

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE LICOPENO POR ULTRAFILTRAÇÃO A
PARTIR DE SUCO DE MELANCIA (*Citrullus vulgaris* Schard)**

Kathleen Fullin Miranda
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa García
Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Campinas-SP
2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

M672e Miranda, Kathleen Fullin
Estudo da concentração de licopeno por ultrafiltração a partir de
suco de melancia (*Citrullus vulgaris* Schard)/ Kathleen Fullin Miranda.
– Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Nelson Horacio Pezoa Garcia
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Membranas. 2. Ultrafiltração. 3. Melancia. 4. Carotenóides. 5.
Licopeno. I. Pezoa Garcia, Nelson Horacio. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(ckn/fea)

Titulo em ingles: Study of the concentration of lycopene for ultrafiltration from
watermelon juice (*Citrullus vulgaris* Schard)

Palavras-chave em inglês (Keywords): Membranes, Ultrafiltration, Watermelon,
carotenoids, Lycopene

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Nelson Horacio Pezoa Garcia

Luiz Antonio Viotto

Hilary Castle de Menezes

Roberto Hermínio Moretti

Banca Examinadora

Dr. Nelson Horacio Pezoa García
Orientador

Dra. Hilary Castle de Menezes (DTA/FEA/UNICAMP)
Membro

Dr. Luiz Antonio Viotto (DEA/FEA/UNICAMP)
Membro

Dr. Roberto Hermínio Moretti (DTA/FEA/UNICAMP)
Membro

Dedico esta Tese...

***...À minha mãe e ao meu irmão,
que acreditaram comigo.***

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se a derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota”.(Theodore Roosevelt)

“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram”.(Alexandre Graham Bell)

Agradecimentos:

O caminho para a conclusão desse trabalho não teria sido possível sem a colaboração de algumas pessoas. Portanto, gostaria de agradecer:

Ao Professor Horacio pela orientação e apoio pessoal.

Aos Professores: Hilary, Viotto, Délia, Helena e Hélia, pela acessibilidade, atenção, paciência e esclarecimentos essenciais ao desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UNICAMP que auxiliaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

À Professora Dra. Maria Aparecida Silva da FEQ/UNICAMP, pelos esclarecimentos com relação à porosimetria de mercúrio.

Ao Professor Dr. Oswaldo Luis Alves, ao Italo e ao Odair do LQES/IQ/UNICAMP, pela ajuda e boa vontade.

À Gelita pelo fornecimento da gelatina e pelos esclarecimentos técnicos.

À IFF pelo fornecimento do aroma de melancia.

À TIA pelo equipamento de filtração e membranas.

À minha mãe, Tereza, e aos meus irmãos, Christianne e Günther, por tanto amor dedicado.

À minha vó Conceição que me acompanha sempre perto do coração.

Aos meus avós Valentim e Olga e ao meu tio Elson, pelo incentivo e torcida.

Ao meu gatinho, Christian, pelo apoio, com paciência e companheirismo, pela confiança, incentivo e transporte das melancias.

À Gege, pelo companheirismo, apoio, risadas, cervejas e em especial pela amizade de tantos anos.

Aos amigos: Adair, Alex, Lauro e Sérgio, pelo companheirismo, risadas e pelo pedacinho de Viçosa em Campinas.

Às amigas: Flavinha, Hédila, Cicinha e Lívia, que mesmo longe sempre torceram pelo meu sucesso.

À tia Ana e tio Milton, pelos melhores votos de pais postiços.

À Judite, pelo porto seguro quando se fez necessário.

Aos amigos de todos os dias: Jana, Sheila, Goiano e, de forma especial, à Lu, pela amizade sólida e sincera.

Aos amigos da Batcaverna, pela ajuda no francês (Edy) quando eu ainda descascava abacaxis, pelos finais de semana e churrascos.

À Débora, pela companhia, apoio e por sempre ter estado pronta para seguir adiante comigo neste trabalho.

Aos amigos da FEA, pelo “auxílio técnico”, risadas, ouvidos e pela amizade.

E a todos que me proporcionaram uma agradável e divertida estada em Campinas, e que pela limitação do espaço não cito nominalmente.

Por fim, mas como o mais importante, a Deus, por ter seguido até o final.

Índice:

Índice de tabelas	xv
Índice de figuras	xiv
Resumo	xxiii
Summary	xxv
1 - Introdução	1
2 - Objetivos	3
2.1 – Geral.....	3
2.2 - Específicos.....	3
3 – Revisão bibliográfica	5
3.1 – Melancia.....	5
3.2 – Alimentos Funcionais.....	10
3.3 – Carotenóides.....	11
3.3.1 – Licopeno.....	14
3.4 - Gelatina.....	16
3.5 – Balas de goma de gelatina.....	16
3.6 – Processos utilizando membranas.....	17
3.7 – Ultrafiltração.....	19
3.7.1 – Fenômenos envolvidos no processo de ultrafiltração.....	22
3.8 - Pasteurização.....	23
3.9 – Enzimas em sucos de frutas.....	24
3.9.1 - Peroxidase.....	25
3.10 - Centrifugação.....	25
4 – Material e Métodos	27
4.1 – Material.....	27
4.1.1 – Matéria-prima, aditivos, coadjuvantes do processo e outros.....	27
4.1.2 – Material de laboratório e planta-piloto.....	27
4.2 – Métodos.....	29
4.2.1 – Obtenção do suco de melancia.....	29
4.2.2 – Ultrafiltração do suco de melancia.....	30
4.2.2.1 – Fator de concentração (FC).....	33
4.2.2.2 – Equação de fluxo.....	33

4.2.2.3 – Coeficiente de retenção.....	34
4.2.2.4 – Permeabilidade das membranas.....	35
4.2.2.5 – Limpeza do equipamento de ultrafiltração.....	35
4.2.2.6 – Verificação do procedimento de limpeza das membranas.....	36
4.2.3 – Pasteurização do concentrado de licopeno (retido).....	36
4.2.4 – Aplicação do concentrado de licopeno de melancia no desenvolvimento de balas de goma.....	37
4.2.4.1 – Preparo da bala de goma de gelatina e licopeno.....	38
4.2.5 – Análises físicas, químicas e físico-químicas.....	41
4.2.6 – Análise da cor das amostras.....	41
4.2.7 – Determinação qualitativa da peroxidase.....	42
4.2.8– Análises microbiológicas.....	43
4.2.9– Análise sensorial.....	43
4.2.9.1 - Análise sensorial do concentrado de licopeno.....	43
4.2.9.2 – Análise sensorial das balas de goma de melancia.....	44
4.2.10 – Porosimetria de mercúrio.....	45
4.2.11 – Planejamento experimental.....	46
4.2.11.1 - Ultrafiltração.....	46
4.2.11.2 - Pasteurização.....	47
4.2.11.3 – Centrifugação.....	48
4.2.12 - Forma de análise dos resultados.....	48
5 – Resultados e Discussões.....	51
5.1 – Caracterização da matéria-prima.....	51
5.2 – Ensaio de ultrafiltração.....	52
5.2.1 – Características do sistema de ultrafiltração e das membranas.....	52
5.2.1.1 – Caracterização do diâmetro de poro das membranas.....	52
5.2.1.2 – Velocidade de circulação do retido.....	54
5.2.1.3 – Capacidade de retenção das membranas.....	55
5.2.1.4 – Permeabilidade das membranas.....	55
5.2.2 – Planejamento experimental.....	57
5.2.2.1 – Efeito <i>fouling</i>	59
5.2.2.2 – Aumento da concentração de licopeno no retido.....	62

5.2.2.2.1 – Análise da cor das diferentes frações no suco de melancia ultrafiltrado.....	70
5.2.2.3 – Fluxo do permeado.....	75
5.2.2.4 – Análises físico-químicas.....	80
5.2.3 – Seleção dos parâmetros para o processamento final de ultrafiltração.....	80
5.3 – Ensaio de pasteurização.....	84
5.3.1 – Planejamento experimental considerando a atividade da peroxidase.....	84
5.3.2 – Análise microbiológica.....	90
5.4 – Análise sensorial.....	91
5.4.1 – Concentrado de licopeno.....	91
5.4.2 – Balas de goma de melancia.....	93
5.5 – Ensaio de centrifugação.....	97
5.5.1 – Planejamento experimental.....	97
5.5.1.1 – Aumento da concentração de licopeno no precipitado.....	98
5.5.1.2 – Análises físico-químicas.....	107
6 – Conclusões.....	111
7 – Sugestões.....	113
6 – Referências bibliográficas.....	115
Anexo 1 – Ensaio de ultrafiltração.....	125
Anexo 2 – Rendimento da extração do suco de melancia.....	149

Índice de Tabelas:

Tabela 1. Sazonalidade da melancia no Brasil.....	6
Tabela 2. Maiores produtores de melancia, em toneladas, no ano de 2003.....	8
Tabela 3. Composição química da melancia Crimson Sweet obtida no Estado de São Paulo.....	9
Tabela 4. Processos de separação com pressão como força motora e características das membranas.....	19
Tabela 5. Formulação preliminar das balas de goma de melancia.....	38
Tabela 6. Níveis utilizados para as variáveis independentes, na ultrafiltração	47
Tabela 7. Níveis utilizados para as variáveis independentes, na pasteurização.....	47
Tabela 8. Níveis utilizados para as variáveis independentes, na centrifugação.....	48
Tabela 9. Composição físico-química do suco de melancia a partir da variedade <i>Crimson Sweet</i> , determinada experimentalmente.....	51
Tabela 10. Análise microbiológica do suco de melancia usado como matéria-prima para a ultrafiltração.....	52
Tabela 11. Resultados dos ensaios de ultrafiltração em uma matriz codificada 2 ²	57
Tabela 12. Valores dos coeficientes do modelo matemático determinados pelo ajuste dos dados experimentais, na ultrafiltração.....	58
Tabela 13. Análise de Variância do modelo codificado obtido pela análise do erro puro, para o efeito <i>fouling</i> , na ultrafiltração.....	60
Tabela 14. Análise de Variância do modelo codificado obtido pela análise do erro puro, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.....	63
Tabela 15. Análise de Variância do modelo real obtido pela análise do erro puro, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.....	64
Tabela 16. Desvios dos modelos (codificado e real) calculados pela análise do erro puro, para a concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.....	65

Tabela 17. Carotenóides totais nos ensaios de ultrafiltração do suco de melancia, determinados experimentalmente.....	68
Tabela 18. Coeficiente de retenção do licopeno pela membrana, porcentagem da massa de licopeno no retido e no permeado, perdas e concentração média de licopeno no processo de ultrafiltração.....	69
Tabela 19. Valores da determinação de cor no suco inicial e no retido.....	71
Tabela 20. Resultados da análise de cor do permeado por transmitância total	74
Tabela 21. Análise de Variância do modelo codificado obtido pela análise do erro puro, para fluxo do permeado, na ultrafiltração.....	76
Tabela 22. Resultados microbiológicos da ultrafiltração.....	82
Tabela 23. Análises físico-químicas do suco inicial e frações no experimento final de ultrafiltração.....	83
Tabela 24. Resultados das análises de cor do suco inicial e retido (reflectância) e do permeado (transmitância total), no processamento final de ultrafiltração.....	84
Tabela 25. Resultados dos ensaios de pasteurização em uma matriz codificada 2 ²	85
Tabela 26. Análise de Variância do modelo codificado obtido pela análise do SQ residual, para inativação enzimática, na pasteurização.....	86
Tabela 27. Análise de Variância do modelo real obtido pela análise do SQ residual, para inativação enzimática, na pasteurização.....	87
Tabela 28. Desvios dos modelos codificados e reais calculados pela análise do SQ residual, na pasteurização.....	88
Tabela 29. Microbiologia dos tratamentos térmicos de pasteurização.....	91
Tabela 30. Teste triangular (monocaudal, $p=1/3$): Número mínimo de respostas correta para que exista diferença significativa entre as amostras.....	92
Tabela 31. Microbiologia dos tratamentos térmicos de pasteurização do suco simples e do concentrado de licopeno.....	93
Tabela 32. Composição das balas de gomas de melancia.....	94
Tabela 33. Análise microbiológica das balas de goma de melancia.....	94

Tabela 34. Formulação das balas de goma de melancia utilizando concentrado de licopeno obtido por ultrafiltração seguida de centrifugação.....	97
Tabela 35. Delineamento experimental para centrifugação do suco de melancia.....	98
Tabela 36. Análise de Variância do modelo codificado obtido pela análise do erro puro, para concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	99
Tabela 37. Análise de Variância do modelo real obtido pela análise do erro puro, para concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	100
Tabela 38. Desvios dos modelos codificados e reais calculados pela análise do erro puro, na centrifugação.....	101
Tabela 39. Caracterização do suco inicial utilizado nos ensaios de centrifugação de suco de melancia, por planejamento experimental completo 2^3	107
Tabela 40. Massa inicial e das frações obtidas na centrifugação do suco de melancia.....	108
Tabela 41. Resultados físico-químicos dos ensaios de centrifugação de suco de melancia, por planejamento experimental 2^3	109
Tabela 42. Resultados físico-químicos dos ensaios de centrifugação de suco de melancia, por planejamento experimental 2^3	110
Tabela 43. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 1 de ultrafiltração.....	126
Tabela 44. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 2 de ultrafiltração.....	128
Tabela 45. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 3 de ultrafiltração.....	130
Tabela 46. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 4 de ultrafiltração.....	132
Tabela 47. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 5 de ultrafiltração.....	134

Tabela 48. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 6 de ultrafiltração.....	136
Tabela 49. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 7 de ultrafiltração.....	138
Tabela 50. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 8 de ultrafiltração.....	140
Tabela 51. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 9 de ultrafiltração.....	142
Tabela 52. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 10 de ultrafiltração.....	144
Tabela 53. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 11 de ultrafiltração.....	146
Tabela 54. Rendimento do processamento de suco de melancia.....	149

