

APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NO PROCESSAMENTO DE SUCOS DE FRUTAS BRASILEIRAS¹

*Dominique Pallet*²

*Lourdes Cabral*³

*Virginia Matta*⁴

*Nelson Horácio Pezoa-García*⁵

*Hilary Castle de Menezes*⁶

*Fernando Antônio Pinto de Abreu*⁷

*Manuel Dornier*⁸

*Max Reynes*⁹

RESUMO

O Brasil apresenta uma considerável biodiversidade de fruteiras, sendo o primeiro exportador mundial de sucos de frutas. Entretanto, para a maior parte das frutas cultivadas, não há agregação de valor, com exceção do suco de laranja concentrado, que já possui uma cadeia de produção e de comercialização bem definida e estabilizada no cenário internacional. A potencialidade das frutas brasileiras é enorme. Com o intuito de agregar valor a essas frutas, a Embrapa, a Unicamp e o Cirad têm realizado, no Brasil e na França, pesquisas em parceria, visando à aplicação da tecnologia de membranas para filtração e/ou concentração de sucos e polpas e, em última instância, à melhoria das qualidades microbiológica, sensorial e nutricional dos produtos desenvolvidos. A clarificação e a pasteurização a frio são dois processos utilizados nessa parceria.

¹ Publicado originalmente sob o título *Applications des technologies membranaires aux traitements de jus de fruits brésiliens*, no periódico *Cahiers d'études et de recherches francophones/Agricultures*. Volume 14, Numéro 1, 159-163, janvier-février 2005.

² Engenheiro mecânico, Doutor em Engenharia de Processos, pesquisador do Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement (Cirad/FHLOR), Dept., B.P. 5085, 34032 Montpellier, Cedex 1, France. pallet@cirad.fr

³ Engenheira química, Doutora em Engenharia Química, pesquisadora da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas, 29.501, Guaratiba, 23020-470 Rio de Janeiro, RJ. lcabral@ctaa.embrapa.br

⁴ Engenheira química, Doutora em Tecnologia de Alimentos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas, 29.501 Guaratiba, 23020-470 Rio de Janeiro, RJ. vmatta@ctaa.embrapa.br

⁵ Tecnólogo de alimentos, D.Sc. em Tecnologia de Alimentos, professor da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade de Campinas (Unicamp), Rua Monteiro Lobato, 80, Barão Geraldo, Caixa Postal 6.121, 13083-970 Campinas, SP. nelson@fea.unicamp.br

D. Pallet et al.

Esses processos permitem a preservação de componentes termossensíveis de interesse nutricional e sensorial, como os micronutrientes, as vitaminas e os componentes do aroma e do sabor. A filtração é também utilizada para concentração de sucos ricos em moléculas funcionais, tais como os carotenóides. Por fim, foram realizados processos combinados de clarificação e de concentração osmótica para a obtenção de um suco rico em ácido ascórbico.

Termos para indexação: liqüefação enzimática, microfiltração tangencial, evaporação osmótica, *Citrus sinensis*, *Spondias tuberosa*, *Myrciaria dubia*, *Anacardium occidentale*.

APPLICATIONS DES TECHNOLOGIES MEMBRANAIRES AUX TRAITEMENTS DE JUS DE FRUITS BRÉSILIENS

RÉSUMÉ

Le Brésil présente une biodiversité fruitière remarquable et est par ailleurs le premier exportateur mondial de jus de fruit. Mais la plupart des fruits tropicaux disponibles ne sont pas valorisés et c'est surtout le jus d'orange concentré qui fait l'objet d'une exploitation industrielle. Les potentialités fruitières de ce pays sont donc énormes. Dans le but de mieux valoriser ces fruits, l'Embrapa, l'Unicamp et le Cirad mènent au Brésil et en France des recherches en partenariat sur l'application des techniques membranaires aux procédés de filtration et/ou concentration des jus et pulpes. L'objectif est améliorer les qualités microbiologique, organoleptique et nutritionnelle de ces boissons. La clarification et la pasteurisation à froid sont deux des procédés étudiés. Ils permettent de préserver les composés thermosensibles d'intérêt nutritionnel et sensoriel que sont les micronutriments, les vitamines et les composés d'arômes. La filtration a également été utilisée pour concentrer des jus riches en molécules

