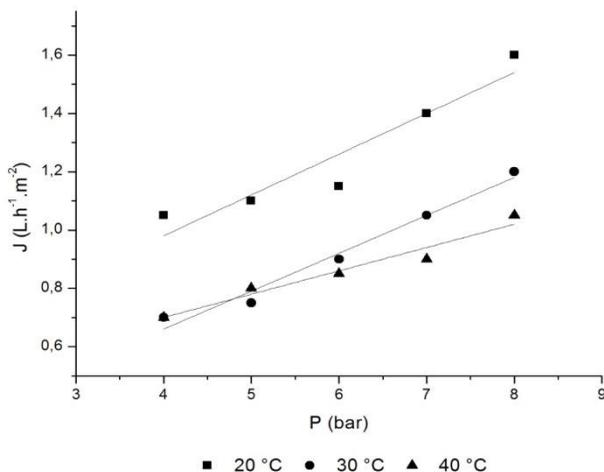
Outro fator que pode ter contribuído para a origem de fluxos permeados menores, mesmo utilizando a MF como pré-tratamento, é a adsorção de moléculas na superfície e no interior da membrana. Segundo Hafidi et al. (2003) o mecanismo de *fouling* é iniciado pelas interações entre o soluto e o material da membrana, onde as ligações químicas e as forças de Van der Waals são os principais fenômenos envolvidos. O processo de adsorção inicia no primeiro contato entre a membrana e a solução a ser filtrada, onde, como citado anteriormente, diversas interações químicas começam a ocorrer. A extensão da adsorção destes compostos será então determinada por fatores como o material da membrana, o tipo de solução a ser permeada, a concentração de solutos na alimentação, a força iônica e o pH (MULDER, 1995).

Uma alternativa para se obter maiores fluxos permeados na filtração com membranas de suco de frutas é a adição de enzimas em um pré-tratamento. Segundo Barros (2002) a utilização de enzimas pectinase, celulase e hemicelulase é muito frequente na produção de sucos, pois degrada os polissacarídeos que interferem na extração, filtração, clarificação e concentração devido à sua deposição na superfície da membrana.

5.4 Nanofiltração associada ao tratamento enzimático

Com o objetivo de se obter maior fluxo permeado, avaliou-se a utilização de enzima pectinolítica (Novozymes, Novozym 33095). As condições utilizadas foram: $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma concentração enzimática de 50 mg.L^{-1} e um tempo de reação de 20 minutos. Para isto, como nos processos anteriores, iniciou-se o processamento pela determinação da melhor condição de filtração, em sistema fechado visando manter a concentração inicial. Na Figura 18 são mostradas as variações de fluxo permeado em função da temperatura e da pressão.

Figura 18: Curvas de fluxo permeado (J) em função da pressão (P) e temperatura para os experimentos de NF do suco com pré-tratamento enzimático em sistema fechado.



Na Figura 18 observa-se que ao contrário do suco sem tratamento enzimático, quando se adiciona a enzima o aumento da temperatura leva a um decréscimo do fluxo permeado, provavelmente devido a instauração de fenômenos de limitação de fluxo permeado, como a camada polarizada e *fouling*.

Este comportamento pode ocorrer pelo fato de que as enzimas pectinases hidrolisam as pectinas presentes no suco e causam a formação de complexos proteicos que floculam, reduzindo então a viscosidade do suco, o que é vantajoso para o processo de separação por membranas. Porém, estes complexos de alta massa molecular provocam o entupimento dos poros da membrana, reduzindo então os valores de fluxo permeado a níveis, em alguns casos, inferiores aos obtidos com a filtração de suco *in natura* (BARROS, 2002).

Baseando-se nos resultados discutidos anteriormente, o processo de concentração utilizando o suco pré-tratado enzimaticamente não foi realizado, pois este não apresentaria justificativa para o seu uso. O pré-tratamento enzimático não mostrou um aumento de fluxo permeado considerável, além disso, acarretaria em um custo adicional de tempo de processamento para que a enzima atue e de investimento financeiro para a aquisição da mesma.

5.5 Determinação das resistências ao fluxo de massa

Como visto, durante o procedimento de filtração observa-se uma redução do fluxo permeado causada pelos mecanismos de resistência ao transporte de massa que vão se tornando importantes durante o tempo de processo em sistemas com membranas. Após a estabilização da camada de polarização, observa-se um estado pseudo-estacionário, onde a taxa de redução do fluxo permeado passa a ser mais lenta, devido a evolução do *fouling* e o seu crescimento gradual ao longo do tempo (SILVA, 2009).

O conhecimento das resistências envolvidas no processo é de fundamental importância, uma vez que, nos casos onde a polarização por concentração é predominante, a redução desta pode ser alcançada através de modificações hidrodinâmicas do sistema, como por exemplo, elevando-se a velocidade tangencial.

Para o cálculo das resistências ao fluxo de massa, utilizaram-se os valores de viscosidade de permeado obtidos em cada um dos experimentos que estão apresentados na Tabela 5. A viscosidade da água utilizada para os cálculos foi de $1,00 \times 10^{-3}$ Pa·s.

Nesta etapa, foram analisados os processos de MF e NF independentes, ou seja, NF SN será designado como o processo de NF, utilizando suco *in natura* como alimentação, MF será designado para o processo de MF utilizando o suco *in natura* como alimentação e NF MF será designado para o processo de NF utilizando suco microfiltrado como alimentação.

Tabela 5: Valores de resistências ao fluxo permeado e porcentagem da resistência da membrana (R_M), resistência do *fouling* (R_F) e resistência da polarização por concentração (R_P) em relação à resistência total (R_T).

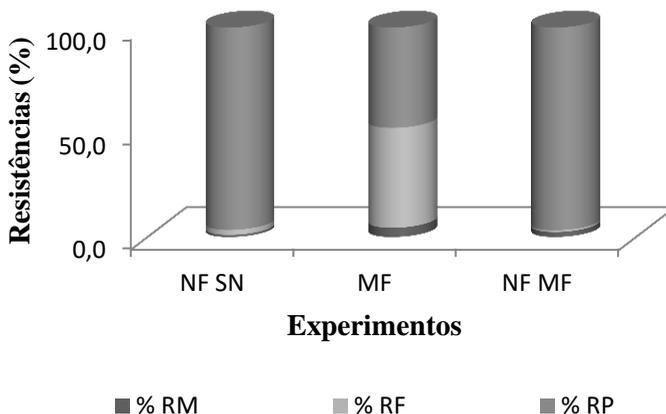
Exp.	μ^* mPa·s	R_T (m^{-1})	R_M (m^{-1})	R_F (m^{-1})	R_P (m^{-1})	% R_M	% R_F	% R_P
NF SN	1,17	$3,4 \times 10^{15}$	$3,2 \times 10^{13}$	$8,1 \times 10^{13}$	$3,2 \times 10^{15}$	1,0	2,4	96,6
MF	1,96	$5,4 \times 10^{13}$	$2,3 \times 10^{12}$	$2,5 \times 10^{13}$	$2,6 \times 10^{13}$	4,4	47,7	47,9
NF MF	1,17	$1,7 \times 10^{15}$	$3,8 \times 10^{13}$	$1,4 \times 10^{13}$	$1,6 \times 10^{15}$	2,4	0,9	96,8

* Viscosidade do permeado

Na Tabela 5, observa-se que nos experimentos onde se utilizou a membrana nanofiltração (NF SN e NF MF), as resistências oferecidas pela membrana (R_M) apresentaram valores semelhantes, enquanto que a resistência oferecida pela membrana de MF foi inferior. Este comportamento está dentro do esperado já que a membrana de NF utilizada para a filtração do suco *in natura* e do suco microfiltrado foi a mesma. Uma pequena variação observada nos valores é devido ao fato que nem sempre foi possível eliminar totalmente o *fouling* através dos procedimentos de limpeza.

Os menores valores de resistência para a membrana de MF estão relacionados ao tamanho do poro da mesma. Segundo Mierzwa et al. (2008), as membranas de MF possuem tamanhos de poro de 100 a 2000 nm em comparação as de NF que variam de 1 a 2 nm. Desta forma, os maiores poros estão relacionados a maiores fluxos permeados, e como consequência, menor resistência. Os valores de resistência das membranas variaram de 1,0 a 2,4% da resistência total. Na Figura 19, estão identificadas as resistências para cada processamento em relação à resistência total.

Figura 19: Porcentagem da influência da resistência da polarização por concentração (R_p), resistência da membrana (R_M) e resistência do *fouling* (R_f) no fluxo permeado.



De um modo geral, percebe-se que para o processo de NF a resistência predominante foi a de polarização por concentração, representando 96,6% para a filtração do suco *in natura* (NF SN) e

96,8% para filtração utilizando suco microfiltrado (NF MF). Para a MF, a polarização por concentração foi responsável por 47,9% na redução de fluxo permeado, sendo que os outros 47,7% estão associados ao *fouling*.

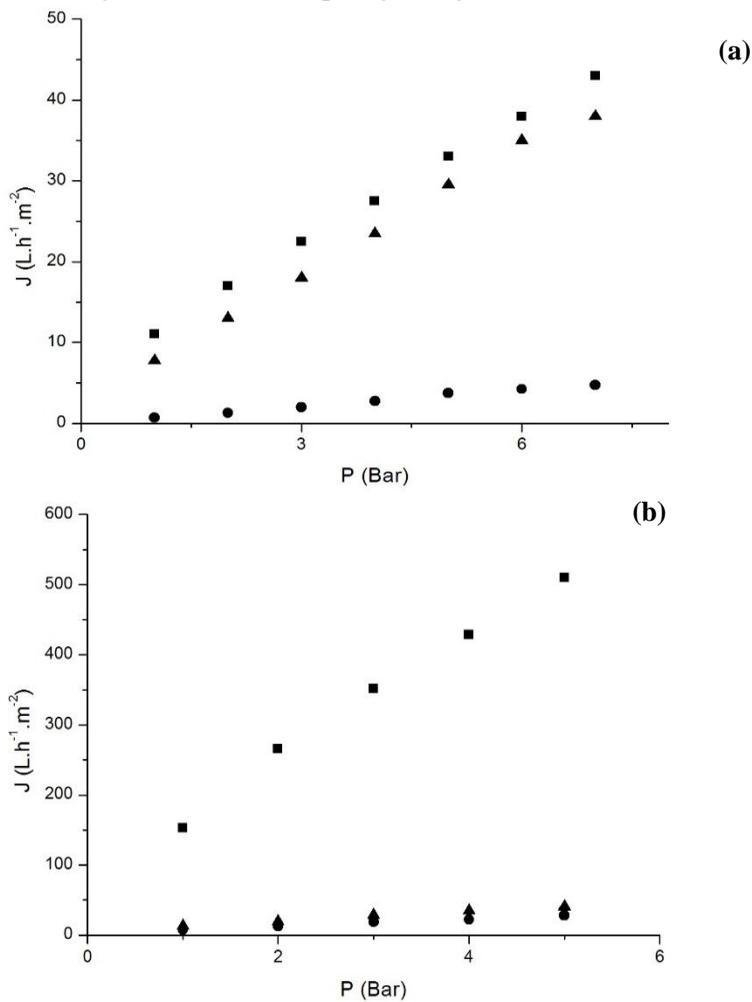
Geralmente os processos que utilizam pressões de operação mais elevadas, como a NF, são mais propensos à deposição de compostos sobre a superfície da membrana, elevando, desta forma, a polarização por concentração (REZZADORI, 2010). Já nos processos que utilizam pressões mais baixas, como a MF, são caracterizados por possuírem alta turbulência, reduzindo-se, desta forma, os efeitos resistivos da polarização por concentração (SILVA, 2009).