Índice de Figuras:

Figura 1a. Melancias arredondadas, de casca lisa rajada verde e amarelo.....	7
Figura 1b. Fatias de melancia mostrando a intensa coloração vermelha devida ao licopeno.....	7
Figura 2. Estrutura de alguns carotenóides, incluindo licopeno e β -caroteno..	12
Figura 3. Diagrama esquemático do sistema de ultrafiltração em batelada.....	20
Figura 4. Esquema do equipamento de ultrafiltração.....	28
Figura 5. Fluxograma do processamento de suco de melancia.....	29
Figura 6. Imagens das membranas utilizadas obtidas por microscopia de varredura (MEV).....	30
Figura 7. Equipamento piloto utilizado nos ensaios de ultrafiltração.....	31
Figura 8. Fluxograma do processo de ultrafiltração e pasteurização do retido	32
Figura 9. Esboço do pasteurizador montado para pasteurização do concentrado de licopeno.....	37
Figura 10. Fluxograma do processamento de balas de goma de melancia utilizando concentrado de licopeno obtido por ultrafiltração.....	40
Figura 11. Ficha de respostas para análise sensorial de gomas de melancia.	45
Figura 12. Distribuição de diâmetro de poros obtida por porosimetria de mercúrio.....	53
Figura 13. Isotermas de adsorção e dessorção para as membranas analisadas.....	53
Figura 14. Velocidade de circulação da água no sistema de ultrafiltração em função da pressão transmembrana e da rotação da bomba.....	54
Figura 15. Fluxo de água permeada no sistema de ultrafiltração em função da pressão transmembrana.....	56
Figura 16. Superfície de resposta para Temperatura de processamento X Pressão transmembrana, para o efeito <i>fouling</i> , na ultrafiltração.....	61
Figura 17. Superfície de contorno para Temperatura X Pressão transmembrana, para o efeito <i>fouling</i> , na ultrafiltração.....	61
Figura 18. Desvio do modelo gerado pelo erro puro entre o codificado e o real, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.....	65

Figura 19. Superfície de resposta para Temperatura de processamento X Pressão transmembrana, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.....	66
Figura 20. Superfície de contorno para Temperatura de processamento X Pressão transmembrana, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.....	67
Figura 21. Diagrama da determinação de cor do suco inicial de melancia e do retido, na ultrafiltração.....	70
Figura 22. Retido coletado após atingir FC 2 na ultrafiltração.....	72
Figura 23. Diagrama da determinação de cor do permeado obtido por ultrafiltração do suco de melancia.....	74
Figura 24. Permeado coletado após atingir FC 2 na ultrafiltração.....	75
Figura 25. Fluxo do permeado relativo aos ensaios de ultrafiltração.....	78
Figura 26a. Variação da massa normalizada em função do tempo de processo, para a ultrafiltração.....	79
Figura 26b. Variação da massa normalizada em função do tempo de processo detalhando formato da curva formada, exemplificado pelos ensaios de ultrafiltração 7 e 8.....	79
Figura 27. Sobreposição das superfícies de contorno obtidas do planejamento experimental de ultrafiltração.....	81
Figura 28. Desvio do modelo gerado pelo SS residual entre o codificado e o real, na pasteurização.....	88
Figura 29. Superfície de resposta para Temperatura X Tempo de residência, para o tempo de reativação da peroxidase, na pasteurização.....	89
Figura 30. Superfície de contorno para Temperatura X Tempo de residência, para o tempo de reativação da peroxidase, na pasteurização.....	90
Figura 31. Distribuição das notas dadas aos atributos cor, aroma, sabor, textura e impressão global, no teste de aceitação realizado para a goma de melancia.....	95
Figura 32. Gráfico de intenção de compra da goma de melancia.....	96

Figura 33. Desvio do modelo gerado pelo erro puro entre o codificado e o real, para concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	102
Figura 34. Superfície de resposta para Força centrífuga X Tempo de processo, fixando a Temperatura em 35°C, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	103
Figura 35. Superfície de contorno para Força centrífuga X Tempo de processo, fixando a Temperatura em 35°C, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	103
Figura 36. Superfície de resposta para Força centrífuga X Temperatura de processamento, fixando o Tempo em 45min, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	104
Figura 37. Superfície de contorno para Força centrífuga X Temperatura de processamento, fixando o Tempo em 45min, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	105
Figura 38. Superfície de resposta para Tempo de processo X Temperatura de processamento, fixando a Força centrífuga em 1000g, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	106
Figura 39. Superfície de contorno para Tempo de processo X Temperatura de processamento, fixando a Força centrífuga em 1000g, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.....	106
Figura 40. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 1.....	126
Figura 41. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 1.....	127
Figura 42. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 2.....	128
Figura 43. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 2.....	129
Figura 44. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 3.....	130
Figura 45. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 3.....	131
Figura 46. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 4.....	132

Figura 47. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 4.....	133
Figura 48. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 5.....	134
Figura 49. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 5.....	135
Figura 50. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 6.....	136
Figura 51. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 6.....	137
Figura 52. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 7.....	138
Figura 53. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 7.....	139
Figura 54. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 8.....	140
Figura 55. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 8.....	141
Figura 56. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 9.....	142
Figura 57. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 9.....	143
Figura 58. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 10.....	144
Figura 59. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 10.....	145
Figura 60. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 11.....	146
Figura 61. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 11.....	147

Resumo:

O objetivo dessa pesquisa foi estudar a concentração de licopeno da melancia por ultrafiltração. A melancia apresenta uma concentração mais elevada de licopeno que o tomate, considerado como referência. A ultrafiltração utilizou quatro módulos de membranas cerâmicas, com 200cm² de área de superfície total e 0,01µm de diâmetro de poros. Os processos foram conduzidos em batelada realizando 11 ensaios, de acordo com planejamento experimental completo (2²). Foi utilizada uma frequência para obter 1500rpm na bomba, com velocidade nominal de circulação entre 3,70 e 4,69m/s, e o fator de concentração 2. As variáveis independentes foram: temperatura de processo (25-45°C) e pressão transmembrana (PTM) (1,5-3,5bar); as respostas foram: efeito *fouling*, aumento da concentração de licopeno no retido e fluxo inicial do permeado. O efeito *fouling* sofreu apenas influência linear da PTM, para a faixa estudada. A concentração de licopeno, relativa a concentração inicial do suco, variou de 78 a 88%, aumentando, de forma linear, com a PTM e, de forma linear e quadrática, com o aumento da temperatura. O fluxo inicial do permeado aumentou com a PTM e, de forma menos acentuada, com a temperatura. O efeito *fouling* atuou no decréscimo do fluxo. Os menores valores de fluxo inicial foram dos ensaios 5 (25°C/2,5bar) (57,19kg/h·m²) e 7 (35°C/1,5bar) (68,80kg/h·m²). Os demais ensaios variaram de 86,04 a 103,00kg/h·m². O permeado apresentou condições microbiológicas aceitáveis. A presença de peroxidase foi detectada em todas as frações. O retido foi acidificado a pH 4,3 e pasteurizado (83°C/ 45s) para a aplicação em balas de gomas. Estas balas, em fase inicial de desenvolvimento, obtiveram avaliação na análise sensorial de 6,14 a 7,58, em escala de 1 a 9, para os atributos aroma, sabor, cor, textura e impressão global. Um total de 48% de julgadores provavelmente compraria o produto. Por teste triangular, foi detectada diferença, a 95% de significância, entre dois tratamentos com mesma PTM (2,5bar) e temperaturas diferentes (35 e 40°C). O retido foi acidificado e pasteurizado antes do teste sensorial. Foi observado, ainda, que a centrifugação pode ser utilizada como tratamento adicional a ultrafiltração, resultando em concentrações mais elevadas de licopeno no precipitado

Summary:

The aim of this work was to study lycopene concentration in watermelon juice using ultrafiltration. Watermelon has a greater lycopene concentration than tomato, which is considered as the reference. For the ultrafiltration 4 ceramic membrane modules were used, with a total surface area of 200cm² and a pore diameter of 0,01µm. A batch process was used with 11 experiments, according to a complete experimental design (2²). The frequency of the pump was adjusting to reach 1500rpm giving a concentration factor of 2. The independent variables were: process temperature (25-45°C) and transmembrane pressure (TMP) (1.5-3.5bar); the responses were: fouling effect, lycopene concentration in the retentate and initial permeate flow rate. It was observed that the fouling effect was only influenced by the linear form of TMP, in the range studied. The lycopene concentration, relative to the initial juice concentration, varied from 78 to 88%, increasing with TMP in a linear way and with temperature in a linear and quadratic way. The initial permeate flow rate increased with TMP and a smaller increase was observed with increase in temperature. Fouling affected the reduction in flow rate. The smallest values for final permeate flow rate were in tests 5 (25°C/2.5bar) (68.80kg/h·m²) and 7 (35°C/1.5bar) (57.19kg/h·m²). In the other tests, this value varied from 86.04 to 103.00kg/h·m². The permeate showed an acceptable microbiological condition. The presence of peroxidase was detected in all the fractions. The retentate was acidified to pH4.3 and pasteurized (83°C/45s) for application in the products, in this case, gum candies. In the preliminary development of phase, these gums were evaluated by sensory analysis. The scores obtained in the sensory analysis ranged from 6.14 to 7.58, on a scale from 1 to 9 for the attributes: odor, taste, color, texture and overall impression. A total of 48% of the consumers would probably buy the product. In the triangular test, a difference was detected, 95% significance, between the two treatments with the same TMP (2.5bar) and different temperatures (35 and 40°C). The retentate was acidified and pasteurized before the sensory tests. It was also observed that centrifugation could be used as an additional treatment to ultrafiltration, resulting in a higher lycopene concentration in the precipitate.

1 – Introdução:

Alguns alimentos têm recebido a denominação de funcionais e nutracêuticos, com base nos componentes de que são fontes e nos benefícios que proporcionam à saúde. O mercado para esses produtos tem se apresentado em grande expansão nos últimos anos.

Os elementos responsáveis por essa “funcionalidade” são chamados de fitoquímicos, quando de origem vegetal (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002). Entre eles estão os carotenóides, que deixaram de ser apreciados apenas por sua atividade pró-vitáminica A, e passaram a ser estudados também por outras atividades biológicas (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002; SHI & MAGUER, 2000). Dentro do grupo de carotenóides destacam-se o α -caroteno, o β -caroteno e o licopeno.

Os carotenóides possuem propriedades intimamente ligadas às suas estruturas, que vão além de seu papel como corante. Estudos epidemiológicos em animais apontam fortemente o licopeno, por sua estrutura, como eficiente na redução de risco de câncer, especialmente de próstata e doenças cardiovasculares (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B, 2002).

O tomate tem sido considerado sempre como a principal fonte de licopeno, porém o Brasil possui uma série de outras frutas com maior concentração deste carotenóide, como a melancia e a goiaba vermelha, e outras como a pitanga, também importante fonte de licopeno. Este carotenóide é o responsável pela coloração vermelha da melancia (ZECHMEISTER & TUZSON, citado por TEOTIA *et al.*, 1984 (MORI, E. E. M., 1996)). A cultura da melancia é atualmente encontrada em todas as regiões tropicais e de climas temperados do globo. A produção mundial duplicou nos últimos dez anos, estando o Brasil entre os dez maiores produtores (FAO, 2004).

A produção de licopeno para uso industrial é realizada por via química, processos biotecnológicos e pela extração de plantas. A comercialização na forma de extratos naturais é baseada no tomate como matéria-prima (MALDONADE, I. R., 2003). O uso de extratos de licopeno a partir de melancia seria uma alternativa

interessante, visto que a melancia apresenta um teor mais elevado desse carotenóide que o tomate.

Objetivando estudar a concentração do licopeno a partir de suco de melancia, utilizou-se a ultrafiltração, que permite concentrar e/ ou fracionar fluidos.

A ultrafiltração estabiliza sucos de fruta a temperaturas moderadas (25-45°C). A pressão é a força motriz e o produto a ser filtrado é bombeado paralelamente à superfície da membrana as que promovem a separação em duas frações: permeado e retido. Este último também denominado retentado, na maioria dos trabalhos científicos que utilizam membranas na separação de componentes em fluídos alimentícios.

O suco de melancia apresenta características como baixa viscosidade e considerável teor de licopeno. Esse carotenóide apresenta massa molecular pequena. Contudo, por suas características e afinidades químicas observou-se que este componente fica retido quase que totalmente no retido, quando filtrado por uma membrana de 0,01µm de diâmetro dos poros. Por estas características, a melancia adequou-se bem a processos com utilização de membranas para concentração de licopeno.

O estudo da ultrafiltração foi desenvolvido em uma unidade piloto, da TIA, com o uso de quatro módulos de membrana com diâmetro dos poros de 0,01µm e superfície filtrante de 50cm² cada uma. Os seguintes parâmetros foram estudados: temperatura (25-45°C) e diferença de pressão transmembrana (1,5-3,5bar) do processo, com frequência fixa de 1500rpm na bomba e para um fator de concentração (FC) igual a 2. O efeito *fouling* e a queda da velocidade do retido com o tempo de processo foram observados. Além disso, foram avaliadas: a capacidade de filtração, o aumento da concentração de licopeno no retido e as características físico-químicas do suco inicial e das frações (retido e permeado).

2 - Objetivos:

2.1 - Geral:

Estudar as condições de concentração de licopeno no retido utilizando o processo de ultrafiltração.

2.2 – Específicos:

Determinar a influência dos parâmetros de controle (diferença de pressão transmembrana e temperatura), para o processo de ultrafiltração de suco de melancia. Estudar a possibilidade de concentração de licopeno e seu maior teor de concentração para as variáveis nas faixas estudadas. Avaliar a possibilidade de aplicação desse concentrado na formulação de alimentos, por exemplo, gomas de gelatina.