⁶ Tecnóloga de alimentos, Doutora em Tecnologia de Alimentos, professora da Universidade de Campinas (Unicamp), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Caixa Postal 6.121, 13083-862 Campinas, SP. hilary@fea.unicamp.br

⁷ Engenheiro de alimentos, Mestre em Tecnologia de Alimentos, técnico da Embrapa Agroindústria Tropical, Rua Dra. Sara Mesquita, 2270, Planalto do Pici, 60511-110 Fortaleza, CE. abreu@cnpat.embrapa.br

⁸ Engenheiro de alimentos, Doutor em Tecnologia de Alimentos, pesquisador do Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement (Cirad/FHLOR), Dept., B.P. 5085, 34032 Montpellier Cedex 1, France. dornier@cirad.fr

⁹ Engenheiro de alimentos, Doutor em Tecnologia de Alimentos, pesquisador do Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement (Cirad/FHLOR), Dept., B.P. 5085, 34032 Montpellier Cedex 1, France. max.reynes@cirad.fr

fonctionnelles comme les caroténoïdes. Enfin, le procédé d'évaporation osmotique a été couplé à la clarification pour obtenir une base riche en acide ascorbique.

Termes d'indexation: liquéfaction enzymatique, microfiltration tangentielle, évaporation osmotique, *Citrus sinensis*, *Spondias tuberosa*, *Myrciaria dubia*, *Anacardium occidentale*.

APPLICATIONS OF MEMBRANE TECHNIQUES TO THE PROCESSING OF BRAZILIAN FRUIT JUICE

ABSTRACT

Brazil offers a remarkable fruit biodiversity and is also the world's leading exporter of fruit juice. However, most of its tropical fruits are not widely commercialised and concentrated orange juice is the first of its exported production. The potential for exploiting the fruits of this country is therefore enormous. With the objective of better commercialising these fruits, Embrapa, Unicamp, and Cirad are conducting joint research programmes in Brazil and France on the application of membrane techniques to the microfiltration and concentration of fruit juices. The objective is to improve the microbiological, organoleptic and nutritional qualities of these drinks. Two of the processes studied are cold clarification and cold pasteurisation. They allow thermosensitive compounds of nutritional and sensory interest, such as micronutrients, vitamins, and aroma compounds to be preserved. Filtration has also been used to concentrate juices rich in functional molecules such as carotenoids. Finally, osmotic evaporation has been coupled to clarification to obtain a juice base rich in ascorbic acid.

Index terms: enzymatic liquefaction, tangential microfiltration, osmotic evaporation, *Citrus sinensis*, *Tuberosa spondias*, *Dubia myrciaria*, *Anacardium occidentale*.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o primeiro país produtor de laranja, respondendo por 34% da produção mundial, cuja maior parte é transformada em suco concentrado para exportação. Entretanto, a pasteurização, que é o tratamento térmico utilizado para estabilizar o suco, favorece a degradação dos compostos que conferem a qualidade sensorial e a nutricional das frutas, fazendo, por isso, necessária a utilização de processos alternativos não-térmicos. A utilização da tecnologia de membranas para clarificação e pasteurização a frio permitirá a obtenção de produtos com maior valor agregado, graças à preservação de componentes termossensíveis.

O consumo de sucos de frutas no Brasil encontra-se em plena expansão em todas as regiões: o Brasil possui mais de 20 pólos de fruticultura distribuídos nas Regiões Norte (Amazônia), Sul (frutas de clima temperado) e Nordeste (culturas irrigadas no Semi-Árido). Várias frutas dessas regiões apresentam composição em aroma e compostos funcionais de grande valor, particularmente as frutas ricas em antioxidantes naturais, como carotenóides, polifenóis e ácido ascórbico.

Desde 1998, a Embrapa, a Unicamp e o Cirad realizam, no Brasil e na França, pesquisas em parceria visando à valorização desses produtos sob a forma de sucos e concentrados, por meio da utilização da tecnologia de membranas.