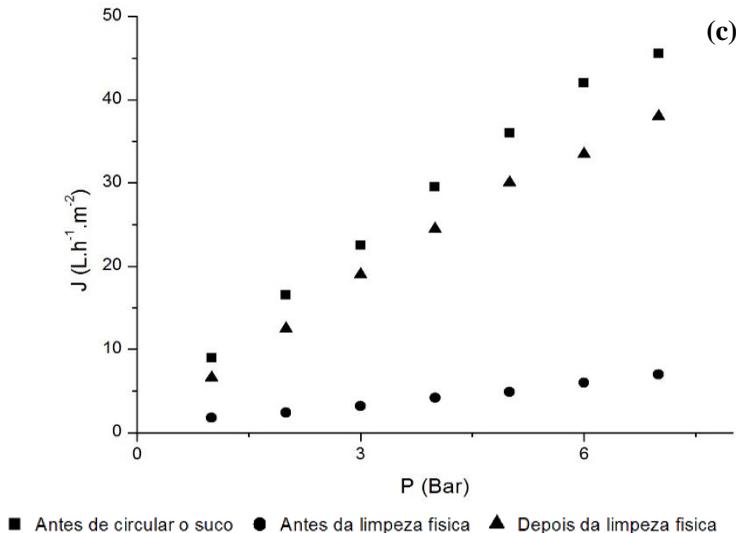
Após o processo de filtração, a limpeza da membrana e a recuperação do fluxo permeado são de fundamental importância para tornar o processo viável. Na Figura 20 estão mostradas as curvas de recuperação de fluxo permeado para os processos utilizados. Todas as medidas foram realizadas com água e estes dados foram obtidos antes de circular o suco, logo após a filtração e após o procedimento de limpeza física, sendo esta realizada através do enxágue com água a 45 °C durante 40 minutos.

Nos processos de filtração geralmente o principal fator de redução de fluxo permeado é a resistência por polarização por concentração. Nesse caso, após a limpeza física da membrana o fluxo permeado será recuperado a valores iguais ou muito próximos ao inicial. Porém, nos processos onde o *fouling* é o fator que determina as resistências, observa-se que apenas a limpeza física não é o suficiente para que o fluxo permeado retorne ao seu valor inicial, ou próximo a este, sendo necessário o uso de limpeza química.

Na Tabela 5, observa-se que nos processos de NF, onde a RP foi maior, há uma recuperação de fluxo permeado de aproximadamente 70%, enquanto que no processo de MF a recuperação de fluxo permeado, após a limpeza física, foi de aproximadamente 10%, caracterizando a maior ocorrência de *fouling* no processo de MF.

Figura 20: Recuperação do fluxo permeado (J) de água para os processos de NF SN (a), MF (b) e NF MF (c) antes da concentração do suco de morango, após a concentração do suco de morango e após limpeza física.





Nas membranas utilizadas nos experimentos, a limpeza química foi realizada utilizando NaOH 0,1% a 45 °C e uma pressão de 1 bar, durante 30 minutos. Após limpeza com NaOH, a membrana foi enxaguada com água até a mesma atingir pH 7. Após este procedimento de limpeza, as membranas de NF alcançaram valores de permeabilidade hidráulica iguais aos obtidos com a membrana limpa, mostrando a eficiência do procedimento. Entretanto, a membrana de MF, após a limpeza química, não recuperou o seu fluxo permeado inicial, mostrando, possivelmente, um fenômeno de *fouling* irreversível.

5.6 Modelos matemáticos aplicados aos PSM

Com os dados experimentais de fluxo permeado inicial (J_i) e do fluxo permeado final (J_f) obtidos nos processos de NF SN e de NF MF, calcularam-se os valores da taxa de declínio de fluxo (λ). Na Tabela 6 estão apresentados os valores de fluxo permeado utilizados para o ajuste, bem como a taxa de declínio de fluxo permeado e o coeficiente de determinação (R^2).

Nesta etapa o processo de MF foi analisado separadamente, sendo que os processos foram classificados em NF utilizando suco *in natura* na alimentação (NF SN), MF usando suco *in natura* como

alimentação (MF) e NF empregando suco microfiltrado como alimentação (NF MF).

Tabela 6: Valores dos parâmetros da taxa de declínio de fluxo (λ) e do coeficiente de determinação (R^2) para o ajuste ao modelo de Constenla e Lozano nos processos de NF SN, MF e NF MF.

Ensaio	J_i (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	J_f (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	λ (h ⁻¹)	R^2
NF SN	3,97	0,56	3,62	0,97
MF	29,30	1,63	13,12	0,98
NF MF	2,68	0,91	5,32	0,97

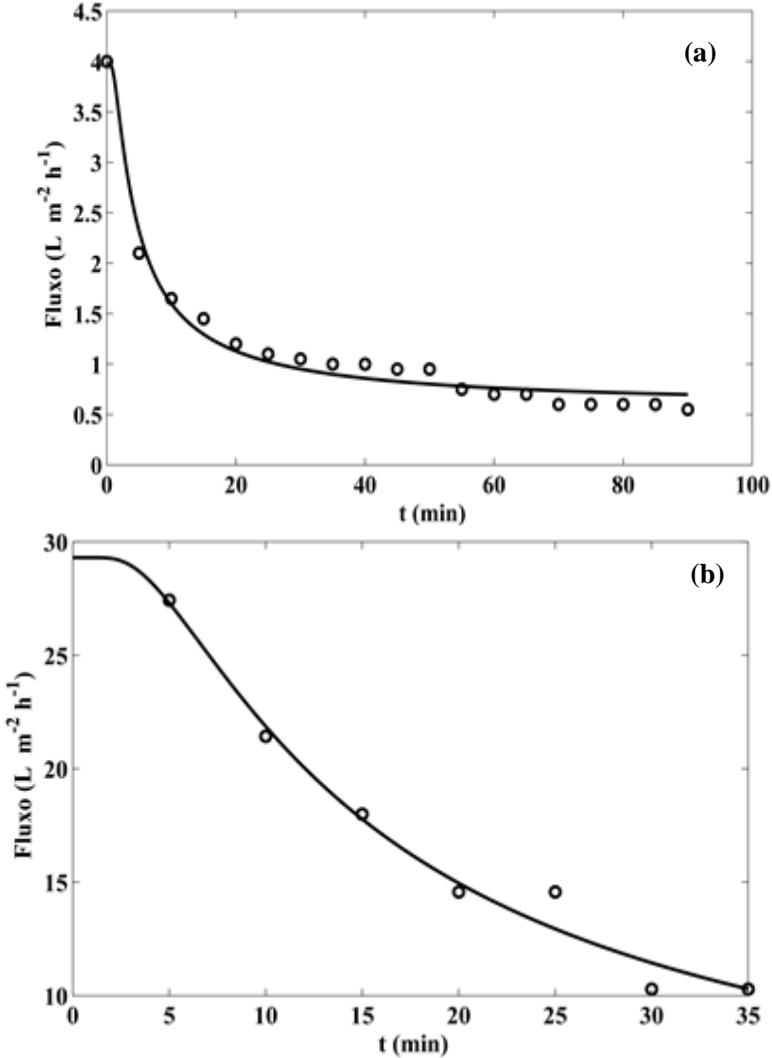
Os modelos mais preditivos são os que apresentam maiores valores de R^2 . Os dados obtidos para os processos avaliados apresentaram valores acima de 0,97, apresentando um bom ajuste ao modelo de Constela e Lozano (1997).

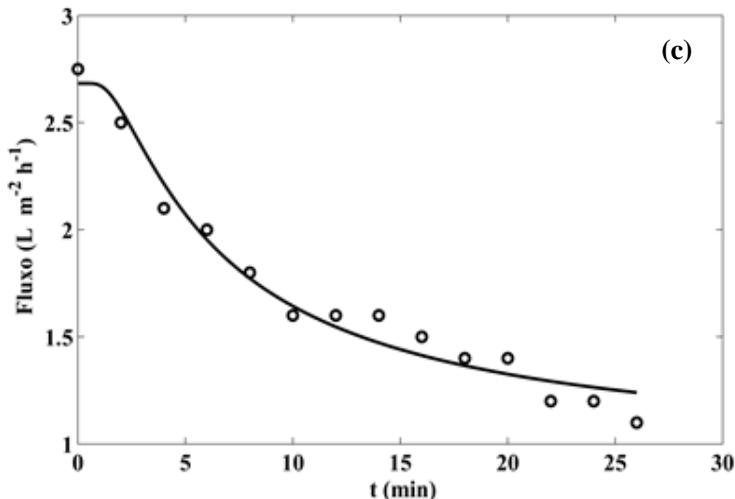
A taxa de declínio de fluxo está relacionada à queda do fluxo permeado, ou seja, quanto maior for o valor de λ mais acentuado será o declínio da curva no início do experimento (SILVA, 2009). Segundo Rezzadori (2010) em condições de baixa pressão obtém-se um fluxo permeado inicial baixo, o qual logo se estabiliza. Este comportamento é então explicado pela baixa turbulência, insuficiente para promover a remoção das partículas da superfície da membrana formando então uma camada polarizada com conseqüente estabilidade do fluxo permeado.

Diversos trabalhos estudaram a aplicação deste modelo em curvas de fluxo permeado, a citar: Ushikubo, Watanabe, Viotto (2007) estudaram a MF do suco de umbu e encontraram valores de λ entre 0,96 e 3,42 h⁻¹ e R^2 entre 0,91 e 0,98. Monteiro (2011) encontrou valores de λ para o processo de MF de suco de amora preta variando entre 11,58 e 17,61 h⁻¹, enquanto que para o processo de NF encontrou valores entre 0,15 e 0,68 h⁻¹. Em todos os casos a autora encontrou valores de R^2 superiores a 0,92.