Estudar a possibilidade de concentração de licopeno pelo processo de centrifugação.

3 – Revisão Bibliográfica:

3.1-Melancia:

A melancia (*Citrullus vulgaris* Schard) é provavelmente originária do norte da África, embora algumas evidências indiquem, também, que possa ser da Índia (EMATER-RONDÔNIA, 2004). Acredita-se que seja uma espécie conhecida e cultivada pelo homem há mais de 4 mil anos (EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA, 2004). A melancia pertence à família das *Curcubitáceas*, a mesma da abóbora e do melão. É uma planta de caule rasteiro e ramificado, com folhas ovais divididas em 3 lobos, apresentando estruturas em espiral presas ao caule, denominadas "gavinhas" (EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA, 2004).

A melancia é arredondada ou alongada, de casca lisa, verde ou rajada por manchas amareladas (Figura 1 a). É uma hortaliça de grande porte que em condições normais de produção tem seu peso variando entre 10 e 25Kg, conforme o cultivo (EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA, 2004). Sem refrigeração, conserva-se bem durante uma semana, se guardada em lugar fresco e arejado (EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA, 2004).

A cultura da melancia exige climas quentes ou temperado-quentes e é atualmente encontrada em todas as regiões tropicais do globo (EMATER-RONDÔNIA, 2004). As temperaturas ideais variam entre 18 e 25°C (MORI, E. E. M., 1996). Necessita de boa disponibilidade de água durante o período de crescimento da planta e de solos profundos, bem estruturados, areno-argilosos, isentos de compactação, com boa drenagem interna e não sujeitos à inundação (TESSAROLI et al., 1984, citado por MORI, E. E. M., 1996). A Tabela 1 apresenta a sazonalidade da melancia no Brasil.

Tabela 1: Sazonalidade da melancia no Brasil.

<i>Jan</i>	<i>Fev</i>	<i>Mar</i>	<i>Abr</i>	<i>Mai</i>	<i>Jun</i>	<i>Jul</i>	<i>Ago</i>	<i>Set</i>	<i>Out</i>	<i>Nov</i>	<i>Dez</i>
***	**	**	**	**	*	*	*	**	***	***	***

*** boa oferta ** oferta estável * escassez

Fonte: (CEAGESP. 2004).

A melancia apresenta polpa abundante, com cor variando entre branco-rósea, amarelada, vermelha ou purpúrea, e com as sementes avermelhadas ou pretas (EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA, 2004). A polpa compreende cerca de 60% do fruto inteiro, enquanto os outros 40% correspondem à casca e sementes (TEOTIA *et al.*, 1994, citado por MORI, E. E. M., 1996). Contêm cerca de 90% de água, sendo por esse motivo uma das frutas mais refrescantes existentes (EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA, 2004), ideal para ser consumida nas épocas de muito calor pela suas propriedades hidratantes.

Além de doce, a melancia é muito refrescante e muito nutritiva. Possui hidratos de carbono (em especial açúcares), β -caroteno (pro-vitamina A) e vitaminas do complexo B. Também apresenta cálcio, fósforo e ferro. Apresenta uma quantidade considerável de licopeno, em torno de 4,1mg de licopeno/100g de polpa, o qual confere uma intensa coloração vermelha a polpa (Figura 1 b) e ao qual se atribui a propriedade de reduzir o risco de câncer e oxidação celular (PERKINS-VEAZIE *et al.*, 2002).

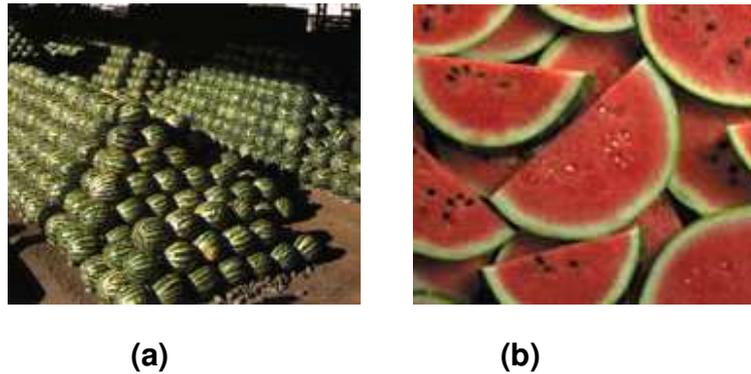


Figura 1. (a) melancias arredondadas, de casca lisa rajada verde e amarelo; **(b)** fatias de melancia mostrando a intensa coloração vermelha devida ao licopeno.

Os principais açúcares presentes na melancia são a glicose, frutose, sacarose e maltose. Os teores de glicose e frutose (aproximadamente 5,0%) são mais altos que os de sacarose e maltose (aproximadamente 2,5%). O total de substância pécnicas varia de 0,09 a 0,10% (TEOTIA *et al.*, 1984, citado por MORI, E. E. M., 1996).

Segundo ZECHMEIISTER & TUZSON (TEOTIA *et al.*, 1984, citado por MORI, E. E. M., 1996), o licopeno é o responsável pela coloração vermelha da melancia. Esse carotenóide e seus neo-isômeros são os principais pigmentos constituintes da melancia, equivalendo a 73,7% e 7,6% do total de pigmentos, respectivamente. Outros carotenóides em quantidades apreciáveis são: fitoeno (2,1%), fitoflueno (1,4%), β -caroteno (4,1%) e α -caroteno (0,4%) (MORGAN, R.C., 1967, citado por MORI, E. E. M., 1996).

A Tabela 2 mostra que a China é o maior produtor mundial de melancia, tendo produzido 66.434.289 toneladas em 2003, seguida pela Turquia e pelo Iran com 4.250.000 e 1.902.000 toneladas, respectivamente. A produção do Brasil, de 620.000 toneladas nesse mesmo ano, é considerada pequena, comparada aos primeiros produtores mundiais.

Tabela 2: Maiores produtores de melancia, em toneladas, no ano de 2003.

<i>País</i>	<i>Produção de melancia (10⁶ ton)</i>
China	66,434,289
Turquia	4,250,000
Iran	1,902,000
Estados Unidos	1,745,600
Egito	1,450,000
México	970,055
Coréia	839,644
Sudão	714,000
Grécia	650,000
Brasil	620,000

Fonte: (FAO, 2004)

A melancia é cultivada no Brasil desde o Século XVI (24), podendo ser plantada praticamente em todo o território. No volume e no valor econômico, a melancia está entre os dez primeiros lugares na lista das hortaliças comercializadas no mercado nacional (EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA, 2004).

Os principais pólos produtores de melancia no país estão no sul e sudeste, onde os Estados do Rio Grande do Sul e de São Paulo abarcam quase a metade de toda a produção. O nordeste, nas áreas irrigadas do Vale do Rio São Francisco, mais precisamente Bahia e Pernambuco, é responsável por cerca de 1/4 do total produzido. Parte dessa produção destina-se à exportação, especialmente para alguns países da própria América do Sul (EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA, 2004).

As principais variedades atualmente cultivadas no Brasil são de origem americana ou japonesa, destacando-se a Crimson Sweet, Pérola e Jubille. Dentre essas variedades, a Crimson Sweet, de origem americana, foi utilizada pelo seu teor de licopeno considerado médio, de 4,1mg/100g (Tabela 3) e sua alta produtividade. Essa variedade apresenta casca verde-escura rajada, com um formato arredondado, com cerca de 30 a 40cm de comprimento e 25 a 30cm de diâmetro. Seu peso varia de 11 a 14kg, podendo atingir de 20 a 22kg. É firme e resistente ao transporte, apresenta uma polpa de coloração vermelha intensa com sementes miúdas, um excelente sabor e uma textura fina (MORI, E. E. M., 1996). A composição química desta variedade é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química da melancia Crimson Sweet obtida no Estado de São Paulo.

<i>Determinações</i>	<i>Melancia</i>
Umidade (%)	90,79
Sólidos solúveis (%)	9,20
Açúcares totais (%)	6,73
Açúcares redutores (%)	4,66
Fibras (%)	0,14
Cinzas (%)	0,30
pH	5,35
Licopeno (mg/100g)	4,12
Pectina (%)*	0,0095

*-calculado como pectato de cálcio

Fonte: (MORI, E.E.M., 1996)

Apesar de sua importância, ainda existe uma carência de estudos a respeito da melancia na área tecnológica, estudos estes que poderiam vir a ajudar a impulsionar o comércio e o consumo desse fruto.

3.2 – Alimentos funcionais:

A definição de um alimento funcional pode ser muito ampla e variada. Um alimento funcional pode ser considerado como um ingrediente que pode ter valor nutricional acima do normal (HURST, W. J., 2002). Quatro possíveis mecanismos podem ser considerados para tornar um alimento mais funcional: eliminação de componentes que apresentam um efeito fisiológico negativo, aumento da concentração do componente que contribui com aspectos benéficos, adição de um novo componente que tenha características benéficas e substituição parcial de um componente negativo por outro positivo, sem afetar o valor nutricional do alimento (GIBSON & FULLER, 1998, citado por HURST, W. J., 2002).

“Alimentos funcionais” é um conceito que está rapidamente emergindo na área de nutrição. Eles têm se tornado uma das mais interessantes áreas de estudo, sendo alvo de interesse não apenas dos consumidores mas também dos cientistas (CLIDESDALE, 1997; MILNER, 1999, citado por HURST, W. J., 2002).

O termo alimento funcional foi primeiramente introduzido no Japão na década de 80. O termo fez referência a alimento processado contendo níveis significantes de componente biologicamente ativo que especificamente ofereciam benefícios à saúde ou desejável função fisiológica, além da função nutricional (GOLDBERG, I., 1994; HASLER, C. M., 1998; HURST, W. J., 2002).

Apesar da biodiversidade brasileira, os consumidores ainda dispõem de poucos alimentos funcionais obtidos a partir de matérias-primas locais e desenvolvidos levando-se em conta especificamente nossa cultura alimentar (BIANCO, N., n.d.).

3.3 - Carotenóides:

Os carotenóides possuem propriedades especiais, as quais estão intimamente ligadas às suas estruturas. A estrutura básica é um tetraterpeno de 40 carbonos, formado por oito unidades isoprenóides de cinco carbonos, ligados de tal forma que a molécula é linear e simétrica, com a simetria invertida no centro (GROSS, J., 1991; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002). São acíclicos, monocíclicos ou dicíclicos. Geralmente ocorrem na natureza na forma *trans*, a configuração mais estável (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002).

Os carotenóides apresentam boa estabilidade na faixa de pH dos alimentos que os contêm e não são afetados por substâncias redutoras. Contudo, apresentam suscetibilidade à isomerização e degradação oxidativa, limitada solubilidade em óleos e insolubilidade em água. Eles são encontrados na natureza como soluções oleosas, dispersões coloidais ou complexados com proteínas, assim ocorrem tanto em meio lipídico quanto aquoso. Os carotenóides são, portanto, comercializados como suspensões oleosas para alimentos a base de óleo, ou como emulsões ou preparações coloidais dispersíveis em alimentos a base de água. Desta forma os carotenóides são fisicamente estabilizados (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002).

Carotenóides com estrutura de hidrocarbonetos são coletivamente chamados de carotenos. Alguns carotenos acíclicos são comumente detectados em alimentos, entre eles o fitoeno, o fitoflueno, o neurosporeno e o licopeno (Figura 2) (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002). A ciclização dos carotenóides ocorre somente nas extremidades, formando anéis β e ϵ . O β -caroteno tem dois anéis β enquanto o α -caroteno possui um anel β e um anel ϵ (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002).

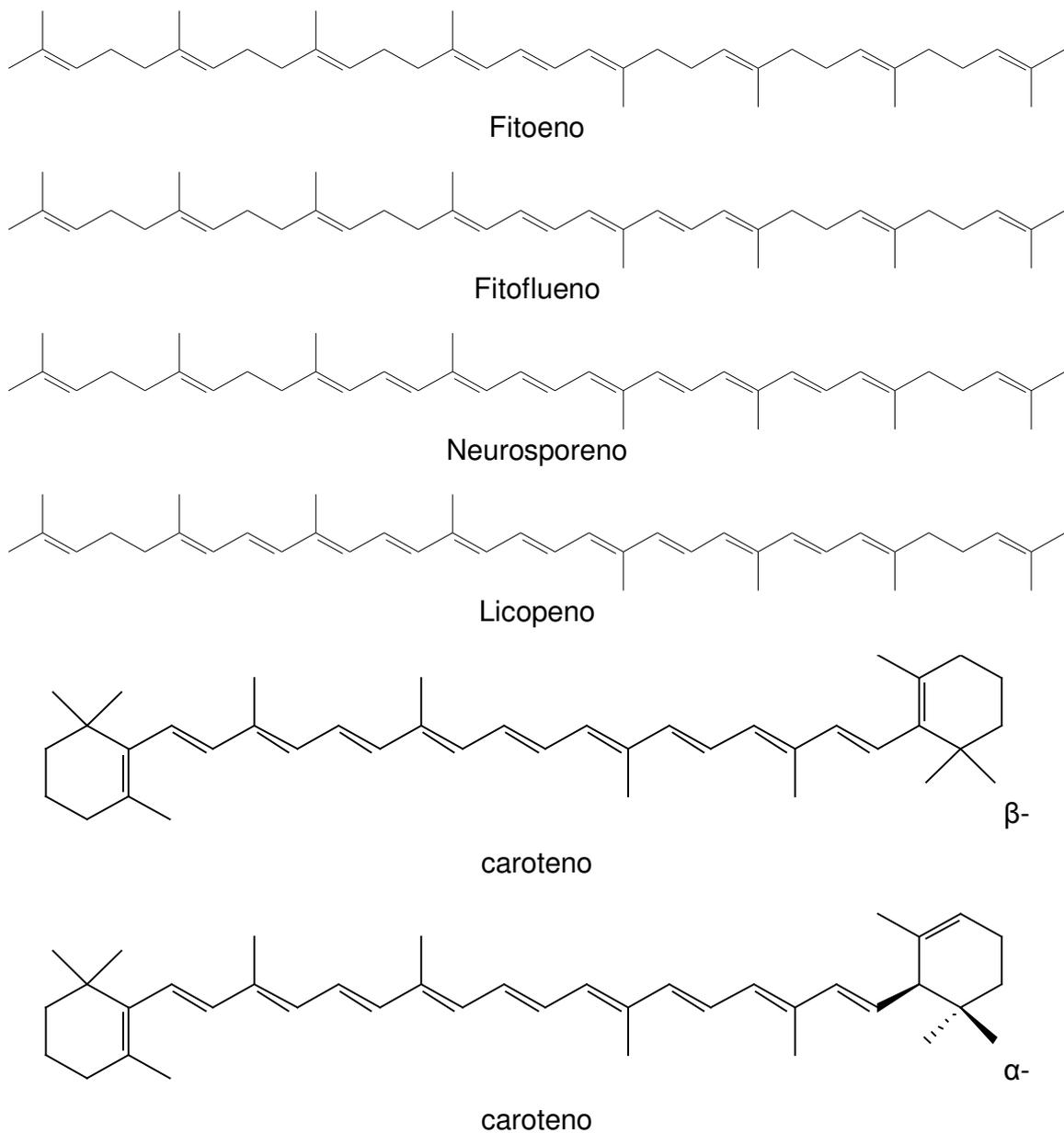


Figura 2. Estrutura de alguns carotenóides, incluindo licopeno e β -caroteno.