Várias frutas foram estudadas dessa forma, com destaque para a laranja, que soma um maior conjunto de resultados. Os estudos agora se estendem a outras frutas, como umbu, caju, camu-camu, goiaba e melancia.

CLARIFICAÇÃO E PASTEURIZAÇÃO A FRIO DE SUCO DE LARANJA

O suco de laranja foi tratado preliminarmente com enzimas, por microfiltração, em membranas com diâmetro de poro de 0,2 μm , para separar o suco clarificado da fração retida polposa. O permeado estéril, de interesse comercial, pode ou não ser concentrado por processos com membranas. Pode-se ainda misturar o suco clarificado com parte da fração retida pasteurizada a fim de se obter um suco com propriedades sensoriais e nutricionais mais próximas às do suco original.

Caracterização da matéria-prima

O suco de laranja utilizado foi obtido de laranjas maduras da variedade Pera, em uma extratora do tipo FMC. A caracterização do suco *in natura* foi efetuada antes de cada ensaio de tratamento enzimático e microfiltração, quando foram realizadas as seguintes análises: extrato seco solúvel, acidez titulável, pH, viscosidade aparente a 25°C, turbidez, matéria seca total e teor de vitamina C. Os teores de carotenóides totais também foram determinados em cada uma das amostras. Os aromas foram determinados por cromatografia gasosa, e a qualidade sensorial foi avaliada por um grupo de provadores, composto por sete pessoas treinadas.

Tratamentos enzimáticos

Diferentes preparações enzimáticas comerciais (DSM e LYVEN) foram testadas (CLOTTEAU, 2001), e a otimização dos tratamentos foi efetuada tendo-se como base um plano fatorial. Os testes de hidrólise foram efetuados em alíquotas de 300 mL das amostras. O processo enzimático foi paralisado por inativação das enzimas por aquecimento a 70°C, durante 10 minutos. O suco foi resfriado imediatamente por imersão dos recipientes em água fria, e foram coletadas as amostras para análise. A hidrólise foi avaliada pela redução do teor de polpa e da viscosidade e pela perda de vitamina C. Os resultados permitiram selecionar os melhores tratamentos otimizados (Fig. 1). O melhor tratamento DSM correspondeu à utilização de 400 ppm de CLAREX CITRUS 8XL e 50 ppm de RAPIDASE TF a 45°C, durante 15 minutos. Para o tratamento LYVEN, obteve-se a melhor condição com o uso de 30 ppm de PECLYV EP e 40 ppm de PECLYVCP, a 35°C, durante 90 minutos, momento em que se observou uma ação sinérgica na associação de PECLYCEP a PECLYV CP. O tratamento LYVEN proporcionou melhores resultados em matéria de redução de viscosidade e teor de polpa, ou seja, 62% e 70%, res-

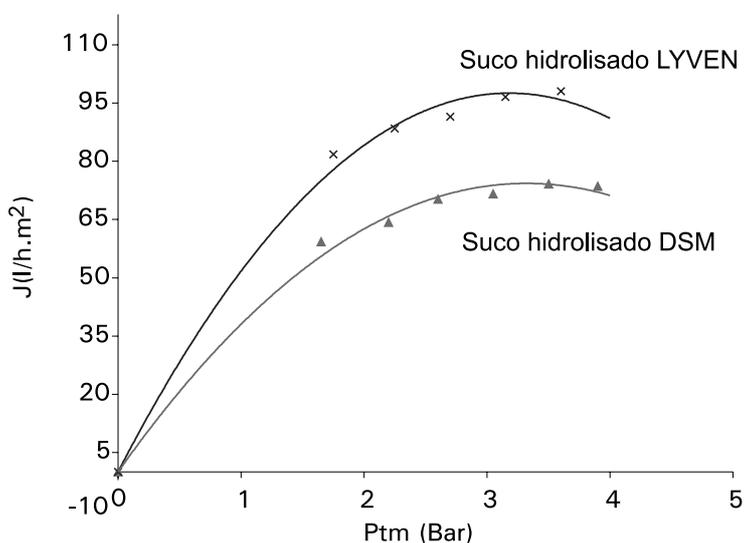


Fig. 1. Fluxo de permeado em função da Ptm a FRV = 1, U = 3 m/s, membranas orgânicas. Hidrólise DSM: 400 ppm CLAREX + 150 ppm RAPIDASE, a 45°C, durante 15 min. Hidrólise LYVEN: 30 ppm PECLYVE.

pectivamente, enquanto, com o tratamento DSM, foram obtidos 55% e 34%, respectivamente. Foi observada uma intensificação da cor amarela característica do suco de laranja após a hidrólise; 20% após a hidrólise DSM e 36% após a hidrólise LYVEN (o que corresponde a um aumento dos carotenóides totais da ordem de 33%).