A Figura 21 mostra os ajustes dos dados dos experimentos de NF SN, MF e NF MF ao modelo de Constenla e Lozano. Observa-se que os dados experimentais apresentaram bom ajuste ao modelo, valor este já observado pelos elevados valores de R^2 apresentados acima.

Figura 21: Ajustes do modelo de Constenla e Lozano para os processos de NF (a), MF (b) e NF MF (c).





Na Tabela 7, estão representados os parâmetros obtidos pelos modelos de bloqueio de poro descritos no Item 3.6. Os parâmetros de formação de torta de filtração foram obtidos por solução numérica, nos demais casos os parâmetros foram obtidos através de solução analítica.

As tendências obtidas pelos modelos de bloqueio de poro mostraram um bom ajuste dos dados experimentais com coeficientes de determinação (R^2) variando de 0,85 a 0,95 para o bloqueio completo de poro, de 0,95 a 0,97 para o bloqueio intermediário dos poros, de 0,93 a 0,97 para o bloqueio padrão e de 0,95 a 0,99 para a formação de torta de filtração.

A constante K é um coeficiente fenomenológico dependente dos mecanismos de *fouling* (CASSANO; DONATO; DRIOLI, 2007). Segundo Razi, Aroujalian, Fathizadeh (2012) este coeficiente é dependente da resistência e concentração da torta de filtração e da área de superfície bloqueada. Segundo Bruijn, Venegas e Braquez (2002) o parâmetro de principal influência nos valores de K é a elevação da pressão.

Tabela 7: Parâmetros obtidos pelos modelos de bloqueio de poro para os processos de NF SN, MF e NF MF.

Ensaio	Bloqueio completo de poro	
	K_b	R^2
NF SN	0,0166	0,85
MF	0,0330	0,96
NF MF	0,0318	0,95
Ensaio	Bloqueio intermediário de poro	
	K_i	R^2
NF SN	0,0133	0,97
MF	0,0018	0,95
NF MF	0,0160	0,97
Ensaio	Bloqueio padrão de poro	
	K_s	R^2
NF SN	0,0079	0,93
MF	0,0041	0,96
NF MF	0,0123	0,97
Ensaio	Formação de torta de filtração	
	K_c	R^2
NF SN	0,0100	0,99
MF	0,0002	0,95
NF MF	0,0243	0,95

Os modelos ajustados apresentaram um comportamento específico para cada processo avaliado. O melhor ajuste encontrado foi para o modelo de formação de torta de filtração ($R^2 = 0,99$), no processo de NF SN. O suco *in natura*, usado como alimentação, é rico em polpa e substâncias pécicas com uma MMC (massa molar de corte) muito superior que a MMC da membrana, facilitando a deposição da polpa na superfície da membrana, com conseqüente formação de torta de filtração.

Para o processo de MF, os melhores ajustes foram obtidos para dois modelos distintos, bloqueio completo e o bloqueio padrão, com valores de $R^2 = 0,96$ para ambos. Os poros da membrana de MF são muito maiores em relação a MMC da membrana de NF, permitindo que ocorra a entrada e adsorção dos solutos no poro. Segundo Salahi, Abbasi

e Mohammadi (2010) o bloqueio padrão ocorre quando se tem a adsorção de partículas no interior do poro e o bloqueio completo ocorre quando o tamanho das partículas é muito maior que o tamanho do poro, não permitindo a entrada das mesmas.

Quando se utiliza o suco microfiltrado como alimentação do processo de NF (representado por NF MF) o melhor ajuste é dado pelo modelo de bloqueio intermediário de poro ($R^2 = 0,97$). Salahi, Abbasi e Mohammadi (2010) definiram que o bloqueio intermediário ocorre quando soluto e poro são de tamanhos semelhantes, ocorrendo o bloqueio na superfície da membrana. O suco microfiltrado contém apenas os sólidos dissolvidos, já que os sólidos suspensos foram removidos pelo processo de MF, o que reduziu a formação de torta de filtração e o bloqueio completo do poro.

Uma relação entre os resultados obtidos para os modelos de bloqueio de poro e as resistências observadas no Item 5.5 pode ser realizada. Para os processos de NF SN e NF MF as maiores resistências encontradas foram devido à polarização por concentração, sendo que segundo Mello (2013) a polarização por concentração está diretamente ligada aos fenômenos de bloqueio interno, intermediário e padrão de poros. Os modelos que apresentaram melhores ajustes nestes processos foram a formação de torta de filtração ($R^2 = 0,99$) no processo de NF SN, relacionada ao teor de polpa do suco *in natura* e os pequenos valores de MMC das membranas de NF e para o processo de NF MF os melhores ajustes foram para o modelo de bloqueio intermediário ($R^2 = 0,97$). Barros, Mendes e Peres (2004) relataram que para a filtração de suco de abacaxi o bloqueio completo de poros foi o fenômeno dominante quando utilizado membranas cerâmicas com tamanhos de poro de 0,01 μm , porém ao utilizar membranas de fibra oca com MMC de 100 kDa o fenômeno dominante foi a formação de torta de filtração, corroborando com os resultados encontrados.

Para o processo de MF as maiores resistências foram devido à polarização por concentração e ao *fouling*. Os diferentes tamanhos de partículas do suco *in natura* e os tamanhos de poro da membrana ocasionaram estes fenômenos. Quando avaliado em relação aos modelos de bloqueio de poro, temos que ambos, o bloqueio completo e padrão, apresentaram o melhor valor de ajuste ($R^2 = 0,96$), relacionados à polarização por concentração.

O comportamento observado para os diferentes processos mostra a concentração dos solutos próximos à superfície da membrana,

e no caso da NF SN sobre a superfície da mesma formando uma torta de filtração, aumentando os mecanismos resistivos presentes no processo.

5.7 Estudo da degradação dos compostos fenólicos durante o processamento

Embora os PSM utilizem temperaturas brandas visando evitar a degradação dos compostos bioativos presentes no produto, ainda se mostra necessária à avaliação da estabilidade destes compostos durante o processamento em função da turbulência gerada pelo processo. Como o processo é realizado em sistema aberto, a maior turbulência verificada eleva a incorporação de oxigênio no sistema que pode levar a degradação dos compostos fenólicos uma vez que estes são sensíveis a fatores como temperatura e exposição à luz e ao oxigênio (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Na Tabela 8 estão os valores de compostos fenólicos totais (FT) durante o processamento de MF e NF.

Nesta tabela estão apresentados os valores do suco *in natura* e dos permeados para o processo de microfiltração, enquanto que para o processo de nanofiltração os valores do suco microfiltrado e dos retido foram exibidos. Estes valores foram selecionados tendo em vista que eram as frações de interesse no estudo.

Tabela 8: Teor de compostos fenólicos totais (FT) durante o processo de MF e NF MF.

Amostra	MF	
	FT (mgGAE.mL ⁻¹)	
Suco <i>in natura</i>	14,8 ± 0,7 ^a	
Permeado 4 min	13,1 ± 0,3 ^b	
Permeado 14 min	13,1 ± 0,3 ^b	
Permeado 26 min	12,8 ± 0,0 ^b	
Permeado final (34 min)	12,8 ± 0,0 ^b	
	NF MF	
	FT (mgGAE.mL ⁻¹)	
	Suco microfiltrado	12,8 ± 0,0 ^a
	Retido 8 min	12,6 ± 0,3 ^a
	Retido 16 min	12,6 ± 0,3 ^a
Retido final (22 min)	13,1 ± 0,3 ^a	

a,b - Médias seguidas com a mesma letra na vertical (coluna) não diferem estatisticamente (5% de significância).

Nas frações obtidas nos processos de MF e NF MF, observa-se que ambos os processos foram eficientes na manutenção dos compostos fenólicos. Para o processo de MF os permeados diferiram estatisticamente ($p < 0,05$) do suco *in natura* alimentado no processo. Apesar da variação visualizada, as frações permaneceram com níveis de FT próximos ao suco *in natura*, não ocorrendo degradação durante o processamento.

Para o processo de NF MF os retidos não variaram significativamente ($p > 0,05$) em relação ao suco microfiltrado, mostrando a estabilidade dos FT. O retido final, obtido após 22 minutos de processamento, apresentou um teor de FT de $13,10 \text{ mgGAE.mL}^{-1}$.

Outros trabalhos também relataram a eficiência dos processos de separação com membranas na manutenção de compostos bioativos. Vladislavljevic, Vukosavljevic e Veljovic (2003) avaliaram o processo de MF para a clarificação de suco de framboesa. Os autores utilizaram como alimentação para o processo suco *in natura* com um teor de antocianinas de 650 mg.L^{-1} , sendo que obtiveram um retido com concentração de 630 mg.L^{-1} e um permeado com uma concentração de 540 mg.L^{-1} . Cruz (2008) sugeriu em seu trabalho a utilização dos retidos da MF como matéria-prima de outros produtos, já que estes mantiveram níveis significativos de FT.

Dessa forma, os PSM utilizados neste trabalho, mesmo na presença de oxigênio e luz, não degradaram os compostos fenólicos, pois o processamento, nas condições utilizadas, não altera a qualidade nutricional do produto.

5.8 Caracterização das frações obtidas

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados de pH e cor para os experimentos de NF SN e NF MF em sistema aberto.

Tabela 9: Valores de variação total de cor em relação ao padrão (ΔE^*) e pH para as diferentes frações dos processos de NF SN e de NF MF em sistema aberto.

Amostra	NF SN	
	ΔE^*	pH
Suco <i>in natura</i>	Padrão	$3,48 \pm 0,02^a$
Concentrado	$3,86 \pm 0,13^b$	$3,44 \pm 0,01^a$
Permeado	$44,56 \pm 0,14^a$	$3,50 \pm 0,02^a$
	NF MF	
	ΔE^*	pH
Suco microfiltrado	Padrão	$3,37 \pm 0,01^a$
Concentrado	$10,27 \pm 0,04^b$	$3,43 \pm 0,02^a$
Permeado	$61,16 \pm 0,09^a$	$3,41 \pm 0,03^a$

a,b - Médias seguidas com a mesma letra na vertical (coluna) não diferem estatisticamente (5% de significância).

Os valores de pH não apresentaram diferença significativa em todas as frações obtidas. Este mesmo comportamento foi observado por Silva (2010) na filtração de polpa de mamão e Ongaratto e Viotto (2009) na filtração de suco de pitanga.