Os carotenóides são responsáveis pelas cores atraentes de muitas frutas, especialmente frutas tropicais, raízes, flores, peixes e crustáceos, dependendo dos tipos presentes, suas concentrações e estado físico (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002). Porém, sua importância em alimentos vai mais longe que o seu papel como corante.

Existem efeitos benéficos dos carotenóides à saúde que são independentes da atividade pró-vitáminica A e têm sido relacionados a uma propriedade antioxidante destes componentes, através da desativação de radicais livres e pelo seqüestro do oxigênio singlete. A capacidade do carotenóide em seqüestrar oxigênio singlete está ligada ao sistema de duplas ligações conjugadas. A máxima proteção é demonstrada por carotenóides com nove ou mais dessas duplas ligações. Foi observado um maior efeito, no seqüestro de oxigênio, do licopeno em relação ao β -caroteno (DiMASCIO *et al.*, 1989; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002).

Além da propriedade antioxidante, acredita-se que os carotenóides têm várias ações celulares que os tornam moduladores fisiológicos. A regulação do crescimento e da diferenciação celular e a estimulação da comunicação entre células são mecanismos muito importantes na proteção contra o câncer, uma vez que a proliferação e crescimento descontrolado de células são características fundamentais da carcinogênese (KHACHIK *et al.*, 1995; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 1999). Os carotenóides também apresentam atividade imunoestimuladora, inibindo assim a progressão de doenças (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 1999).

A cadeia poliênica, responsável pelas propriedades especiais e desejáveis dos carotenóides, é também causa de sua instabilidade, isto é, susceptibilidade à isomerização e oxidação. As condições que conduzem a isso ocorrem durante o preparo doméstico, processamento industrial e estocagem de alimentos. Calor, luz e ácidos promovem a isomerização de carotenóides *trans* para a forma *cis*, com ligeira perda de cor e atividade biológica. A oxidação, principal causa da degradação, depende da disponibilidade de oxigênio, do tipo de carotenóide presente e do seu estado físico e é estimulada por luz, calor, metais, enzimas e peróxidos (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002).

No Brasil é surpreendente a variedade de alimentos carotenogênicos que podem ser aproveitados para beneficiar a saúde da população, bem como para impulsionar a comercialização destes produtos no mercado interno e externo (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 1999).

3.3.1 - Licopeno:

Os estudos sobre carotenóides continuam intensos atualmente, mas focalizando outros além do β -caroteno. Um passo importante nesses estudos é a constatação de que a atividade antioxidante não está relacionada com a atividade pró-vitamínica, mas sim com o sistema de ligações duplas conjugadas (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 1999).

O carotenóide de destaque atualmente é o licopeno, que tem atraído interesse crescente em relação à saúde humana. Pela sua estrutura acíclica com 11 duplas ligações conjugadas, foi mostrado *in vitro* como muito mais eficiente no seqüestro de oxigênio singlete que o β -caroteno (DiMASCIO *et al.*, 1989; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 1999).

O licopeno apresenta uma estrutura com 40 carbonos e uma massa molecular de 536,85Da (SHI & MAGUER, 2000). Do ponto de vista molecular, apresenta estrutura apolar, sua cadeia com 11 duplas conjugadas é encontrada em conformação linear em *all-trans* (NGUYEN & SCHWARTZ, 1998).

O sistema de ligações duplas conjugadas serve como o cromóforo responsável pela sua habilidade de absorver luz na região visível, conseqüentemente pelo seu poder corante. Pelo menos sete duplas conjugadas são necessárias para que um carotenóide seja colorido. Quando o sistema conjugado é estendido, a cor também se intensifica. O licopeno está presente em alimentos como tomate, a goiaba vermelha e a melancia (NIIZU, P. Y., 2003; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002).

É o licopeno que se apresenta em níveis mais altos no sangue e em vários tecidos por todo corpo humano, mostrando atividade antioxidante mais poderosa. Estudos epidemiológicos e estudos em animais estão apontando fortemente esse carotenóide como um agente biológico que desempenha eficiente função na redução de risco de doenças crônicas, como câncer, especialmente de próstata e doenças cardiovasculares (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 1999; FAULKS, R. M.; SOUTHON, S., 2001). Diferentes estudos *in vitro* e *in vivo* têm concluído que a ação antioxidante de pigmentos, como o licopeno, é efetiva (CLINTON, S. K., 1998; HURST, W. J., 2002).

Um aspecto importante é a bioavaliabilidade, que é relacionada com o fato da fração ingerida do carotenóide ser viável para uso em condições fisiológicas normais ou em condições de estocagem. A assimilação envolve absorção, transporte e metabolização.

Um fator primordial na bioavaliabilidade do licopeno é a sua natureza lipossolúvel, que é importante nos estágios de absorção e transporte, segundo VAN HET HOF *et al.* (2000) (HURST, W. J., 2002). Portanto, a absorção de carotenóides necessitaria de um mínimo de consumo de gordura, para aumentar sua absorção e transporte (HURST, W. J., 2002). O consumo de fibras, por reduzir a absorção de gorduras e substâncias lipossolúveis, diminui a bioavaliabilidade dos carotenóides nos alimentos, segundo CASTENMILLER AND WEST (1998) e ERDMAN *et al.* (1986) (HURST, W. J., 2002; SHI & MAGUER, 2000; FAULKS & SOUTHON, 2001; WILDMAN, R. E. C., 2001).

O Laboratório de fitonutrientes em Beltsville, Maryland, realizou no ano 2000 pesquisas com homens e mulheres adultos, comprovando a bioavaliabilidade do licopeno encontrado na melancia (PERKINS-VEAZIE *et al.*, 2002). O estudo foi conduzido com 23 adultos saudáveis por 19 semanas. Os voluntários apresentaram idade entre 36 e 69 anos. Amostras de sangue e fecais foram coletadas periodicamente durante o estudo. A pesquisa procedeu de duas formas diferentes. Em uma delas, utilizou-se tratamento com dietas comparando a ingestão de 20mg de licopeno de melancia/ dia tratamento e um controle, no qual não era ministrado o suco. Em outra forma, parte dos participantes recebeu 40mg de licopeno de suco de melancia e parte recebeu 20mg de licopeno de suco de tomate. O suco de melancia não pasteurizado foi congelado imediatamente após o processamento e só descongelado para a sua ingestão. Os estudos comprovaram que a ingestão do licopeno em todos os tratamentos aumentou a concentração de licopeno no plasma sanguíneo. A concentração do licopeno da melancia e do tomate no plasma sanguíneo, ingeridos na mesma quantidade, foi similar, embora o suco de melancia não tenha sofrido nenhum processo de aquecimento e o suco de tomate tenha recebido tratamento (PERKINS-VEAZIE *et al.*, 2002).

3.4 – Gelatina:

Gelatina é uma proteína natural solúvel em água, obtida pela hidrólise parcial do colágeno de peles e/ ou de ossos de animais (IZQUIERDO-GIL & JOHANSSON, 2003). Ela é produzida principalmente a partir do tecido conjuntivo (colágeno) de bovinos e suínos, sendo raramente utilizados aves e peixes (GELITA® GELATINA, n.d.; JACKSON, E. B., 1995).

O colágeno puro é composto por cerca de 85% de proteína, 12% de água e até 2% de sais minerais, não contendo gordura ou carboidratos. O aminoácido característico da gelatina é a hidróxi-prolina, apresentando também glicina, prolina e, em baixa concentração, triptofano e cisteína (GELITA® GELATINA, n.d.).

Estudos comprovam que a gelatina pode evitar dores nas articulações e ajudar a atenuá-las, pode reduzir a degradação dos ossos e as taxas de quebras decorrentes da osteoporose, bem como fortalecer unhas e cabelos. A gelatina apresenta um vasto campo de aplicação devido também a sua fácil mistura, sabor neutro e neutralidade da cor (GELITA® GELATINA, n.d.).

3.5 – Balas de goma de gelatina:

Segundo a Legislação Brasileira, Resolução – CNNPA nº12 de 1978, bala de goma é um “produto preparado à base de gomas naturais, açúcares e adicionado de óleos essenciais ou extratos vegetais”.

A goma de gelatina é uma goma de corte e consistência firmes, textura elástica e aspecto transparente e brilhante. Seu sabor é acentuadamente ácido, podendo ser apresentada em inúmeros formatos e tamanhos (GELITA® GELATINA, n.d.). Nesses produtos, a gelatina tem a função de gelificar a calda de açúcares, mantendo a estrutura e conferindo a textura especial dessas gomas (GELITA® GELATINA, n.d.).

3.6 – Processos utilizando membranas:

Os principais processos envolvendo membranas são: pervaporação, osmose reversa, osmose direta, evaporação osmótica, ultrafiltração e microfiltração.

A pervaporação permite separar uma mistura líquida por vaporização parcial através de uma membrana não porosa mais permeável a um dos constituintes (permeabilidade seletiva) (JARIEL, 1996; KARLSSON & TRAGARDH, 1997; VANDECASTEELE & DOTREMONT, 1994). Essa vaporização parcial através da membrana é a responsável pelo potencial de separação do processo (KARLSSON & TRAGARDH, 1996), o tipo de membrana empregada é que determina a aplicação (KARLSSON & TRAGARDH, 1997). A pervaporação apresenta a possibilidade de operar a baixas temperaturas (<20°C) e a temperatura ambiente, porém ainda é uma técnica em fase experimental (JOSLYN, M. A., 1955; KARLSSON & TRAGARDH, 1996; PROJETO CONFROD, 2004). É mais usada para processos de recuperação e concentração de componentes voláteis do aroma, principalmente em sucos de frutas tropicais (JOSLYN, M. A., 1955; PEREIRA *et al.*, 2002).

Na osmose reversa ocorre o inverso do fenômeno natural da osmose, ou seja, o solvente atravessa a membrana semipermeável na direção do lado mais diluído da solução, sendo necessário que a pressão aplicada seja superior à pressão osmótica da solução (JARIEL *et al.*, 1996). Este processo retém quase todos os solutos dissolvidos, incluindo sais, açúcares e íons e permite a passagem do solvente (FERRARINI *et al.*, 2001; JARIEL *et al.*, 1996; NOBLE & STERN, 1995). A osmose reversa apresenta um custo relativamente baixo de energia térmica, não usa elevadas temperaturas e mantém características sensoriais de suco fresco. Porém, apresenta algumas desvantagens, como: alta susceptibilidade a entupimento; necessidade de limpeza freqüente e uso de alta pressão (elevando o custo); dificuldade de higienização; impossibilidade de uso para produtos com alta viscosidade e necessidade de sistemas de pré-tratamento do suco (PROJETO CONFROD, 2004).

Na osmose direta utilizam-se temperaturas baixas (20°C), sem o uso de alta pressão. A passagem de água do produto a ser concentrado, como sucos, para o agente desidratante é forçada por osmose (PETROTOS & LAZARIDES, 2001). Apresenta vazão do permeado constante, sistema modular de fácil expansão, pouca susceptibilidade a entupimento, possibilidade de atingir alta concentração e ser usado para produtos com alto nível de sólidos em suspensão. É uma tecnologia que requer avaliação para escala industrial, apresenta pequena vida útil das membranas e baixa vazão do permeado, tornando o processo bem lento. Tem grande consumo de energia e alto investimento, equiparado a outros processos utilizando membranas (JARIEL *et al.*, 1996).

A evaporação osmótica possibilita operar com temperaturas moderadas e com reduzido custo energético. É uma técnica em fase experimental. Esse processo possibilita desenvolver produtos novos e diversificar a escala de agroindústrias produzindo sucos de frutas tropicais nobres e de alta aceitação, em países em desenvolvimento (PROJETO CONFROD, 2004). Permite atingir alto índice de concentração (60% matéria seca), apresenta sistema modular de fácil expansão, pode suportar altos níveis de sólidos em suspensão e é de difícil entupimento (JARIEL *et al.*, 1996).