Microfiltração tangencial

As unidades piloto de microfiltração utilizadas foram:

- Na Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro, uma unidade equipada com quatro membranas orgânicas tubulares montadas em paralelo, de diâmetro de poro de 0,3 μm e superfície filtrante total de 0,05 m^2 .
- No Cirad, Montpellier, França, uma unidade piloto equipada com quatro membranas tubulares de óxido de alumínio, de diâmetro de poro de 0,1 μm e área filtrante unitária de 0,005 m^2 .

Os diferentes parâmetros de processo estudados foram: velocidade tangencial, pressão transmembrana e tempo de processo (SECK, 2003). Os fluxos obtidos para os sucos estudados (não-hidrolisado, hidrolisado DSM e hidrolisado LYVEN) foram sempre superiores a 60 L/h.m^2 , valor satisfatório para uma aplicação industrial futura.

O estudo do processo de microfiltração no modo sem concentração permitiu definir os parâmetros utilizados com um FRV crescente: $P_{\text{tm}} = 2 \text{ Bar}$, $V_t = 3 \text{ m/s}$ e $T = 30^\circ\text{C}$. Os fluxos de permeado obtidos com membranas cerâmicas são superiores aos obtidos com membranas orgânicas. A hidrólise favoreceu um aumento do fluxo de permeado de 30% para as membranas orgânicas e de 50% para as membranas cerâmicas. Em modo de concentração (Fig. 2), atingiu-se um $\text{FRV} = 3$, e os fluxos correspondentes foram de 57 L/h.m^2 , quando se fez o pré-tratamento do suco com o tratamento DSM, e 75 L/h.m^2 para o suco pré-tratado com LYVEN. Os permeados obtidos apresentaram coloração fraca em todos os tratamentos enzimáticos. Entretanto, o permeado do suco hidrolisado LYVEN apresentou coloração mais intensa que aquele com tratamento DSM, aroma e sabor característicos mais marcantes, acidez mais baixa e teor de vitamina C mais elevado. A associação de tratamento LYVEN à microfiltração apresentou os melhores resultados em termos de fluxo de permeado e qualidade do permeado.