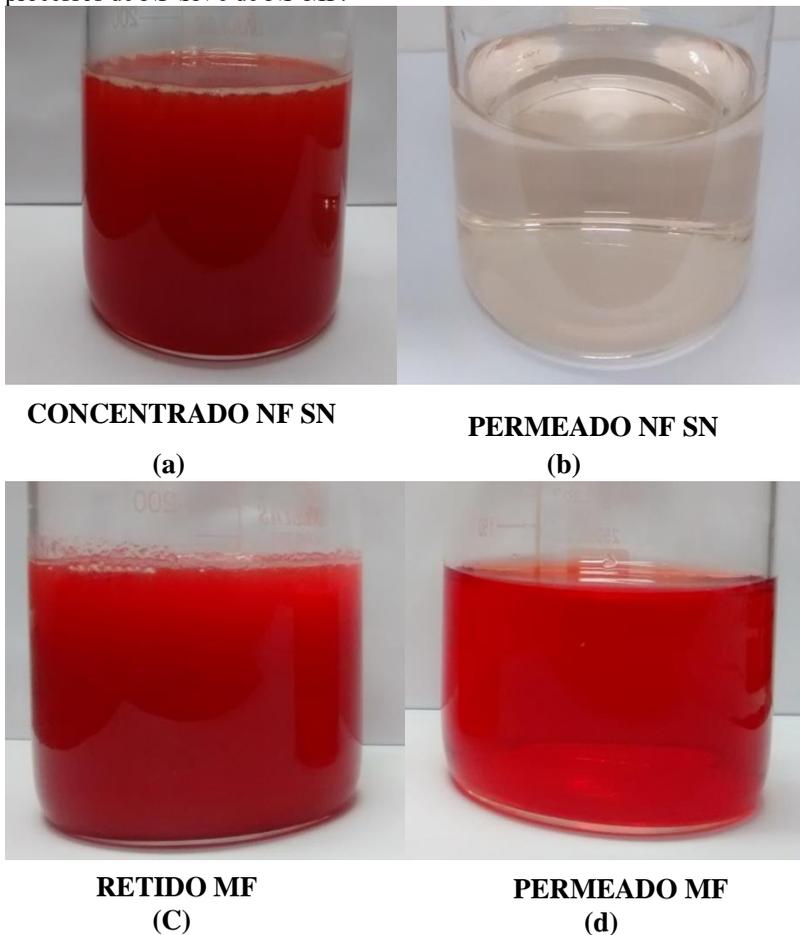
Os maiores valores de diferença de cor (ΔE^*) foram observados para os permeados da NF, conforme o esperado para o processo. Segundo Rein e Heinonen (2004) valores de ΔE^* superiores a 1 já apresentam diferença visual perceptível ao olho humano. Assim observou-se que os retidos dos processos de NF SN e NF MF apresentaram valores de 3,86 e 10,27, respectivamente, indicando alteração de cor, possivelmente devido a concentração de compostos coloridos, como os compostos fenólicos. Apesar destes valores serem superiores a 1, estes são relativamente baixos, o que indica também que os retidos apresentam uma coloração muito próxima ao suco alimentado.

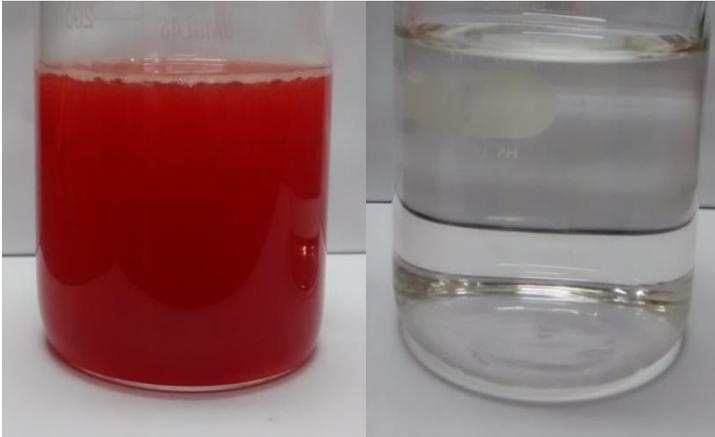
Os permeados obtidos apresentaram valores de ΔE^* de 44,56 para o processo de NF SN e de 61,6 para o processo de NF MF. Estes valores mostram uma grande variação em relação ao padrão escolhido (suco *in natura* para o processo NF SN e suco microfiltrado para o processo NF MF). Na Figura 22 pode-se observar a diferença visual

entre todas as frações obtidas no processamento, onde os permeados da NF possuem coloração muito próxima ao incolor.

Segundo Barato (2008), a perda de coloração no permeado indica a retenção de compostos responsáveis pela cor, como as antocianinas e os compostos fenólicos, o que nesta pesquisa é positivo uma vez que a manutenção da coloração durante o processamento é um parâmetro importante, já que o processamento padrão para a produção de produtos derivados do morango geralmente ocasiona o aparecimento de compostos de coloração marrom, o que para o consumidor é um sinal de qualidade inferior (GARZON; WROLSTAD, 2002).

Figura 22: Fotografias das frações obtidas no processo de filtração utilizando os processos de NF SN e de NF MF.





CONCENTRADO NF MF
(e)

PERMEADO NF MF
(f)

As imagens (a) e (b) foram obtidas no processo de NF do suco *in natura* (NF SN), representando o retido e o permeado respectivamente. O permeado apresenta coloração levemente avermelhada, em concordância com os valores de ΔE^* inferiores obtidos nessa fração. As imagens (c) e (d) representam respectivamente o retido e o permeado do processo de MF. Sabe-se que este processo é utilizado para a clarificação e remoção dos sólidos em suspensão, sendo que inúmeros trabalhos já foram realizados nessa área. Mirsaedghazi et al. (2010) avaliaram o processo de MF para o suco de romã e obtiveram um suco clarificado ao final do processo, resultado semelhante ao obtido neste trabalho, onde é visível a redução da turbidez do suco microfiltrado. As imagens (e) e (f) representam o retido e o permeado do processo de NF MF. Nesta fração, o permeado não apresentou coloração avermelhada, estando muito próxima a coloração da água pura.

As frações dos processos de filtração também foram avaliadas em relação ao teor de FT e atividade antioxidante. Na Tabela 10 estão apresentados os teores de compostos fenólicos totais (FT), a atividade antioxidante pelos métodos de ABTS e DPPH e também a quantificação de antocianinas totais (AT).

Vale ressaltar que a diferença dos valores no teor de compostos fenólicos no suco utilizado como alimentação está relacionado ao fruto utilizado na produção do suco, ou seja, foram usados diferentes lotes de morango para os diferentes experimentos. O teor de FT e de

antocianinas totais (AT), bem como a atividade antioxidante podem variar entre cultivares, diferentes formas de produção, local de cultivo e época do ano (HÄKKINEN, 2000).

O teor de FT obtido no concentrado em ambos os processos utilizados foi significativamente superior ao suco alimentado no processo. A concentração do teor de FT foi de 1,27 vezes para o processo de NF SN e de 1,20 vezes para o processo de NF MF. No entanto, a retenção dos FT, obtida pela Equação 7, foi superior a 95% conforme mostra a Tabela 10.

O fator de concentração dos FT foi menor do que o fator de redução volumétrica (FRV) de 2. Segundo Díaz-Reinoso et al. (2011) a concentração dos FT está relacionada também com as características da membrana utilizada, a configuração da mesma e interação da solução com a superfície da membrana. Ainda, segundo Laorko et al. (2011) é possível que ocorra a associação dos FT com outros solutos presentes na solução, como por exemplo polissacarídeos, gerando partículas maiores que ficam retidas na camada filtrante da membrana e muitas vezes contribuindo para o fenômeno de *fouling* da mesma (CASSANO; CONIDI; RUBY-FIGUEROA, 2014). Benedetti et al. (2013) observaram o mesmo comportamento na nanofiltração do extrato aquoso da soja para concentração de isoflavonas. Arriola et al. (2014) obteve fatores de concentração de 1,60 para o teor de FT e de 1,35 para o teor de licopeno na NF de suco de melancia.

Tabela 10: Teores de compostos fenólicos totais (FT), atividade antioxidante pelos métodos de ABTS e DPPH, antocianinas totais (AT) e o coeficiente de retenção em percentagem (%R) para as diferentes frações dos processos de NF SN e NF MF.

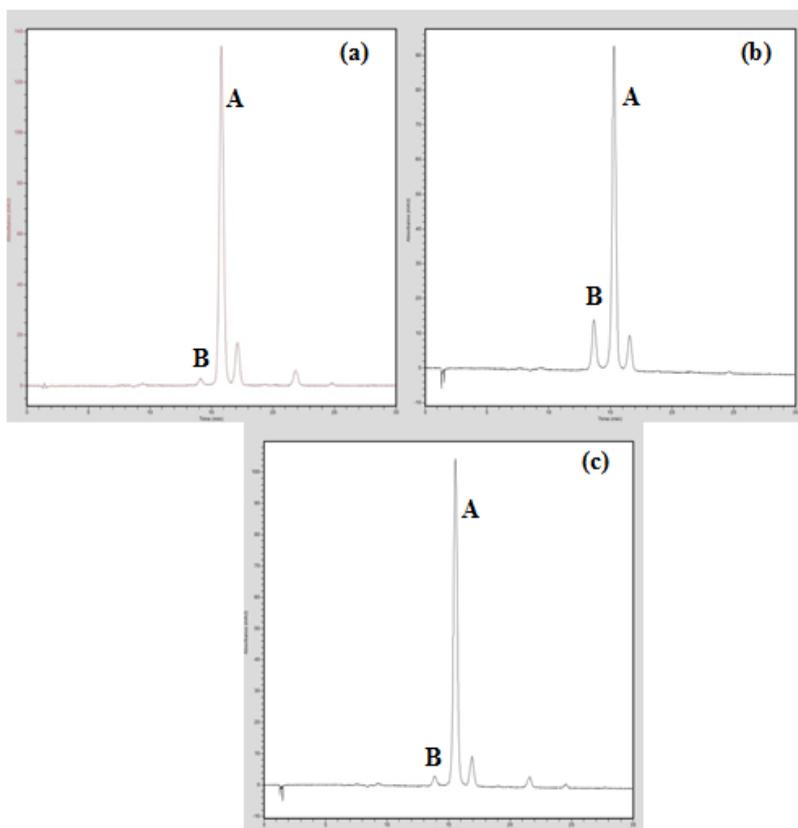
NF SN								
Amostra	FT (mgGAE.mL ⁻¹)	% R	ABTS (mgTrolox.mL ⁻¹)	% R	DPPH (mgTrolox.mL ⁻¹)	% R	AT (mg.100 mL ⁻¹)	% R
Suco <i>natura</i>	6,05 ± 0,17 ^b		4,25 ± 0,89 ^b		6,63 ± 0,18 ^a		20,1	
Concentrado	7,68 ± 0,53 ^a	97,0	8,46 ± 0,42 ^a	98,3	6,80 ± 0,35 ^a	97,8	29,5	99,0
Permeado	0,23 ± 0,01 ^c		0,14 ± 0,01 ^c		0,15 ± 0,00 ^b		0,3	
NF MF								
Amostra	FT	% R	ABTS (mgTrolox.mL ⁻¹)	% R	DPPH (mgTrolox.mL ⁻¹)	% R	AT (mg.100 mL ⁻¹)	% R
Suco microfiltrado	13,8 ± 0,3 ^b		13,8 ± 0,0 ^b		16,11 ± 1,18 ^b		10,8	
Concentrado	16,6 ± 0,3 ^a	98,3	33,9 ± 0,9 ^a	98,0	24,16 ± 1,77 ^a	99,6	16,6	97,8
Permeado	0,3 ± 0,0 ^c		0,5 ± 0,0 ^c		0,09 ± 0,01 ^c		0,36	

a,b,c - Médias seguidas com a mesma letra na vertical (coluna) não diferem estatisticamente (5% de significância).