A ultrafiltração separa o suco inicial em duas frações: retido (polpa, enzimas, microrganismos, proteína) e permeado (soro: açúcares, compostos aromáticos) (JARIEL *et al.*, 1996). É uma técnica acoplada a osmose reversa ou a evaporação osmótica para concentração do permeado (CASSANO *et al.*, 2003; JARIEL *et al.*, 1996).

A microfiltração também separa o fluido em duas frações: retido e permeado, sendo constituídos como os da ultrafiltração, levando-se em consideração o tamanho e a distribuição dos poros na membrana (CABRAL, L., n.d.).

A Tabela 4 compara o tamanho dos poros e a pressão operacional dos processos de microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa, para membranas orgânicas.

Tabela 4: Processos de separação com pressão como força motora e características das membranas orgânicas.

<i>Filtração</i>	<i>Tamanho do poro (Å)</i>	<i>Pressão operacional (bar)</i>
Microfiltração	10^3 - 10^5	0,51-1,53
Ultrafiltração	10-1000	1,02-3,19
Osmose reversa	1-10 (skin layer)	8,16-122,36

Fonte: (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992), transformando a unidade de pressão operacional de kg/cm² para bar.

3.7 – Ultrafiltração:

A ultrafiltração é geralmente usada para clarificar sucos de frutas e vegetais, estabilizar sucos de frutas a baixas temperaturas e para preservar seus componentes termossensíveis, como o ácido ascórbico e os compostos responsáveis pelo sabor e cor. Oferece também a possibilidade de se obter novos produtos a base de sucos de frutas (BARROS, S. T. D., 2003; VLADISAVLJEVIĆ, G. T. *et al.*, 2003).

A ultrafiltração permite concentrar, fracionar e/ ou purificar fluidos. O processo fornece duas frações com características físico-químicas diferentes (retido e permeado), utilizando temperaturas amenas (máximo de 50°C), para sucos de fruta (CLOTTEAU, M., 2002).

A ultrafiltração é aplicada para separar ou remover partículas de tamanho entre 10 e 1000Å (0,001 a 0,1µm), pelo uso do efeito de peneiramento molecular, no qual partículas são rejeitadas baseando-se no raio do poro e no tamanho da partícula (GIRARD, B. & FUKUMOTO, R., 2000; TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992).

Na ultrafiltração, o produto a ser filtrado é bombeado paralelamente à superfície da membrana. A força motora da ultrafiltração é a pressão (NOBLE & STERN, 1995).

Os principais componentes de um sistema de ultrafiltração estão relacionados na Figura 3. Destacam-se o tanque de alimentação, a bomba para impulsionar a alimentação pelo sistema, o módulo de membranas, os instrumentos de controle da pressão de entrada e saída do sistema durante o processo (válvulas e manômetros) e o termômetro.

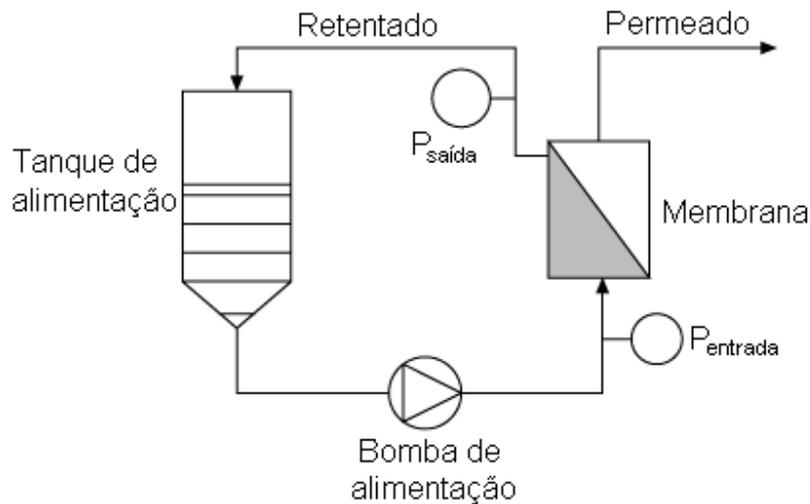


Figura 3. Diagrama esquemático do sistema de ultrafiltração em batelada (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

São utilizadas quatro gerações de membranas (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992):

- 1ª geração: constituída de celulose e com durabilidade limitada.
- 2ª geração: constituída de polímeros sintéticos, como poliamido, polisulfona, polipropileno, ésteres de celulose e nylon, entre outros. São chamadas de membranas orgânicas.
- 3ª geração: cerâmicas inorgânicas, constituídas de alumínio ou de zircônio. Podem ser esterilizadas e suportam valores de pH extremos, são quimicamente inertes e apresentam alta resistência mecânica. São de alto custo inicial, mas apresentam tempo de vida de vários anos em uso contínuo.
- 4ª geração: constituídas de fibras de carbono.

As características básicas das membranas utilizadas para ultrafiltração são representadas pelo fluxo do permeado, retenção de solutos e massa molecular de separação da membrana (*cut off*) (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992; PETRUS, J. C. C., 1997).

O fluxo é determinado pela quantidade permeada, considerando-se a área da membrana e o tempo de amostragem. O fluxo geralmente depende da velocidade com que a solução de alimentação passa na superfície da membrana. A retenção é calculada pela diferença da concentração do soluto na solução de alimentação e a concentração de soluto no permeado, sendo considerada um valor aparente. (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992).

A membrana de ultrafiltração não permite a passagem de moléculas com massa molecular superior a de separação (corte). Essa massa molecular de separação é determinada com diferentes soluções padrões ou com a utilização de polímeros lineares, como dextranas. Pode-se considerar que a massa molecular de separação é influenciada pelo efeito da polarização da concentração (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992).

O estabelecimento e controle das condições operacionais são de grande importância não só para amenizar os fenômenos de polarização, formação da camada de gel e colmatagem, mas também pelo aspecto econômico (PETRUS, J. C. C., 1997). Um aumento excessivo dos parâmetros de controle acarreta em aumento do consumo de energia, além de poder alterar indesejavelmente as qualidades nutricionais, microbiológicas e sensoriais dos produtos.

Principais áreas de aplicação da ultrafiltração (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992; DAUFIN & MERIN, 1995):

- Alimentos e bebidas: clarificação de sucos de frutas, concentração de proteínas do leite para fabricação de queijos.
- Fermentação: produção de água esterilizada, concentração/purificação de enzimas, produção de vacinas, purificação de licores fermentados.
- Eletrônica: purificação de água.
- Química: purificação de colóides e emulsões.

3.7.1 - Fenômenos envolvidos no processo de ultrafiltração:

Durante a separação das fases, a performance da membrana pode mudar, apresentando um decréscimo do fluxo em função do tempo (NOBLE & STERN, 1995). Esse declínio do fluxo pode ser causado por vários fatores, como polarização da concentração, efeito *fouling*, formação de camada de gel e entupimento dos poros. Todos esses fatores induzem a resistências adicionais no transporte através da membrana. A extensão desse fenômeno é fortemente dependente do tipo de processo com membrana e do fluido de alimentação empregado (NOBLE & STERN, 1995).

Pela característica de seletividade das membranas, algumas partículas passarão mais rapidamente que outras e algumas ainda ficarão completamente retidas, resultando em um aumento da concentração da camada formada próxima à membrana. O efeito da concentração da polarização é bastante significativo na ultrafiltração devido aos fluxos relativamente altos e ao baixo coeficiente de transferência de massa, como resultado do baixo coeficiente de difusão de solutos macromoleculares e de pequenas partículas, colóides e emulsões (SABLANI et al., 2001; NOBLE & STERN, 1995).

A concentração de soluto acumulado próximo à membrana pode se tornar tão alta que uma camada de gel pode ser formada, exercendo uma nova resistência à filtração (NOBLE & STERN, 1995). As macromoléculas terão supostamente alcançado sua solubilidade crítica (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992).

No processo de ultrafiltração, pode ocorrer também um aumento da resistência à permeação devido a um processo de adsorção, que ocorre tanto na superfície da membrana como dentro dos poros (NOBLE & STERN, 1995). Esse fenômeno, denominado *fouling* (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992), começa tão logo o produto da alimentação entra em contato com a membrana (NOBLE & STERN, 1995). O *fouling*, para suco de frutas, pode ser causado por pectina, taninos, proteínas, amido, hemicelulose e celulose (CARNEIRO et al., 2002). Em membranas porosas existe ainda a possibilidade de algum soluto entrar na membrana e provocar o entupimento do poro (NOBLE & STERN, 1995). O *fouling* e o entupimento deveriam ser eliminados o quanto possível na microfiltração e

ultrafiltração, de forma a amenizar a redução do fluxo do permeado durante o processo (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992).

3.8 - Pasteurização:

A pasteurização é um processo de preservação de alimentos, no qual o tratamento térmico é utilizado para redução da carga microbiana, estendendo assim o tempo de estocagem dos produtos (FRANCIS, F. J., 1999).

São usadas temperaturas relativamente moderadas, quando comparadas as de esterilização. O processo tem o propósito de destruir microrganismos na forma vegetativa, em especial os patogênicos, e inativar as enzimas. Pelo fato de não eliminar todos os microrganismos na forma vegetativa e quase nenhuma forma de esporo, alimentos pasteurizados necessitam de estocagem sob refrigeração, ou uso de aditivos ou atmosfera modificada, para minimizar o crescimento de microrganismos (FRANCIS, F. J., 1999).

O tempo de vida de prateleira de um suco de fruta pasteurizado é bem variado, podendo atingir até alguns meses. A severidade do tratamento térmico e a vida de prateleira dependem da natureza do produto, condições de pH, microrganismos ou enzimas alvo, sensibilidade do produto e forma de aquecimento (FRANCIS, F. J., 1999).

No processo de pasteurização, a temperatura do produto é rapidamente aumentada até os níveis estabelecidos no primeiro trocador de calor, mantida pelo tempo requerido e rapidamente resfriada no trocador seguinte (FRANCIS, F. J., 1999). Em geral, alimentos líquidos com atributos de qualidade termossensíveis, como os sucos de fruta, são pasteurizados usando o sistema de trocadores de calor *High Temperature in Short Time* (HTST) (FRANCIS, F. J., 1999).

Processos utilizando membranas (microfiltração e ultrafiltração) também podem promover a obtenção de sucos de frutas clarificados e estéreis, com a vantagem da utilização de temperaturas amenas (20-45°C), preservando os compostos termossensíveis (BARROS *et al.*, 2003; CARNEIRO *et al.*, 2002; GIRARD & FUKUMOTO, 2000; PORTER, M. C., 1990). A fração livre de microrganismos deterioradores é a que permeia a membrana (BARROS *et al.*,

2003; CAMPOS *et al.*, 2002, GIRARD & FUKUMOTO, 1999). Esses processos podem ser usados como alternativas para a conservação de sucos de frutas em substituição a processos térmicos, como a pasteurização convencional (CAMPOS *et al.*, 2002; CARNEIRO *et al.*, 2002; GIRARD & FUKUMOTO, 1999).

3.9 – Enzimas em sucos de frutas:

Enzimas são proteínas com propriedades catalíticas. A atividade enzimática é diferente para cada tipo de organismo, tecido e célula (WHITAKER, J. R., 1994).

As enzimas podem ser utilizadas para conferir alterações desejáveis nos alimentos. Contudo, elas também merecem atenção pela deterioração que podem causar nos mesmos. A polifenoloxidase e a peroxidase podem contribuir para o escurecimento, perda de vitaminas e deterioração do sabor e aroma de frutas e vegetais (WHITAKER, J. R., 1994).

Modificações na temperatura para controlar a taxa de reações catalisadas pelas enzimas são muito importantes. A estocagem a temperaturas de refrigeração diminui os efeitos da ação das enzimas, como o desenvolvimento de aroma e sabor indesejáveis. Por outro lado, temperaturas elevadas destroem a atividade das enzimas (NOGUEIRA & SILVA, 1977; WHITAKER, J. R., 1994).

A fosfatase alcalina do leite e a peroxidase das plantas são relativamente estáveis ao calor. Devido à estabilidade dessas enzimas em altas temperaturas, outros microrganismos são destruídos pelo aquecimento sob o tempo necessário para inativar essas enzimas. No caso de frutas e vegetais, a completa inativação da peroxidase é usada como índice para avaliar a adequação de tratamentos térmicos (pasteurização e branqueamento) (WHITAKER, J. R., 1994).

Estudos citados por TEOTIA *et al.* (1988) (MORI, E. E. M., 1996) com melancias em amadurecimento induzido por maceração com etileno, mostraram as atividades da polifenoloxidase, esterase, pectinase, celulase e peroxidase (MORI, E. E. M., 1996).

Esse estudo apresentou foco na atividade da peroxidase, visando à pasteurização do concentrado de licopeno. Essa enzima foi utilizada para monitorar o tratamento térmico aplicado no concentrado.

3.9.1 – Peroxidase:

A peroxidase pertence ao grupo das enzimas denominadas óxido-redutases. Ela apresenta uma relação empírica com a degradação do aroma, sabor e cor de produtos *in natura* e processados (FOX, P. F., 1991; HOSLCHUH, H. J., 2000).

Peroxidase não existe como uma enzima simples em vegetais e frutas, como muitas outras enzimas. A atividade de peroxidase é encontrada na forma de certa quantidade de isoenzimas, isoperoxidase (FOX, P. F., 1991; KHAN & ROBINSON, 1993).

Devido à diversidade de componentes susceptíveis à oxidação, catalisada pela peroxidase, a faixa de produtos formados é muito extensa. Essas enzimas também podem ocorrer em diferentes estados de oxidação e catalisarem até três diferentes tipos de oxidação (FOX, P. F., 1991).

As taxas de inativação e reativação da atividade da peroxidase têm sido reportadas como sendo dependentes de alguns fatores, como temperatura e tempo de branqueamento, valores de pH e concentração de cloreto de sódio (FOX, P. F., 1991; LAMIKANRA & WATSON, 2000).