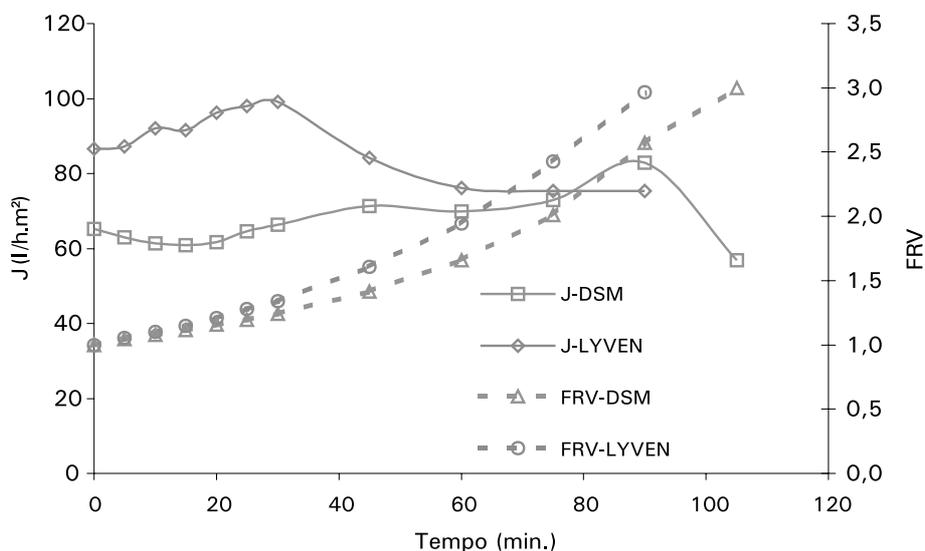


Fig. 2. Evolução do fluxo permeado e do FRV durante a microfiltração no modo concentração em membranas orgânicas dos sucos hidrolisados DSM e LYVEN: $P_{tm} = 2$ bar, $U = 3$ m/s, $T = 30^{\circ}\text{C}$. Hidrólise DSM: 400 ppm CLAREX + 150 ppm RAPIDASE, a 45°C , durante 15 minutos. Hidrólise LYVEN: 30 ppm PECLYVE EP + 40 ppm PECLYVE CP, a 35°C , durante 90 minutos.

Pasteurização da fração retida e reconstituição do suco

Na Embrapa Agroindústria de Alimentos, foi realizada a pasteurização em pasteurizador de placas, a 92°C , durante 30 segundos, com aumento rápido da temperatura e posterior resfriamento do suco. A mistura da fração retida pasteurizada com permeado estéril foi realizada em condições assépticas, em cabine de fluxo laminar.

Caracterização dos produtos obtidos

Observou-se baixo teor em ácido ascórbico nas duas frações da microfiltração. Os valores dos parâmetros de cor indicam que os componentes de coloração são fortemente retidos pela membrana, mesmo quando a retenção é reduzida pela hidrólise. Essa observação é confirmada pelos teores de carotenóides totais que são nulos nos permeados dos sucos não-hidrolisados e

hidrolisados DSM. O suco hidrolisado LYVEN, entretanto, apresentou baixo teor de carotenóides totais (cerca de 4% do teor do suco inicial).

Após a avaliação da qualidade dos produtos, observou-se que o suco reconstituído apresentou características físico-químicas próximas às do suco de laranja natural, sendo menos viscoso e contendo 19% a menos de vitamina C. Esse suco reconstituído apresentou, globalmente, uma perda de aroma, o que pode ser associado à degradação de componentes do aroma quando da pasteurização da fração retida. A análise sensorial mostrou que o suco reconstituído diferencia-se do suco fresco pela presença de um gosto de cozido. Entretanto, ficou claro que esse gosto de cozido era mais acentuado no suco reconstituído do que no suco pasteurizado. Por sua vez, o suco pasteurizado apresentou um aroma de casca de laranja mais forte e menos doce do que o do suco reconstituído.

TRABALHOS REALIZADOS COM OUTRAS FRUTAS: UMBU, CAJU, GOIABA, MELANCIA E CAMU-CAMU

Clarificação da polpa de umbu (*Spondias tuberosa*)

A polpa de umbu produzida no Nordeste brasileiro representa uma fonte de geração de renda para as populações das localidades produtoras e para as pequenas agroindústrias. Trata-se de uma fruta de grande importância social nessa região. Sua polpa foi clarificada e, dessa forma, obteve-se um permeado de sabor agradável, que pode ter aplicações tanto na forma de suco quanto como base para uma bebida pronta para consumo, como um néctar (BRUYAS, 2004).

Clarificação da polpa de caju (*Anacardium occidentale*)

Os trabalhos sobre sucos ricos em micronutrientes e pigmentos foram realizados associando hidrólise enzimática a microfiltração, visando à eliminação da turbidez do suco de caju. Sabe-se que o suco de caju é bastante consumido no Brasil, mas não é exportado. Apenas 10% da produção anual de pedúnculos é aproveitada na forma de suco integral e outros produtos de menor importância econômica. Os principais problemas relacionados ao processamento do suco de caju são a alta adstringência, a perda de vitamina C,

o escurecimento e a deposição de polpa durante a estocagem final. Nesse sentido, as pesquisas atuais estão direcionadas para a eliminação de componentes como pectinas, fragmentos celulares e alguns fenóis promotores da adstringência, usando a microfiltração, com a finalidade de utilizar esse suco em produtos elaborados, como soda, cocktail, etc.

Concentração de licopeno da polpa de goiaba (*Psidium Guajava* L.) e de melancia (*Citrullus vulgaris* L.)