Os teores de antocianinas totais apresentados na Tabela 10 mostraram também um acréscimo no teor destes compostos após a concentração do suco. Para o processo de NF SN observou-se uma concentração de 1,47 vezes e para o processo de NF MF de 1,53 vezes. O fator de retenção (R) destes compostos foi superior a 97%, uma vez que no permeado foram encontrados baixos teores de antocianinas.

Os teores de antocianinas encontrados no presente trabalho são próximos a valores reportados na literatura. Gimenez et al. (2001) e Garzon e Wrolstad (2002) encontraram níveis de antocianinas para o suco de morango variando de 11 mg.mL^{-1} a 27 mg.mL^{-1} . Na Figura 23 está apresentado o perfil cromatográfico do suco *in natura*, suco microfiltrado e concentrado final.

Figura 23: Cromatogramas do teor de antocianinas obtidos para o suco *in natura* (a), para o permeado MF (b) e para o retido NF (c).



O pico A visualizado na Figura 23 representa a antocianina Pelargonidina-3-*O*-glicosídeo, enquanto o pico B representa a Cianidina-3-*O*-glicosídeo. Todas as frações mantiveram o mesmo perfil cromatográfico, variando apenas na magnitude, sendo então possível afirmar que não ocorreu a degradação das antocianinas durante o processamento.

Chaves (2014) ao avaliar a capacidade antioxidante de diversos cultivares de morango encontrou como antocianina majoritária a Pelargonidina-3-*O*-glicosídeo em todos os cultivares avaliados. Ornelas-Paz et al. (2013) avaliaram a composição do morango em seis diferentes níveis de maturação, determinando que a Pelargonidina-3-*O*-glicosídeo passa a ser majoritária em um determinado nível de maturação. Crecente-Campo et al. (2012) compararam o perfil de antocianinas entre morangos cultivados de forma orgânica e tradicional e verificaram que a Pelargonidina-3-*O*-glicosídeo foi superior nos dois modos de cultivo.

Avaliando os resultados obtidos em termos de concentração dos compostos fenólicos (FT) e das antocianinas totais (AT) observa-se que estes foram inferiores ao FRV 2 utilizado. Para os teores de FT obteve-se uma concentração de 1,27 e 1,20 vezes para os processos NF SN e NF MF, respectivamente. Enquanto que para as AT os fatores de concentração atingidos foram de 1,47 e 1,53, para os processos de NF SN e NF MF, respectivamente. No entanto, o índice de retenção para estes compostos foi superior à 95%, corroborando com a quantidade destes compostos quase nula nos permeados. Além disso, conforme citado no Tópico 5.7 não foi visualizada degradação dos FT ao longo do processamento. Dessa forma, é possível afirmar que os FT e AT ficaram retidos nas resistências geradas durante o processamento, uma vez que a área da membrana de NF é muito grande para o volume de 4 L de suco utilizados nos experimentos.

Em concordância, nos processos de NF SN e NF MF verificou-se majoritariamente os mecanismos de polarização por concentração nos modelos resistivos. Esta resistência é caracterizada pela concentração dos solutos próximo a superfície da membrana e nos casos onde a solubilidade destes é ultrapassada, a ocorrência de uma camada gel. Como o suco de morango é rico em substâncias pécticas é possível que ocorra a associação dos FT com, por exemplo, polissacarídeos.

Neste contexto, considera-se que a concentração dos compostos em estudo foi muito próxima a 2, uma vez que a retenção dos compostos bioativos foi superior à 95% e não se verificou a degradação dos mesmos. Maiores volumes de suco promoveriam maior concentração destes compostos.

Quando avaliados em relação a atividade antioxidante, ambos os métodos utilizados, ABTS e DPPH, mostram um poder antioxidante significativamente ($p < 0,05$) superior para o retido final nos dois processos utilizados. Para o processo de NF SN obteve-se uma concentração de aproximadamente 2 vezes a atividade antioxidante pelo método de ABTS, enquanto que para o método de DPPH a concentração foi de apenas 1,03 vezes. Comportamento semelhante foi observado para o processo de NF MF onde a concentração pelo método de ABTS foi de aproximadamente 2,5 vezes, enquanto que para o método de DPPH foi de 1,5 vezes.

Os permeados de ambos os processos apresentaram atividade antioxidante, porém esta foi bastante baixa. Para o processo de NF SN este obteve valores de 0,14 e 0,15 mgTrolox.mL⁻¹, para os métodos de ABTS e DPPH respectivamente. Para o processo de NF MF os valores foram de 0,48 mgTrolox.mL⁻¹ para o método de ABTS e 0,09 mgTrolox.mL⁻¹ para o método de DPPH. A presença de compostos antioxidantes nos permeados está relacionada à permeação de compostos, como os FT.

Percebe-se que o comportamento apresentado pelos métodos ABTS e DPPH apresentaram um padrão, dentro do mesmo experimento, porém os valores obtidos pelos dois métodos é de difícil comparação. Vedana (2008) relatou que nenhum método é capaz de determinar a atividade antioxidante total de uma amostra, pois mecanismos distintos estão envolvidos nas reações.

Segundo Prior, Wu e Schaich (2005) o método de DPPH é capaz de atuar por diferentes mecanismos, utilizando desde processos de redução direta quanto por captura de radicais ou via transferência de átomos de hidrogênio. Além disso, Dawidowicz, Wianowska e Oksowoy (2012) relataram que diferentes concentrações de água na amostra e variações do pH podem ocasionar alterações na cinética de reação do radical, alterando então a determinação da atividade antioxidante.

Os resultados encontrados neste trabalho sugerem que o método ABTS apresenta de maneira mais eficaz a atividade antioxidante das frações obtidas. Este método é aplicável para sistemas hidrofílicos e hidrofóbicos, enquanto que o método DPPH é mais eficiente em sistemas hidrofóbicos (KIM et al., 2002).

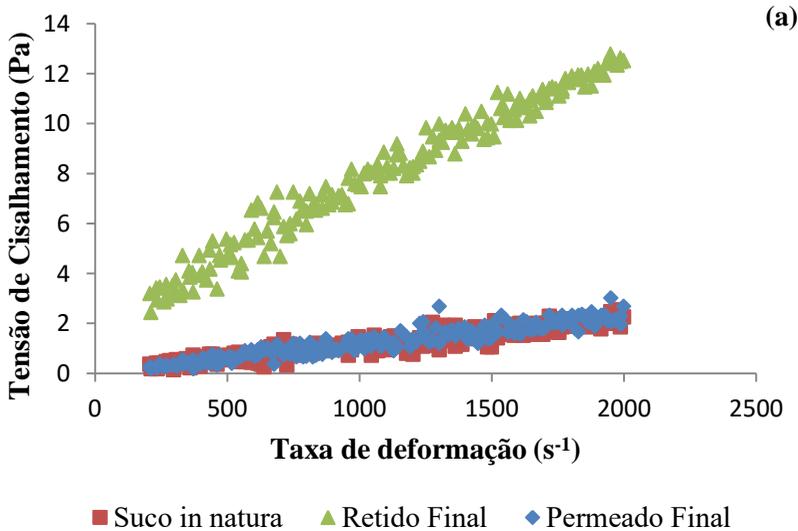
Segundo Floegel et al. (2011) deve-se considerar também que nos diferentes métodos de análise não se tem acesso a todos os

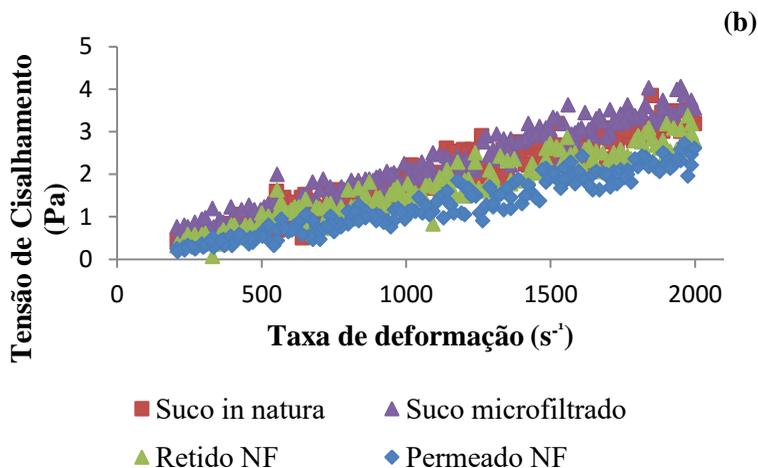
compostos antioxidantes presentes na amostra. Além disso, quando em presença de compostos de cor, estes podem sofrer interferência.

5.9 Reologia

As propriedades reológicas do fluido são um parâmetro de grande importância para os PSM, já que a viscosidade está diretamente associada com as propriedades de fluxo permeado pelo sistema (HAMINIUK et al., 2006). A Figura 24 apresenta os gráficos de taxa de deformação versus tensão de cisalhamento para as frações obtidas para o processo de NF SN e de NF MF. Foram considerados os valores de taxa de deformação superiores a 200 s^{-1} , uma vez que em valores abaixo destes o equipamento apresenta interferência.

Figura 24: Comportamento reológico para as frações obtidas no processo de NF SN (a) e de NF MF (b).