Inativação térmica de peroxidase tem sido estudada por muitos anos, não apenas devido aos efeitos prejudiciais na qualidade dos produtos, mas também porque o nível de atividade enzimática residual indica a efetividade de tratamentos de branqueamento (FOX, P. F., 1991; WHITAKER, J. R., 1994). O calor também geralmente provoca a degradação da qualidade dos atributos dos alimentos, por isso é importante usar somente a quantidade de calor necessária para promover a destruição de toda a atividade enzimática (WHITAKER, J. R., 1994).

3.10 – Centrifugação:

O processo de centrifugação, atualmente, é empregado em muitas indústrias de alimentos, como cervejarias, processamento de óleos vegetais, processo de concentração de proteínas de peixes, processamento de sucos de frutas para remoção de material celular e na separação do creme do leite (FRANCIS, F. J., 1999; GEANKOPLIS, C. J., 2003).

As centrífugas usam aceleração rotacional para separar fases mais pesadas de fases mais leves, similar a base da separação gravitacional. A força de separação é medida em unidade determinada g, que é uma unidade de aceleração ($1g = 980\text{cm/s}^2$) (FRANCIS, F. J., 1999).

Em um processo padrão, um aumento da força g resulta em um aumento da capacidade de separação da centrífuga. A capacidade é medida pelo volume de operação, grau de concentração dos sólidos, transparência do líquido e separação da interface entre as fases. O tempo de processo também é um fator que influencia na capacidade centrífuga (FRANCIS, F. J., 1999).

A separação por centrifugação faz uso do simples princípio que um objeto girando sobre um eixo ou ponto central com distância radial constante, sofre ação da força centrífuga (GEANKOPLIS, C. J., 2003).

Centrífugas são amplamente utilizadas no processamento de alimentos para separar líquidos de sólidos, líquidos de líquidos e mesmo para separar dois líquidos imiscíveis de um sólido complementar. A centrifugação também pode ser utilizada para classificação de sólidos por tamanho ou densidade. Nos últimos anos, têm ocorrido avanços na capacidade e velocidade de centrifugação (FRANCIS, F. J., 1999).

4 – Material e Métodos:

4.1 – Material:

4.1.1. Matéria-prima, aditivos, coadjuvantes do processo e outros:

Utilizou-se melancia da variedade *Crimson Sweet* adquirida na CEAGESP/ SP, com origem em Vale Verde-RS e Estado Monte Alegre-RS.

Para a formulação das gomas de melancia, utilizou-se:

- gelatina Gelita, com 280bloom;
- sacarose comercial granulada União;
- xarope de glicose de milho *Corn Products Brasil*, 40DE;
- aroma natural de melancia, IFF;
- ácido cítrico monohidratado P.A., Synth.

Para a limpeza da membrana foram utilizados os materiais a seguir:

- enzimas: Peclyve EP (pectinase de *Aspergillus niger* contendo atividades hemicelulases) e Peclyve CP (pectinase de *A. niger*), ambas marca Lyven;
- ácido nítrico P.A., Synth.
- hidróxido de sódio P.A., Nuclear.
- hipoclorito de sódio $\pm 12\%$ cloro livre, Chemco.

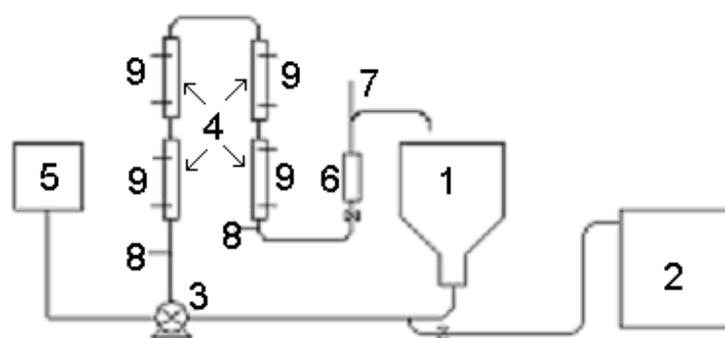
O suco de melancia foi condicionado em sacos de PEBD selados, para o posterior congelamento.

4.1.2. Material de laboratório e planta piloto:

Os materiais utilizados nas análises físico-químicas e no processamento estão relacionados a seguir:

- balança analítica Micronal S.A., modelo AB 204;

- balança eletrônica (semi-analítica) Gehaka, modelo BG 4000;
- refratômetro de bancada Carl Zeiss Jena, com correção de temperatura;
- pHmetro, Micronal, modelo B-374;
- espectrofotômetro para cor Hunter Lab, modelo Color Quest II;
- centrífuga refrigerada Fanem, modelo FR.22;
- equipamento piloto de ultrafiltração, TIA; provido de tanque de alimentação de 5L, quatro módulos de membrana de cerâmica com diâmetro de poro de $0,01\mu\text{m}$ e 200cm^2 de área total de filtração (Figura 4).



(1) tanque de alimentação, (2) banho termostatizado, (3) bomba de deslocamento positivo, (4) módulos de membrana, (5) painel de controle, (6) trocador de calor, (7) termômetro, (8) manômetro, (9) saída do permeado.

Figura 4. Esquema do equipamento de ultrafiltração.

- termômetro digital portátil, de precisão de $0,01^\circ$; Instrutherm, modelo THR-080;
- banho termostatizado Tecnal, TE-1842;
- despulpadeira de pás Langsenkamp, Modelo 6998;
- congelador de placas Frigostella do Brasil, modelo P.M-5;
- peneira de aço inox Granutest, de 28mesh;
- seladora de polietileno R BAIÃO, código 623/0;
- estufa com circulação e renovação de ar Tecnal, modelo TE-394/2;
- outros aparelhos e materiais comuns de laboratório.

4.2 - Métodos

4.2.1 – Obtenção do suco de melancia

A melancia recepcionada seguiu para o processo de limpeza, realizado primeiramente por imersão em água potável e remoção da sujeira utilizando escovas. O material lavado foi imerso em água clorada a 200ppm Cl⁻ livre por 5 minutos (BASTOS *et al.*, 2000). Os frutos foram cortados e as cascas removidas manualmente. Em seguida, o suco foi extraído na despoldadeira de pás e imediatamente congelado em congelador de placas. O suco congelado condicionado em sacos de polietileno de 5L foi armazenado em câmara de congelamento com temperatura de -20°C. O fluxograma do processamento do suco de melancia está apresentado na Figura 5.

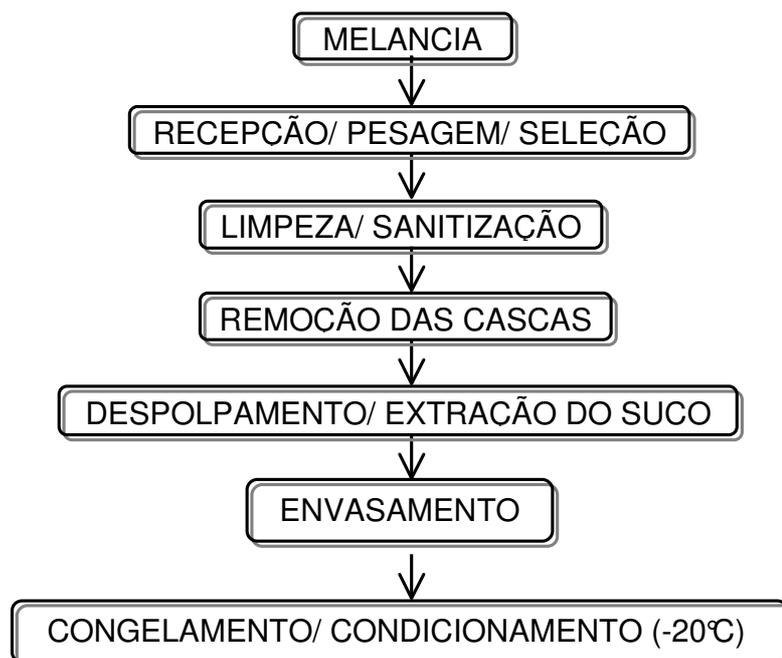
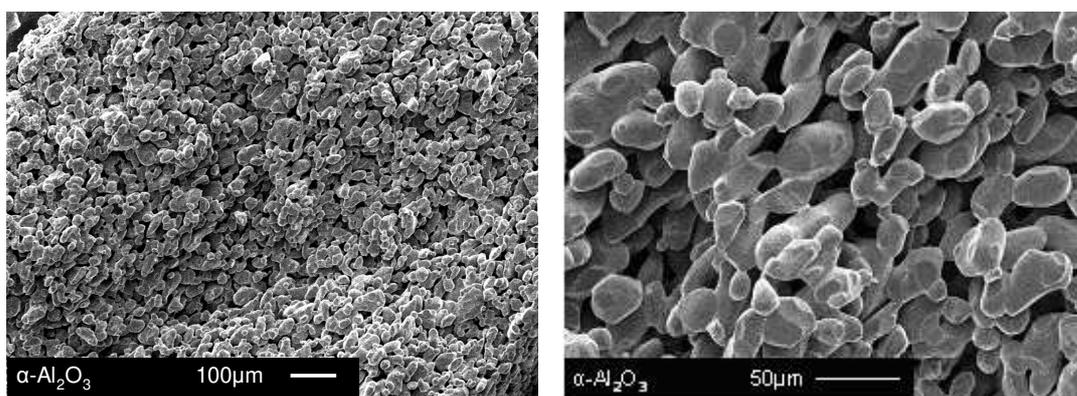


Figura 5. Fluxograma do processamento de suco de melancia.

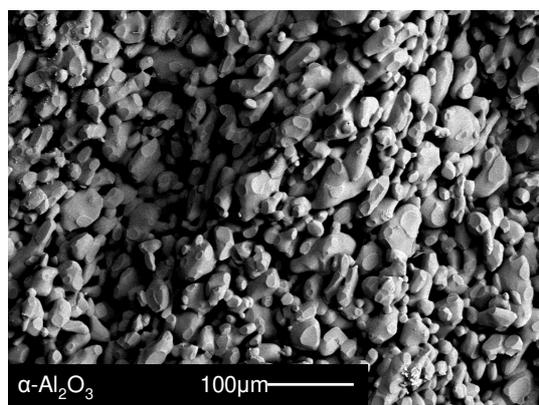
4.2.2 – Ultrafiltração do suco de melancia:

O suco de melancia foi ultrafiltrado no equipamento piloto apresentado na Figura 6a e b, munido de quatro módulos de membranas cerâmica (Figura 6 a, b e c) com diâmetro dos poros de 0,01 μ m e 200cm² de área filtrante total.



(a)

(b)



(c)

(a) Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura transversal da cerâmica, α -Al₂O₃, utilizada no sistema de ultrafiltração aumentada em 100 vezes; (b) Micrografia de superfície de fratura transversal da cerâmica com aumento de 400 vezes; (c) Micrografia de varredura de superfície de fratura transversal com efeito *backscattered* elétrons, com aumento de 200 vezes.

Figura 6. Imagens das membranas utilizadas obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Material e Métodos

A Figura 6 (a, b e c) permite a visualização da homogeneidade das membranas utilizada nos experimentos de ultrafiltração. A forma α da alumina é utilizada para membranas de ultrafiltração e é resistente a faixa de pH de 1 a 14 (PORTER, M. C., 1990).

A faixa de pressão transmembrana utilizada foi de 1,5 a 3,5bar, com temperaturas de 25 a 45°C. O processo foi realizado em batelada, iniciando com uma massa de suco simples de 3,28 a 4,38kg sendo interrompido logo que atingiu um fator de concentração igual a 2 (FC 2). Os experimentos foram conduzidos de forma a obter rotação de 1500rpm, com velocidade média de circulação de 4,20m/s.



Figura 7. Equipamento piloto utilizado nos ensaios de ultrafiltração.

Como os ensaios preliminares de ultrafiltração mostraram a necessidade de um maior refino do suco. Foi realizado um peneiramento do suco em malha de 28mesh, antes do processo de ultrafiltração. Optou-se por não realizar essa etapa imediatamente após a extração do suco, antes do congelamento. Esta medida foi

tomada com o intuito de não prolongar a exposição do suco extraído sob temperatura ambiente, minimizando possível degradação das características sensoriais, nutricionais e microbiológicas do suco.

O fluxograma do processamento de ultrafiltração, para obtenção de um concentrado de licopeno a partir de suco de melancia, até obtenção do retido pasteurizado está apresentado na Figura 8.

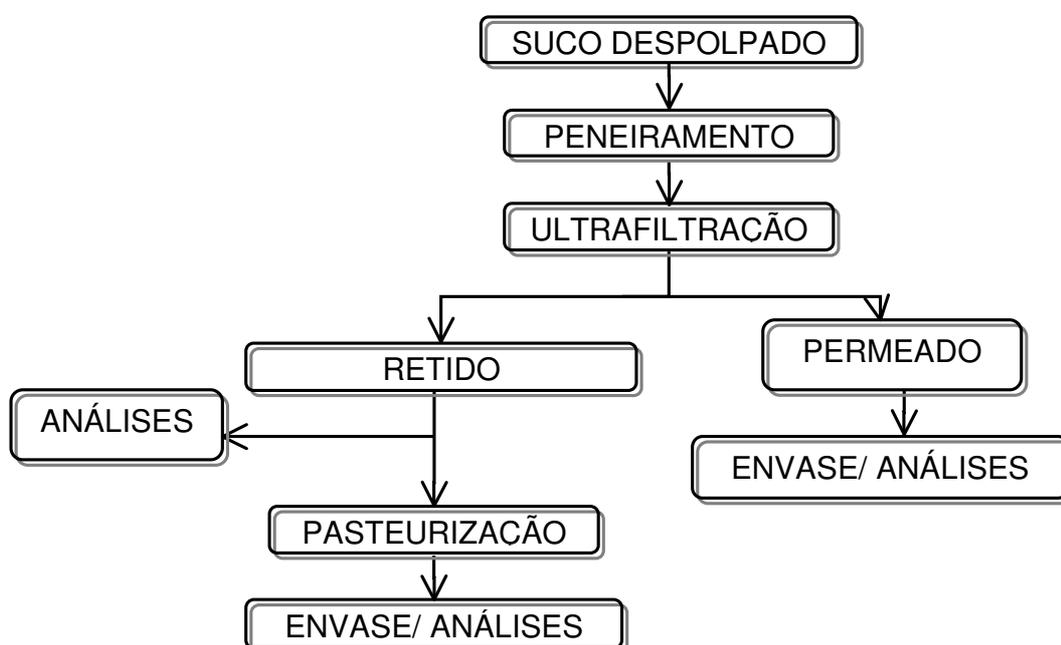


Figura 8. Fluxograma do processo de ultrafiltração e pasteurização do retido.