As técnicas de concentração por filtração precisam ser aperfeiçoadas de forma a permitir a agregação de valor aos produtos, como aos sucos de goiaba e de melancia, nos quais se procura valorizar o licopeno. Sabe-se que o licopeno possui pequena massa molecular e, de acordo com suas afinidades químicas, praticamente todo o seu conteúdo fica na fração retida. Dessa forma, a microfiltração tangencial é um recurso de concentração de licopeno nesse tipo de polpa.

O suco de melancia apresenta uma fluidez que permite tratá-lo facilmente por microfiltração em membranas de 0,2 µm, obtendo-se uma reação retida com boa concentração em licopeno, ao contrário do que ocorre com a polpa de goiaba, que necessita de pré-tratamento enzimático.

Concentração de suco de camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.)) por evaporação osmótica

Outra técnica utilizada para a concentração de sucos de frutas é a evaporação osmótica. O suco de camu-camu, tão rico em ácido ascórbico C que dificulta seu consumo *in natura* em virtude de sua alta acidez, foi submetido à evaporação osmótica após uma clarificação prévia (RODRIGUES, 2002). A concentração em duas etapas chegou a 64° Brix, com perda de ácido ascórbico inferior a 10%. A base obtida foi utilizada em uma formulação de suco e de iogurte, e os resultados de análise sensorial mostraram boa aceitabilidade por parte dos provadores.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A aplicação de membranas no processamento de polpas de frutas brasileiras não deve ser orientada simplesmente para a obtenção de sucos clarifica-

D. Pallet et al.

dos, pois o mercado nacional requer principalmente sucos polposos. A reconstituição de sucos por reincorporação da fração retida pasteurizada é possível, como foi demonstrado em suco de laranja, mas o sabor de cozido do produto final deve ser eliminado.

A concentração de micronutrientes por microfiltração é um processo viável e fornece resultados compensadores, em particular em relação a carotenóides e a licopeno. As frações retidas, ricas em carotenóides, podem proporcionar aplicações em escala industrial.

Existe, entretanto, uma grande variedade de frutas que não possuem composição nutricional de destaque, mas que são de grande importância social nas regiões produtoras. É o caso do umbu, do qual se obteve uma fração retida de sabor agradável e com grande potencial para a fabricação de néctar e de bebidas prontas para consumo.

Um programa de trabalho complementar deve ser estabelecido para abordar a clarificação e a pasteurização a frio de outros sucos de frutas originárias ou produzidas no Brasil, como açaí, cupuaçu, sapoti, graviola, pitanga, cajá e do tamarindo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos pesquisadores e aos estudantes que contribuíram para a realização deste trabalho, em particular a Roberta Belandrino Rodrigues, Luíz Viotto, Waldemar Venturini, Olivier Bruyas, Marilidia Clotteau, Fatou Seck, Silvia Silveira Clareto e Kathleen Miranda.

REFERÊNCIAS

BRUYAS, O. **Étude de la clarification de pulpe d'umbu (*Spondias tuberosa*) par microfiltration tangentielle couplé a une hydrolyse enzymatique**. 2004. Dissertação (Mestrado)-École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, Département Industries Agroalimentaires Régions Chaudes, Montpellier, 2004.

CLOTTEAU, M. S.; DELLA MODESTA, R. C.; GOMES, F. S.; VENTURINI, W.; PALLET, D.; DORNIER, M.; REYNES, M.; CABRAL, L. M. C. **Characterisation of orange juice**

Aplicação da tecnologia de membranas no processamento de sucos de frutas brasileiras

clarified by enzymatic treatment. [Trabalho apresentado ao] IV Simposio Latino Americano de Ciencia de Alimentos, Campinas, 2001.

RODRIGUES, R. B. **Aplicação dos processos de separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu camu (*Myrciaria dubia*).** 2002. Tese (Doutorado)-Universidade de Campinas, Campinas, 2002.

SECK, F. **Étude de la stabilisation de jus d'orange par microfiltration tangentielle couplée à un traitement enzymatique.** 2003. Thèse (Master of Science)-École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, Département Industries Agroalimentaires Régions Chaudes, Montpellier, 2003.