Fluidos com comportamento pseudoplástico apresentam uma redução da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de deformação, sendo que este comportamento depende principalmente da orientação das moléculas e dos sólidos em suspensão na direção do fluxo (VRIESMANN, 2008). O comportamento apresentado pelas curvas reológicas, em sua grande maioria, foi próximo ao linear, com a exceção do retido final do processo de NF, o qual apresentou comportamento semelhante ao pseudoplástico.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros do modelo da Lei da Potência, avaliada quanto à sua capacidade de descrever o comportamento reológico das frações estudadas.

Tabela 11: Parâmetros reológicos obtidos para as frações obtidas no processo de NF SN e de NF MF obtidos pelo ajuste a Lei da Potência.

Amostra	NF SN			
	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²	
Suco <i>in natura</i>	0,00212	0,91	0,94	
Retido Final	0,06988	0,68	0,98	
Permeado Final	0,00142	0,97	0,94	
	NF MF			
	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²	
	Suco <i>in natura</i>	0,00346	0,90	0,97
	Suco microfiltrado	0,00385	0,91	0,97
	Retido Nano	0,00250	0,93	0,95
Permeado Nano	0,00061	1,09	0,96	

Pode-se observar que o modelo descreve de forma satisfatória o comportamento das frações obtidas, apresentando coeficientes de determinação (R^2) de 0,94 a 0,98. O modelo da Lei da Potência determina que fluidos com o índice próximos ou iguais a 1 possuem um comportamento Newtoniano. Dentre as frações testadas, observou-se que o retido do processo de NF apresentou comportamento pseudoplástico.

Para todas as frações com valores de n acima de 0,90 o modelo de Newton foi aplicado, para obtenção da viscosidade mostrada na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros reológicos obtidos para as frações obtidas no processo de NF SN e de NF MF obtidos pelo ajuste a Lei de Newton.

Amostra	NF SN	
	$\mu * 10^{-3}$ (Pa.s)	R^2
Suco <i>in natura</i>	1,12	0,948
Permeado Final	1,17	0,948
Amostra	NF MF	
	$\mu * 10^{-3}$ (Pa.s)	R^2
Suco <i>in natura</i>	1,70	0,968
Permeado Micro	1,94	0,968
Retido Nano	1,48	0,950
Permeado Nano	1,17	0,959

Como já comentado acima, o retido final do processo NF SN apresentou comportamento pseudoplástico. Para esta fração, os modelos de Bingham e de Herschell-Buckley foram aplicados e os parâmetros obtidos estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros reológicos obtidos para o retido final do processo de NF obtidos pelos modelos de Bingham e de Herschell-Buckley.

Amostra	Modelo de Bingham			
	τ_0 (Pa)	K_b (Pa.s)	R^2	
Retido Final	1,779	0,005602	0,97	
Amostra	Modelo de Herschell-Buckley			
	τ_0 (Pa)	K_h (Pa.s)	n_h	R^2
Retido Final	0,4644	0,04470	0,74	0,98

Os modelos de Bingham e de Herschell-Buckley consideram a aplicação de uma tensão mínima, τ_0 , para que haja alguma deformação no fluido. Pode-se observar que os modelos utilizados descrevem de maneira satisfatória o comportamento reológico da fração analisada. Comparando os modelos avaliados observa-se que o valor de τ_0 ficou mais próximo a 0 no modelo de Herschell-Buckley, quando em comparação ao valor obtido pelo modelo de Bingham.

Os parâmetros K_b e K_h representam o índice de consistência e indicam o grau de resistência do fluido ao escoamento, logo, quanto maior foi este parâmetro mais viscoso este fluido será. Segundo Benitez, Genovese e Lajolo (2009) o comportamento reológico de sucos está diretamente relacionado com a dispersão de partículas sólidas em uma solução de açúcar e as interações partícula-partícula, partícula-água e partícula-açúcar. Além disso, Sharma, Mulvaney, Rizvi (2000) relataram que soluções diluídas como os sucos de laranja, maçã e vinho apresentam comportamento Newtoniano.

Com exceção do retido obtido no processo de NF SN, todas as demais frações obtiveram comportamento Newtoniano. Assim, o suco *in natura* apresentou comportamento Newtoniano, o que está de acordo com Vandresen (2007) que relatou o mesmo comportamento para suco natural de cenoura. Além disso, os permeados obtidos na NF SN e NF MF possuíram, também, comportamento Newtoniano. Segundo Rezzadori (2010) o processo de filtração utilizando membranas permite a obtenção de permeados livres de sólidos suspensos, que é um dos fatores responsáveis pela viscosidade mais elevada.

O comportamento pseudoplástico observado para o retido do processo NF SN pode ser explicado pela concentração dos sólidos em suspensão devido à redução do volume de solução. Corroborando com os resultados obtidos neste trabalho, Pelegrine, Vidal e Gasparetto (2000) ao estudarem polpas de abacaxi e manga relataram que as polpas integrais possuíam comportamento pseudoplástico, porém ao serem centrifugadas o seu comportamento tendia a Newtoniano.

6 CONCLUSÃO

A nanofiltração mostrou ser uma alternativa eficiente para a concentração dos principais compostos bioativos de suco de morango. Os fatores de retenção para FT e AT foram superiores a 95% evidenciando a eficiência do processo de concentração, independentemente quando utilizado o suco de morango *in natura* ou microfiltrado. Além disso, os compostos fenólicos concentrados apresentaram variações significativas nas suas capacidades de interação com o DPPH e ABTS. Os valores de atividade antioxidante apresentaram um incremento de 99 e 51% para o método de ABTS na nanofiltração do suco microfiltrado e do suco *in natura*, respectivamente. No método de DPPH os incrementos foram de 2,56% e 1,26%. A determinação de antocianinas totais mostrou que a Pelargonidina-3-*O*-glicosídeo é a antocianina majoritária do suco de morango. As antocianinas apresentaram o mesmo perfil cromatográfico, com índice de retenção semelhante, indicando que não houve fracionamento das mesmas. A análise da estabilidade dos compostos fenólicos totais permitiu observar que estes foram estáveis ao longo do tempo de processamento. Este trabalho também evidenciou que a principal resistência ao fluxo permeado nos processos de nanofiltração foi a polarização por concentração. Por outro lado, na microfiltração a maior resistência foi devida ao *fouling*. A modelagem matemática utilizada foi eficiente em prever o comportamento do fluxo permeado e os tipos de bloqueio de poro que ocorreram nos processos. Os modelos testados apresentaram bom ajuste aos dados experimentais exibindo valores de R^2 variando entre 0,84 e 0,99. O suco *in natura*, o permeado e o retido do processo de microfiltração e nanofiltração apresentaram comportamento Newtoniano e bom ajuste dos dados experimentais aos modelos de Newton e Lei da Potência. O retido obtido no processo de nanofiltração apresentou comportamento pseudoplástico e bom ajuste aos modelos de Bingham e de Herschell-Buckley. Por fim, os resultados obtidos para os teores de FT e AT, bem como para a atividade antioxidante dos concentrados estudados, mostraram que é viável a utilização da nanofiltração na concentração de compostos bioativos do suco de morango para produção de um suco concentrado com elevado valor nutricional que pode ser utilizado na forma em que se encontra ou adicionado a outros produtos alimentícios.

REFERÊNCIAS

AABY, K.; MAZUR, S.; NES, A.; SKREDE, G. Phenolic compounds in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) fruits: Composition in 27 cultivars and changes during ripening. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 86-97, 2012.

ANDERSON, O.M.; FRANCIS, G.W. Techniques of pigment identification. **Plant Pigments and Their Manipulation**, v. 14, p. 293–341, 2004.

ANGELO, P.M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista Institucional Adolfo Lutz**. v. 66, p. 1-9, 2007

ANTUNES, L.E.C.; PERES, N.A. Strawberry Production in Brazil and South America. **International Journal of Fruit Science**, v. 13, p. 156-161, 2013.

ARRIOLA, N.A.; SANTOS, G.D.; PRUDÊNCIO, E.S.; VITALI, L.; PETRUS, J.C.C.; AMBONI, R.D.M.C. Potential of nanofiltration for the concentration of bioactive compounds from watermelon juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, p. 2052–2060, 2014.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, p. 191-203, 2006.

BARATO, N.C. **Clarificação de suco de caju através da separação por membranas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BARROS S.T.D., **Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: Modelagem e Simulação do Fluxo de Permeado e Determinação dos Mecanismos de Fouling**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BARROS, S.T.D; MENDES, E.S; PERES, L. Influência da despectinização sobre a ultrafiltração dos sucos de acerola e abacaxi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 194 – 201, 2004.

BARREIROS, A.L.B.S.; DAVID, J.P.; DAVID, J.M. Estresse oxidativo: Relação entre geração de espécies reativas e a defesa do organismo. **Química Nova**, v. 29, p. 113-123, 2006.

BECKER, E. M.; NISSEN, L. R.; SKIBSTED, L. H. Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects review. **European Food Research and Technology**, v. 219, p. 561-571, 2004.

BENEDETTI, S., PRUDÊNCIO, E.S., MANDARINO, J.M.G., REZZADORI, K., PETRUS, J.C.C. Concentration of soybean isoflavones by nanofiltration and the effects of thermal treatments on the concentrate. **Food Research International** v. 50, p. 625-632, 2013.

BENITEZ, E.J.; GENOVESE, D.B.; LOZANO, J.E. Effect of typical sugars on the viscosity and colloidal stability of apple juice. **Food Hydrocolloids**. v. 23, p. 519-525, 2009.

BERNARDI, J.; HOFFMANN, A.; ANTUNES, L.E.C.; FREIRE, J.M. Sistema de Produção de Morango para a Mesa na Região da Serra Gaúcha e Encosta Superior do Nordeste. **Boletim Técnico Embrapa**, n. 6, 2005. Disponível em <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Morango/MesaSerraGaucha/cultivares.htm>> Acesso em 12 de Outubro de 2015.

BHATTACHARYA, S.N. **Rheology: fundamentals and measurements**. Australia: Royal Melbourne Institute of Technology, 1997.

BIESALSKI, H.; DRAGSTED, L.O.; ELMADFA, I.; GROSSKLAUS, R.; MÜLLER, M.; SCHRENK, D.; WALTER, P.; WEBER, P. Bioactive compounds: Definition and assessment of activity. **Nutrition**, v.25, p.1202–1205, 2009.

BORDIGNON JR, C. L.; FRANCESCOTTO, V.; NIENOW, A. A.; CALVETE, E.; REGINATTO, F. H. Influência do pH da solução

extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 183, 2009.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensm**, v. 28, p. 25 – 30, 1995.