A pasteurização do retido (item 4.2.3) ocorreu logo após o término do processo de ultrafiltração.

Realizaram-se determinações do suco inicial, do permeado e do retido, relativas à massa de licopeno presente em cada fração. A concentração foi avaliada por comparação com a quantidade total antes do processamento.

Todos os experimentos de ultrafiltração foram realizados no laboratório e/ou planta piloto de frutas, hortaliças e produtos açucarados do Departamento de Tecnologia de Alimentos, FEA/ UNICAMP.

4.2.2.1 - Fator de concentração (FC):

O fator de concentração foi determinado pela razão entre a massa da alimentação e a massa do retido. A massa do retido foi calculada pela diferença de massa da alimentação e do permeado (CHERYAN, 1998).

$$FC = \frac{m_a}{m_r} \quad \text{eq 1}$$

$$m_r = m_a - m_p \quad \text{eq 2}$$

Onde: FC é o fator de concentração; m_a é a massa da alimentação; m_r é a massa do retido e m_p é a massa do permeado.

4.2.2.2 - Equação de fluxo:

Para a membrana de ultrafiltração, as equações de fluxo utilizadas, baseadas no escoamento capilar, foram (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992):

$$J_p = \frac{\Delta m}{(\Delta t \cdot A)} \quad \text{eq 3}$$

Onde: J_p representa o fluxo do permeado (kg/h.m²); Δm é a massa coletada em dado intervalo de tempo (kg); Δt é o intervalo de tempo (h) e A é a área das membranas (m²).

O modelo utilizado para caracterização da curva obtida pelos ensaios para o fluxo do permeado em função do tempo, é o modelo de KUO & CHERYAN (KUO & CHERYAN, 1983), apresentado na equação 4.

$$J = J_1 \cdot t^{-b} \quad \text{eq 4}$$

Onde: J é o fluxo do permeado ($\text{kg/h}\cdot\text{m}^2$); J_1 representa o fluxo inicial do permeado ($\text{kg/h}\cdot\text{m}^2$); t é o tempo de processo (min) e b representa o efeito *fouling*.

4.2.2.3 - Coeficiente de retenção:

O coeficiente de retenção de um determinado componente é a medida quantitativa da capacidade da membrana em reter esse componente. Por meio das análises da composição do permeado e retido, pôde-se determinar o coeficiente de retenção do componente em questão (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992).

$$C_R = \left(1 - \frac{Y_p}{Y_r}\right) \cdot 100 \quad \text{eq 5}$$

Onde: C_R é o coeficiente de retenção; Y_p é a % do componente Y no permeado e Y_r é a % do componente Y no retido.

4.2.2.4 - Permeabilidade das membranas:

A permeabilidade é representada pela sigla *DE120*. Seu valor representa o fluxo de água permeada, a 20°C e 1bar. Ela é determinada segundo a fórmula matemática (TIA, n.d.):

$$DE120 = J \cdot KT \cdot 1 / \Delta P \quad \text{eq 6}$$

$$KT = 2,255 - (0,43 \cdot \ln(T^{\circ}C)) \quad \text{eq 7}$$

Onde: *DE120* refere-se à permeabilidade; *J* é o fluxo de água em L/h.m²; *KT* é o coeficiente de temperatura; ΔP é a diferença de pressão transmembrana em bar, e *T*°C é a temperatura de medida da água em graus Celsius.

4.2.2.5 - Limpeza do equipamento de ultrafiltração:

A limpeza do equipamento de ultrafiltração ocorreu após cada ensaio. Iniciou-se a limpeza com uma lavagem do equipamento com água filtrada até total remoção dos sólidos solúveis da água de saída do equipamento.

Logo após, realizava-se limpeza com enzimas Peclyve EP (40mg/L) e CP (30mg/L) por aproximadamente 30min à 50°C. Em seguida, as enzimas eram inativadas, por elevação da temperatura a 80°C por 15min.

Era realizada, então, uma lavagem com hidróxido de sódio 1% com temperaturas de 70 a 85°C e frequência de 1500rpm, por 40min, com pressão de entrada de 2,0bar. O sistema era enxaguado com água destilada até neutralização da água de saída do equipamento.

Em seguida, realizava-se a lavagem com ácido nítrico 1% com temperatura máxima de 40°C e frequência de 1500rpm, por 40min, com pressão de entrada igual a 2,0bar. O sistema era novamente enxaguado com água destilada até a eliminação do ácido nítrico na água de saída.

Por fim, depois do ciclo completo de limpeza, o equipamento era sanitizado com água destilada clorada com 200ppm Cl^- por 10min. Seguido de enxágüe com água destilada clorada com 20ppm Cl^- , a temperatura ambiente.

4.2.2.6 – Verificação do procedimento de limpeza das membranas:

Após cada corrida, o sistema passava por um ciclo de limpeza enzimática e química, com o uso de água destilada, para que o fluxo do permeado retornasse ao valor inicial, conforme descrito no item 4.2.2.5.

O valor utilizado como referência para verificação da eficiência da limpeza das membranas foi a permeabilidade denominada *DE120* e expressa em L/h.m^2 à 1bar e 20°C .

Após a limpeza, os valores de *DE120* deveriam retornar a próximos de $204,77\text{L/h.m}^2\text{.bar}$. Se o valor da *DE120* for muito superior ao valor inicial, a membrana deve ser verificada quanto a possíveis danos. Caso o valor se apresente muito inferior, a mesma deve ser verificada quanto a possível entupimento, devendo ser efetuado novo processo de limpeza. Esse valor foi determinado com base na Figura 13, no item 5.2.1.3, onde o fluxo de água para uma pressão transmembrana seria de $281,97\text{L/h.m}^2$, para 35°C .

4.2.3 – Pasteurização do concentrado de licopeno (retido):

O retido, obtido em uma faixa de pH entre 5,50 e 5,66, foi acidificado até pH 4,3 antes da pasteurização. O procedimento foi realizado com um binômio tempo/temperatura determinado por planejamento experimental, utilizando temperaturas na faixa de 83 a 97°C e tempo de residência de 15 a 75seg.

Para a pasteurização, montou-se um sistema contínuo (Figura 9) em pequena escala através da utilização de serpentinas de aço inox (AISI 314),

mangueiras de silicone específicas para alimentos, banhos termostáticos, uma bomba peristáltica e um tanque de resfriamento.

Neste sistema, o suco era resfriado rapidamente após o aquecimento e logo envasado e acondicionado sob refrigeração.

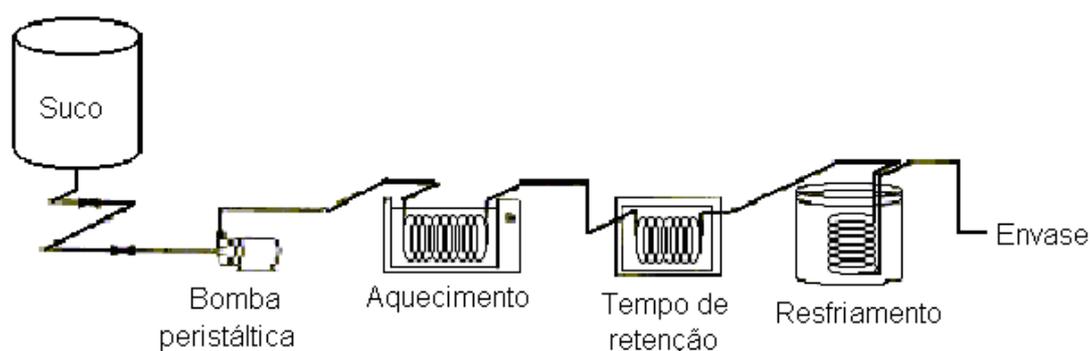


Figura 9. Esboço do pasteurizador montado para pasteurização do concentrado de licopeno. (Sistema proposto pelo pesquisador Dr. Alfredo Vitali (ITAL – Campinas), em comunicação pessoal).

4.2.4 – Aplicação do concentrado de licopeno no desenvolvimento de balas de goma:

Como uma alternativa de uso do concentrado de licopeno, foram desenvolvidas algumas formulações para balas de goma de gelatina, com significativo teor de licopeno.

Na formulação final da bala de goma, apresentada na Tabela 5, foi utilizada gelatina de 280bloom, sacarose refinada comercial, xarope de glicose de milho de 40DE e concentrado de licopeno com 71,89mg de licopeno/ 100g de concentrado.

Tabela 5: Formulação preliminar das balas de goma de melancia.

<i>Ingredientes</i>	<i>%</i>
Gelatina 280bloom	9
Água	17
Sacarose comercial granulada	18
Xarope de glicose 40DE	18
Água	2
Concentrado de licopeno	35
Ácido cítrico (50%)	1
Aroma de melancia	0,15

4.2.4.1 – Preparo da bala de goma de gelatina e licopeno:

A gelatina foi dissolvida sem a presença dos açúcares para que fosse evitada a competição por água (JACKSON, E. B., 1995). A temperatura de dissolução manteve-se entre 80 e 90°C. A etapa de dissolução conduziu-se sob agitação intensa.

A solução permaneceu em repouso em banho-maria a 60°C por 30min, a fim de minimizar o crescimento bacteriano (JACKSON, E. B., 1995). A espuma formada na superfície foi retirada após esse período.

Para a calda de açúcares, foram utilizados a sacarose e o xarope de glicose, sendo que este último foi usado para inibir a cristalização, diminuir doçura e regular a textura e mastigabilidade. O principal objetivo da preparação da calda de açúcares é a produção de uma massa fluida de alto teor de sólidos (JACKSON, E. B., 1995). A calda de açúcares foi cozida até atingir 115°C, sendo resfriada em seguida para 90°C. Em seguida foi adicionada à gela tina previamente dissolvida, sendo a mistura muita bem homogeneizada. Essa mistura foi deixada em repouso até que as bolhas formadas durante a homogeneização subissem à superfície para serem retiradas.

Material e Métodos

Os últimos componentes adicionados foram o concentrado de licopeno acidificado e pasteurizado, o aroma e o ácido. Esses componentes foram adicionados quando o produto atingiu 60°C, na ordem citada acima. O ácido é invariavelmente o último a ser adicionado, para evitar a desnaturação do hidrocolóide, no caso a gelatina, atuando juntamente com temperatura elevada (JACKSON, E. B., 1995).

Foram utilizados moldes prensados em amido previamente seco à temperatura de 60°C em estufa com circulação de ar, até umidade de 6 a 8%. O amido pré-moldado deu formato as gomas e retirou a umidade remanescente do produto.

O produto foi depositado nos moldes de amido seco quando estes atingiram temperatura entre 25 e 35°C. O processo de secagem das gomas teve duração de 48h à temperatura ambiente. O amido residual foi retirado com o auxílio de papel toalha. As gomas foram cobertas com sacarose refinada comercial.

O fluxograma do processamento das balas de goma está representado na Figura 10.

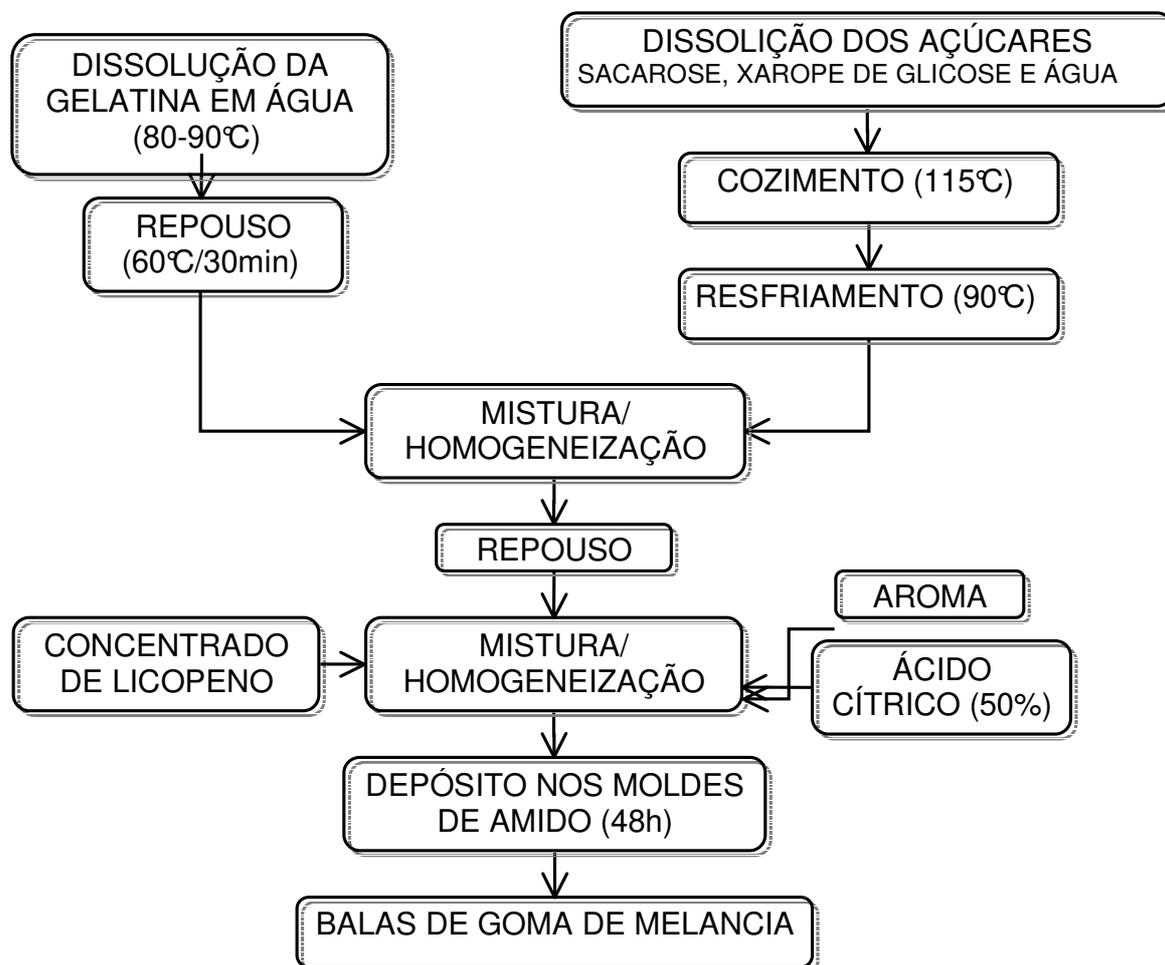


Figura 10. Fluxograma do processamento das balas de goma de melancia utilizando concentrado de licopeno obtido por ultrafiltração.