BRÁS, T.; GUERREIRO, O.; DUARTE, M.F.; NEVES, L.A. Impact of extraction parameters and concentration by nanofiltration on the recovery of phenolic compounds from *Cynara Cardunculus* var. *altilis*: Assessment of antioxidant activity. **Industrial Crops and Products**. v. 67, p. 137-142, 2015.

BRUIJN, J.B.; VENEGAS, A.; BROQUEZ, R. Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality. **Desalination**, v. 148, p. 131–136, 2002.

BUENDIA, B.; GIL, M. I.; TUDELA, J.A.; GADY, A.L.; MEDINA, J.J.; SORIA, C.; LOPEZ, J.M.; TOMAS-BARBERAN, F.A. HPLC-MS analysis of proanthocyanidin oligomers and other phenolics in 15 strawberry cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 3916-3926, 2010.

CALVETE, E. O.; MARIANI, F.; WESP, C. D. L.; NIENOW, A. A.; CASTILHOS, T.; CECCHETTI, D. Fenologia, produção e teor de antocianinas de cultivares de morangueiro em ambiente protegido. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, p. 396-401, 2008.

CAPOCASA, F.; SCALZO, J.; MEZZETTI, B.; MAURIZIO BATTINO, M. Combining quality and antioxidant attributes in the strawberry: The role of genotype. **Food Chemistry**, v. 111, p. 872–878, 2008.

CASSANO, A.; CONIDI, C.; RUBY-FIGUEROA, R. Recovery of Flavonoids from Orange Press Liquor by an Integrated Membrane Process. **Membranes**, v. 4, p. 509-524, 2014.

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

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. D. L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, p. 859-871, 2009.

CARRATU, B.; SANZINI, E. Sostanze biologicamente attive presenti negli alimenti di origine vegetale. **Annali dell'Istituto Superiore di Sanita**. v.41, p. 7-16, 2005.

CHACÓN-VILLALOBOS, A., Tecnologías de Membranas en la Agroindustria Lactea, **Agronomía Mesoamericana**, v. 17, p. 243-264, 2006.

CHAVES, V.C. **Teor de antocianinas, compostos fenólicos e capacidade de captação de radicais livres de frutos de cultivares de morangueiro (*Fragaria x ananassa* Duch.)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

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

CONSTENLA, D. T.; LOZANO, J. E. Hollow fibre ultrafiltration of apple juice: macroscopic approach. **Food Science and Technology**, v. 30, p. 373-378, 1997.

CORDENUNSI, B.R.; GENOVESE, M.I.; NASCIMENTO, J.R.O.; HASSIMOTTO, N.M.A.; DOS SANTOS, R.J.; LAJOLO, F.M. Effects of temperature on the chemical composition and antioxidant activity of three strawberry cultivars. **Food Chemistry**., v. 91, p. 113-121, 2005.

CRECENTE-CAMPO, J.; NUNES-DAMACENO, M.; ROMERO-RODRIGUEZ, M.A.; VAZQUEZ-ODERIZ, M.L. Color, anthocyanin pigment, ascorbic acid and total phenolic compound determination in organic versus conventional strawberries (*Fragaria ananassa* Duch, cv Selva). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 28, p. 23-30, 2012.

CRUZ, A.P.G. **Avaliação do efeito da extração e da microfiltração do açaí sobre sua composição e atividade**

antioxidante. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

DAWIDOWICZ, A.L.; WIANOWSKA, D.; OLSZOWY, M. On practical problems in estimation of antioxidant activity of compounds by DPPH radical dot method (Problems in estimation of antioxidant activity). **Food Chemistry**, v. 131, p. 1037-1043, 2012.

DEBIEN, I.C.N., GOMES, M.T.M.S., ONGARATTO, R.S., VIOTTO, L.A. Ultrafiltration performance of PVDF/PES, and cellulose membranes for the treatment of coconut water (*Cocos nucifera* L.). **Food Science and Technology**, v. 33, p. 676–684, 2013.

DIAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J.C. Membrane concentration of antioxidants from *Castanea sativa* leaves aqueous extracts. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 95-102, 2011.

DIXON, R.A.; PAIVA, N.L. Stress-Induced phenylpropanoid metabolism. **The Plant Cell**, v. 7, p. 1085-1097, 1995.

DOMINGUES, R.C.C.; RAMOS, A.A.; CARDOSO, V.L.; REIS, M.H.M. Microfiltration of passion fruit juice using hollow fibre membranes and evaluation of fouling mechanisms. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 73-79, 2014.

EGAWA, E.Y. **Caracterização térmica e reológica de blendas de glicerol: colágeno tipo I de diferentes tecidos.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Agricultural Production/strawberry. **FAOSTAT**, 2014. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i3590e.pdf>>. Acesso em 27 de Fevereiro de 2015.

FIELD, R. W., WU, D., HOWELL, J. A., GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 250 – 272, 1995.

FLOEGEL, A.; DOE-OK, K.; SONG-JIN, C.; SUNG, J.K.; OCK, K.C. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 7, p. 1043–1048, 2011.

GARBA, Y.; TAHA, S.; CABON, J.; DORANGE, G. Modeling of cadmium salts rejection through a nanofiltration membrane: Relationships between solute concentration and transport parameters. **Journal of Membrane Science**, v. 211, n. 1, p. 51–58, 2003.

GARZON, G.A.; WROLSTAD, R.E. Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. **Journal of Food Science**. v. 67, p. 1288-1299, 2002.

GIAMPIERI, F.; TULIPANI, S.; ALVAREZ-SUAREZ, J. M.; QUILES, J. L.; MEZZETTI, B.; BATTINO, M. The strawberry: composition, nutritional quality, and impact on human health. **Nutrition**, v. 28, p. 9-19, 2012.

GIMENEZ, J.; KAJDA, P.; MARGOMENOU, L.; PIGGOTT, J. R.; ZABETAKIS, I. A study on the colour and sensory attributes of high-hydrostatic-pressure jams as compared with traditional jams. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, p. 1228–1234, 2001.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 40, p. 91-157, 2000.

GÜLÇİN, I. Antioxidant activity of food constituents: an overview. **Archives of Toxicology**, v. 86, p. 345-391, 2012.

HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA, H. Adsorptive fouling of inorganic membranes during microfiltration of vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.105, p. 138–148, 2003.

HÄKKINEN, S. **Flavonols and Phenolic Acids in Berries and Berry Products**. Tese de doutorado em Medicina, University of Kuopio, Kuopio, 2000.

HAMINIUK, C.W.I.; SIERAKOWSKI, M.R.; MACIEL, G. .; VIDAL, J.R.M.B., BRANCO, I.G.; MASSON, M.L. Rheological properties of Butia pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 2, p. 1-12, 2006.

HARBORNE, J.B.; WILLIAMS, C.A. Advances in flavonoid research since 1992. **Phytochemistry**. v. 55, p. 481-504, 2000.

HE, J.; GIUSTI, M. M. Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, p. 163-87, 2010.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v. 2, p. 393-418, 1971.

HOLLMAN, P. C. H.; KATAN, M. B. Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability. **Food and Chemical Toxicology**, v. 37, p. 937 – 942, 1999.

HORST, M.A.; LAJOLO, F.M. Biodisponibilidade de compostos bioativos em alimentos. **Biodisponibilidade de nutrientes**. v. 1, p. 772-807, 2009.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays – review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1841-1856, 2005.

IRITANI, E. A Review on modelling of pore-blocking behaviors of membranes during pressurized membrane filtration. **Drying Technology**, v. 31, p. 141-162, 2013.

JAMES, B. J.; JING, Y.; CHEN, X. D. Membrane fouling during filtration of milk - a microstructural study. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 431-437, 2003.

KAUR, S.; DAS, M. Functional foods: An overview. **Food Science and Biotechnology**, v. 20, p. 861-875, 2011.

KHAN, M. I.; ANJUM, F. M.; SOHAIB, M.; SAMEEN, A. Tackling metabolic syndrome by functional foods. **Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders**, v. 14, p. 287-297, 2013.

KHLEBNIKOV, A.I.; SCHEPETKIN, I.A.; DOMINA, N.G.; KIRPOTINA, L.N.; QUINN, M.T. Improved quantitative structure-activity relationship models to predict antioxidant activity of flavonoids in chemical, enzymatic, and cellular systems. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**. v. 15, p. 1749-1770, 2007.

KHULBE, K. C., FENG, C. Y., MATSUURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. Springer, Germany, 2008.

KIM, D.O., PADILLA-ZAKOUR, O.I. Jam processing effect on phenolics and antioxidant capacity in anthocyanin-rich fruits: cherry, plum, and raspberry. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 9, 2004.

KIM, I., KIM, J., LEE, K.; TAK, T. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 205, p. 113–123, 2002.

KOLTUNIEWICZ, A.B., NOWORYTA, A. Method of yield evaluation of pressure-driven membrane process. **The Chemical Engineering Journal**, v. 58, p. 175-182, 1995.

KRAEMER, C. F. **Construção e pré-operação de uma planta piloto de osmose inversa e nanofiltração na indústria**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B.; SARAVACOS, G. D. Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: compilation of literature data. **International Journal of Food Properties**, v. 4, p. 179-200, 2001.

LAORKO, A.; LI, Z.; TONGCHITPAKDEE, S.; YOURAVONG, W. Effect of gas sparging on flux enhancement and

phytochemical properties of clarified pineapple juice by microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 80, p. 445–451, 2011.

LEE, J.; RENNAKER, C.; WROLSTAD, R.E. Correlation of two anthocyanin quantification methods: HPLC and spectrophotometric methods. **Food Chemistry**, v. 110, p. 782 – 786, 2008.

MAGALHAES, L.M.; SEGUNDO, M.A.; REIS, S.; LIMA, J.L.F.C. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. **Analytica Chimica Acta**, v. 613, p. 1–19, 2008.

MARSHALL, A. D; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairyfluids. In: **Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, cap.1, p. 8-35, 1995.

MELLO, B.C.B.S. **Extração de própolis em meio aquoso e concentração dos extratos por nanofiltração**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

MIERZWA, J.C.; SILVA, M.C.C.; RODRIGUES, L.B.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 78, p. 78-87, 2008.

MIRSAEEDGHAZI, H.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S.M.; AROUJALIAN, A.; NAVIDBAKHSI, M. Clarification of pomegranate juice by microfiltration with PVDF membranes. **Desalination**, V. 264, p. 243–248, 2010.

MONTEIRO, F.S. **Obtenção de suco de amora-preta (*Rubus spp.*) concentrado em antocianinas utilizando processos de separação por membranas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MOTA, R. Caracterização do suco de amora-preta elaborado em extrator caseiro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 303-308, 2006.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology, center for membrane science and technology**, University of Twente, The Netherlands, 2000.

MURAKAMI, N., A.N.; AMBONI D.M.C., R.; PRUDÊNCIO S., E.; AMANTE, E.R.; ZANOTTA, M.M.; PETRUS C., J. C.; TEÓFILO, R. F. Concentration of phenolic compounds in aqueous mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil) extract through nanofiltration. **Food Science and Technology**, v. 44, p. 2211–2216, 2011.

NANDI, B.K.; DAS, B.; UPPALURI, R. Clarification of orange juice using ceramic membrane and evaluation of fouling mechanism. **Journal of Food Process Engineering**. v. 35, p. 335–504, 2012.

OLIVEIRA, R.C.; ROSSI, R.M.; BARROS, S.T.D. Estudo reológico da polpa de morango (*Fragaria vesca*) em diferentes temperaturas. **Acta Scientiarum Technology**, v. 34, p. 283-288, 2012.

ONGARATTO, R.S.; VIOTTO, L.A. Clarificação do suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenoides por microfiltração e ultrafiltração. **Brazilian Journal of Food Technology**, n. 12, 2009.

ORDÓNEZ, J.A.; RODRÍGUEZ, M.I.C.; ÁLVAREZ, L.F.; SANZ, M.L.G.; MINGUILLÓN, G.D.G.F.; PERALES, L.H.; CORTECERO, M.D.S. **Tecnología de alimentos - Alimentos de origem animal**. Porto Alegre: Artmed, v. 2, 2005.

ORNELAS-PAZ, J.; YAHIA, E.M.; RAMIREZ-BUSTAMANTE, N.; PEREZ-MARTINEZ, J.D.; ESCALANTE-MINAKATA MDEL, P.; IBARRA-JUNQUERA, V.; ACOSTA-MUNIZ, C.; GUERRERO-PRieto, V.; OCHOA-REYES, E. Physical attributes and chemical composition of organic strawberry fruit (*Fragaria x ananassa* Duch, Cv. Albion) at six stages of ripening. **Food Chemistry**, v. 138, p. 372-81, 2013.

OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; FLANAGAN, J.; DEEMER, E. K.; PRIOR, R. L.; HUANG, D. Novel fluorometric assay for hydroxyl radical prevention capacity using fluorescein as the probe.

Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 50, p. 2772-2777, 2002.

PAES, J.; CUNHA, C.R.; VIOTTO, L.A. Concentration of lycopene in the pulp of papaya (*Carica papaya* L.) by ultrafiltration on a pilot scale. **Food and bioproducts processing**, v. 96, p. 296-305, 2015.

PASCUAL-TERESA, S.; SANCHEZ-BALLESTA, M. T. Anthocyanins: From plant to health. **Phytochemistry Reviews**, v. 7, p. 281-299, 2008.

PATRAS, A.; BRUNTON, N. P.; O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, p. 3–11, 2010.

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

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, p. 791–800, 2006.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas**. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PIETTA, P. G. Flavonoids as antioxidants. **Journal of Natural Products**, v. 63, p. 1035 – 1042, 2000.

PILIPOVIK, M.V.; RIVEROL, C. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 437-441, 2005.

PINTO, M.S. **Compostos bioativos de cultivares brasileiras de morango (*Fragaria x ananassa* Duch.): caracterização e estudo da biodisponibilidade dos derivados de ácido eláxico**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.

PORTAL DO AGRONEGÓCIO. O morango, 2014. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/artigo/o-morango>>. Acesso em 20 de Julho de 2015.

PORTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. New Jersey: Noyes Publications, p. 604-609, 1990.

PRIOR, R.L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 4290-4302, 2005.

QIN, G.; LU, X.; WEI, W.; LI, J.; CUI, R.; HU, S. Microfiltration of kiwifruit juice and fouling mechanism using fly-ash-based ceramic membranes. **Food and bioproducts processing**, v. 96, p. 278-284, 2015.

RAZI, B.; AROUJALIAN, A.; FATHIZADEH, M. Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification. **Food and bioproducts processing**, v. 90, p. 841–848, 2012.

REIN, M. J.; HEINONEN, M. Stability and enhancement of berry juice color. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3106-3114, 2004.

REZZADORI, K. **Pasteurização térmica e com membranas do caldo de cana adicionado de suco de maracujá**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

REZZADORI, K.; SERPA, L. PENHA, F.M.; PETRUS, R.R.; PETRUS, J.C.C. Crossflow microfiltration of sugarcane juice – effects of processing conditions and juice quality. **Food Science and Technology**, v. 34, p. 210-217, 2014.

RICE-EVANS, C. A., MILLER, N. J., PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology Medicine**, v. 20, p. 933-956, 1996.

ROGINSKY, V.; LISSI, E.A. Review of methods to determine chain breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, v. 92, p. 235-254, 2005.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; JIMEZES-PEREZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.D. Metodologia Científica: Determinação da atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical ABTS. **Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical**, 2007a.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; JIMEZES-PEREZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.D. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH. **Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical**, 2007b.

SABLANI, S. S.; GOOSEN, M. F. A.; AI-BELUSHI, R.; WILF, M. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: A critical review, **Desalination**, v. 141, p. 269-289, 2001.

SALAH, A.; ABBASI, M.; MOHAMMADI, T. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling. **Desalination**, v. 251, p. 153–160, 2010.

SANHUEZA, R. M. V.; HOFFMAN, A.; ANTUNES, L. S. C.; FREIRE, J. M. Sistema de Produção de Morango para Mesa na Região da Serra Gaúcha e Encosta Superior do Nordeste. Importância da cultura. **Informe Agropecuário**. Disponível em <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Morango/MesaSerraGaucha/importancia.htm>>. Acesso em 02 de Setembro de 2015.

SANTOS, A.M. Melhoramento genético do morangueiro. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.27, p.24-29, 1999.

SCALZO, J.; POLITI, A.; PELLEGRINI, N.; MEZZETTI, B.; BATTINO, M. Plant genotype affects total antioxidant capacity and phenolic contents in fruit. **Nutrition**, v. 21, p. 207–213, 2005.

SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G; WAITE, T.D. **Nanofiltration – Principles and Applications**. Elsevier, Great Britain, 2006.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1. ed. São Paulo: ABES, 2001.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes. Introduction to Membranes Separations**. Elsevier, cap.1, p. 3-175, 1995.

SHARMA, S. K.; MULVANEY, S. J.; RIZVI, S.S.H. **Food processing engineering: theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience, 2000.

SILVA, F.C. **Aplicação de membranas poliméricas para obtenção de licopeno concentrado a partir de polpa de mamão (*Carica papaya* L.)**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

SILVA, V.R. **Microfiltração tangencial de soluções aquosas de pectina utilizando membranas cerâmicas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal Enology Viticulture**, v. 16, p. 44-58, 1965.

SKELLAND, A.H. Asymptotic rates of heat or mass transfer in non-newtonian laminar flow. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 6, 1967.

SOBRATTEE, M. A.; NEERGHEEN, V. S.; LUXIMONRAMMA, A.; ARUOMA, O. I., BAHORUN, T. Phenolics as potencial antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions. **Mutation Research**, v. 579, p. 200-213, 2005.

STRAATSMA, J.; BORGEMAN, G.; VAN DE HORST, H.C.; WESSELINGH, J.A. Can nanofiltration be fully predicted by a model? **Journal of Membrane Science**, v. 198, n. 2, p. 273-284, 2002.

STRASSBURGER, A. S.; PEIL, R. M. N.; SCHWENGBER, J. E.; MEDEIROS, C. A. B.; MARTINS, D. D. S.; SILVA, J. B. E. Crescimento e produtividade de cultivares de morangueiro de “dia

neutro” em diferentes densidades de plantio em sistema de cultivo orgânico. **Bragantia**, v. 69, p. 623-630, 2010.

SUI, X.; BARY, S.; ZHOU, W. Changes in the color, chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage. **Food Chemistry**, v. 192, p. 516–524, 2016.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 147-156, 2005.

TEIXEIRA, M.M.C.G.R. **Ultrafiltração no tratamento de água para consumo humano**. Dissertação de mestrado, Universidade Nova Lisboa, Lisboa, 2001.

TONELI, J.T.C.L.; MURR, F.E.X.; PARK, K.J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, p. 181-204, 2005.

TORALLES, R. P.; VENDRUSCOLO, J. L.; VENDRUSCOLO, C. T. Reologia de purê homogeneizado de pêssego: efeito da temperatura e concentração. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, p. 1-8, 2006.

TOYOMOTO, K.; HIGUCHI, A. **Microfiltration and ultrafiltration**, New York: Marcel Dekker Inc., 1992.

USHIKUBO, F.Y.; WATANABE, A.P.; VIOTTO, L.A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice using polypropylene membrane **Desalination**, v. 200, p. 549-551, 2007.

VALLS, J.; MILLAN, S.; MARTI, M. P.; BORRAS, E.; AROLA, L. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 7143-7172, 2009.

VAN DUYN, M.A.S., PIVONKA, E. Overview of the health benefits of fruit and vegetables consumption for the dietetics

professional: selected literature. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 100, p. 1511–1521, 2000.

VANDRESEN, S. **Caracterização físico-química e comportamento reológico de sucos de cenoura e laranja e suas misturas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

VEDANA, M.I.S. **Efeito do processamento na atividade antioxidante de uva**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

VERMA, S.P.; SARKAR, B. Analysis of flux decline during ultrafiltration of apple juice in a batch cell. **Food and bioproducts processing**, v. 94, p. 147–157, 2015.

VLADISAVLJEVIC, G.T.; VUKOSAVLJEVIC, P.; BUKOVIC, B. Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 241-247, 2003.

VRIESMANN, L.C. **Extração, caracterização e aspectos reológicos de polissacarídeos da polpa dos frutos de Theobroma grandiflorum (Cupuaçu)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

WATANABE, A.P.; USHIKUBO, F.Y.; VIOTTO, L.A. Evaluation of permeate flux in microfiltration of tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice using polypropylene membrane. **Desalination**, v. 200, p. 337-338, 2006.

YU, J.; LENCKI, R. W. Effect of enzyme treatments on the fouling behavior of apple juice during microfiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 413–423, 2004.

ZEMAN, L.J.; ZYDNEY, A.L. **Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications**. New York: Copyright, 1996.

ZHAO, L.; WANG, Y.; HU, X.; SUN, Z.; LIAO, X. Korla pear juice treated by ultrafiltration followed by high pressure processing or

high temperature short time. **Food Science and Technology**, v. 65, p. 283-289, 2016.