Foi utilizada gelatina de 280bloom, conferindo cor, transparência e clareza adequadas. Essa gelatina apresenta melhor resistência térmica e processo de gelificação mais rápido que uma gelatina de baixo bloom.

4.2.5 – Análises físicas, químicas e físico-químicas:

- pH: leitura direta em pHmetro Metronal modelo E120, segundo método nº981.12 da A.O.A.C (1997).
- Acidez titulável: determinada por titulação utilizando-se solução de hidróxido de sódio 0,1 N, segundo método nº942.15 da A.O.A.C (1997).
- Açúcares redutores e totais: segundo método nº952.36 da A.O.A.C (1997).
- Aa: através de um higrômetro Aqualab, modelo CX-2 (DECAGON). Calibração do equipamento com soluções saturadas de cloreto de lítio e de magnésio para ajuste das atividades para 0,1 e 0,3; e sulfato de potássio, para atividade de 0,98. As medidas foram feitas à temperatura de 20°C.
- Carotenóides totais: determinação por espectrofotometria no ultravioleta visível, utilizando espectrofotômetro para cor Hunter Lab, modelo Color Quest II (RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., 2002).
- Sólidos solúveis: obtido por leitura direta em refratômetro Carl Zeiss Jena, com correção de temperatura, segundo método nº932.12 da A.O.A.C (1997).
- Umidade: através de analisador de unidade por infravermelho Gehaka, modelo IV2002. As medidas foram feitas à temperatura de 104°C.

4.2.6 - Análise da cor das amostras:

A análise instrumental foi realizada por transmitância no S&M Colour Computer modelo SM-4-CM da Suga, no Sistema Hunter, com abertura de 30mm de diâmetro. Foram medidas: luminosidade (0 – preto; 100 – branco), cor a_{Hunter} e b_{Hunter} .

A componente L^* indica a luminosidade. As coordenadas relativas à cor são a^* e b^* . A componente a^* indica a direção vermelha, quando positiva, e a verde, quando negativa. A componente b^* indica a direção amarela, quando positiva, e azul, quando negativa. A interseção das coordenadas é acromática. A saturação da cor aumenta com o distanciamento do centro do diagrama de cor. O valor numérico DE^* expressa a diferença de cor. Já o valor numérico DH^* refere-se à distância da cor do objeto em relação ao eixo a^* e b^* . O valor numérico DC^* indica a saturação da cor (MINOLTA Co. Ltd., 1994).

Os valores de L^* variam em uma escala de 0 a 100. Quanto mais estes valores se aproximarem de 100, maior será a luminosidade da amostra.

4.2.7 – Determinação qualitativa da peroxidase:

A determinação qualitativa de peroxidase POD seguiu metodologia de Aguirre (AGUIRRE, J. M. de, 1996).

Misturaram-se partes iguais de solução 1% de guaiacol, em solução alcoólica 10%, e solução de H_2O_2 1,5%. A essa mistura foi acrescentado o produto a ser analisado. Esse produto foi adicionado em quantidade equivalente a duas vezes o volume da mistura de guaiacol e H_2O_2 .

Quando observado desenvolvimento de coloração vermelho-castanho no prazo de 1min, o teste foi considerado negativo. Nesse caso, a POD não foi inativada.

Quando não se observou desenvolvimento de coloração, o teste foi considerado positivo. Nesse caso, a POD foi inativada. Contudo, a POD pode recuperar sua atividade em tempo variado. Para cada tipo de alimento, essas enzimas e suas isoenzimas apresentam um tempo diferente de reativação. Para a melancia, foi realizado um tempo de monitoração da inativação da POD de 40min.

4.2.8 - Análises microbiológicas:

Nos produtos (suco inicial, retido pasteurizado e permeado) realizou-se: contagem padrão em placas, coliformes totais e fecais, e bolores e leveduras (VANDERZANT & SPLITTSTOESSER, 1992).

Com relação às análises microbiológicas do permeado, este foi coletado de forma asséptica, com o auxílio de um erlenmeyer, previamente higienizado e seco em estufa a 60°C, e algodão estéril envolto nas man guieras de saída do permeado e encaixado no erlenmeyer, vedando, assim, a entrada de contaminação, permitindo a entrada do permeado e saída do ar presente no interior do utensílio.

4.2.9 - Análise sensorial

4.2.9.1 – Análise sensorial do concentrado de licopeno:

O teste triangular de diferença é o mais comumente utilizado dentre os testes discriminatórios (CHAVES & SPROESSER, 1999). O método não indica nem a magnitude nem a razão da diferença entre as amostras, somente se existe ou não diferença detectável (CHAVES & SPROESSER, 1999).

Foram apresentadas três amostras codificadas aos provadores, das quais, duas eram idênticas. Ao provador era pedido que as avaliasse e determinasse qual era diferente.

Este teste foi aplicado para amostras de retido pasteurizado e acidificado (pH 4,3), com processos de ultrafiltração utilizando a mesma diferença de pressão transmembrana (2,5bar) e temperaturas diferentes (35 e 40°C). Os processamentos ocorreram na planta piloto e laboratório de frutas hortaliças e produtos açucarados do Departamento de Tecnologia de Alimentos, FEA/ UNICAMP, e a análise sensorial no laboratório de análise sensorial do mesmo.

4.2.9.2 - Análise sensorial das balas de goma de melancia:

Foi aplicado teste afetivo com objetivo de medir atitudes subjetivas de aceitação da goma de melancia, visando uma avaliação preliminar da aceitação das gomas em sua fase inicial de desenvolvimento. Para tal, utilizou-se um conjunto de 36 provadores não-treinados. A equipe apresentava uma ampla faixa etária (de 17 a 58 anos).

Foram utilizados testes de aceitação com escala hedônica estruturada verbal, variando gradativamente com base nos atributos gostei e desgostei, com amostras de gomas de melancia processadas com o concentrado de licopeno (CHAVES & SPROESSER, 1999). Os pontos da escala hedônica verbal usada estavam associados a valores numéricos (Figura 28), para possibilitar a análise estatística dos resultados por meio de testes de comparação de médias.

Os provadores receberam amostra da goma de melancia e foram solicitados a assinalarem, em folha apropriada, a resposta que melhor refletia seu julgamento em relação à aceitação do produto.

Considerou-se nestes testes a cor, aroma, sabor, textura, impressão global dos produtos e intenção de compra. Os processamentos ocorreram no laboratório e planta-piloto de frutas hortaliças e produtos açucarados do Departamento de Tecnologia de Alimentos, FEA/ UNICAMP, e a análise sensorial no laboratório de análise sensorial do mesmo.

Nome: _____		Data: _____		Idade: _____	
Você está recebendo uma amostra de goma de melancia com concentrado de licopeno. Por favor, avalie, utilizando a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou da amostra em relação à:					
9- gostei extremamente					
8- gostei muito		Cor: _____			
7- gostei moderadamente		Aroma: _____			
6- gostei ligeiramente		Sabor: _____			
5- indiferente		Textura: _____			
4- desgostei ligeiramente		Impressão global: _____			
3- desgostei moderadamente					
2- desgostei muito					
1- desgostei extremamente					
Comentários: _____					
Indique, na escala abaixo, sua atitude se encontrasse este produto a venda. Se eu encontrasse esta goma de melancia a venda, eu:					
<input type="checkbox"/> certamente compraria					
<input type="checkbox"/> provavelmente compraria					
<input type="checkbox"/> tenho dúvidas se compraria					
<input type="checkbox"/> provavelmente não compraria					
<input type="checkbox"/> certamente não compraria					

Figura 11. Ficha de respostas para análise sensorial de gomas de melancia

4.2.10 – Porosimetria de mercúrio (IUPAC):

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica importante para a descrição quantitativa da estrutura porosa de um sólido (ABRAMS, citado por TEIXEIRA *et al.*, 2001), permitindo determinar características de porosidade da amostra, tais como tamanho e distribuição de poros (WEBB & ORR, 1997).

Foi utilizado um porosímetro de mercúrio Micromeritics 9320 Mercury Porosizer para determinação do tamanho dos poros das membranas cerâmicas utilizadas na ultrafiltração. As amostras foram mantidas em estufa à 100°C por 48h antes da realização das medidas.

4.2.11 - Planejamento experimental:

4.2.11.1 – Ultrafiltração:

A ultrafiltração para o suco de melancia é uma proposta nova de processamento, sendo necessário o ajuste de vários parâmetros (temperatura e pressão transmembrana) para um processo adequado, promovendo um melhor fluxo.

Foi montado um planejamento fatorial completo, onde as variáveis independentes foram a temperatura de processamento (25-45°C) e a pressão transmembrana (1,5-3,5bar), sendo a frequência de forma a obter rotação da bomba de 1500rpm, atingindo um FC igual a 2. As variáveis foram selecionadas e seus níveis estabelecidos baseados em estudos do processamento de ultrafiltração e no equipamento disponível. As respostas obtidas foram a formação do efeito *fouling*, o aumento da concentração do licopeno no retido (%) em relação à inicial e o fluxo do permeado ao atingir FC 2 (kg/h.m²).

Foram utilizados dois níveis no estudo, em um planejamento fatorial completo do tipo 2². Os valores reais de cada nível são apresentados na Tabela 6. Foram realizados onze ensaios, segundo o planejamento descrito.

A pressão transmembrana foi fixada no nível superior (3,5bar) por ser o valor máximo de trabalho permitido pelo equipamento piloto utilizado. A faixa de temperatura aplicada corresponde aos valores comumente utilizados nesse tipo de processo.

Foram analisados ainda: pH, umidade, sólidos solúveis, acidez titulável potenciométrica, cor, teor de açúcares totais e redutores. Foi determinada, ainda, a velocidade de circulação do retido durante o processamento. As frações de permeado e retido foram coletadas para as análises físico-químicas e microbiológicas ao final de cada processamento, após homogeneização da fração.

Tabela 6. Níveis utilizados para as variáveis independentes, na ultrafiltração:

<i>Variáveis independentes</i>	<i>Níveis</i>				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
(1) Temperatura do processo ($^{\circ}\text{C}$)	25	30	35	40	45
(2) Pressão transmembrana (bar)	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5

4.2.11.2 – Pasteurização:

Para a pasteurização do concentrado de licopeno foi necessário o ajuste do binômio tempo/ temperatura para um processamento adequado.

Nesse planejamento experimental foram testadas as seguintes variáveis independentes: temperatura do processo e tempo de residência, desenvolvendo-se um planejamento completo com dois níveis, do tipo 2^2 . As variáveis dependentes (respostas) foram: presença de peroxidase e características microbiológicas. Os valores reais de cada nível são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Níveis utilizados para as variáveis independentes, na pasteurização:

<i>Variáveis independentes</i>	<i>Níveis</i>				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
(1) Temperatura do processo ($^{\circ}\text{C}$)	83	85	90	95	97
(2) Tempo de residência (seg)	15	30	45	60	75

4.2.11.3 – Centrifugação:

A centrifugação objetivando a concentração de licopeno a partir de suco de melancia é uma proposta alternativa de processo. Essa técnica pode ser utilizada separadamente ou complementando o tratamento com membranas, utilizando o retido. Para tal, se faz necessário o ajuste dos parâmetros (temperatura de processo, tempo e velocidade de rotação) para um processo adequado.

Nesse planejamento experimental foram testadas as variáveis independentes: velocidade de rotação (1000-17000g), tempo de processamento (5-45min) e temperatura do processo (5-37°C), desenvolvendo-se um planejamento completo com dois níveis, do tipo 2^3 . A variável dependente (resposta) foi obtida em função do aumento da concentração de licopeno (%) no precipitado. Os valores reais de cada nível são apresentados na Tabela 8.

As frações de sobrenadante e precipitado foram coletadas para as análises físico-químicas ao final de cada processamento.

Tabela 8. Níveis utilizados para as variáveis independentes, na centrifugação:

<i>Variáveis independentes</i>	<i>Níveis</i>				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
(1) Velocidade de rotação (g)	1000	5000	9000	13000	17000
(2) Tempo de residência (min)	5	15	25	35	45
(3) Temperatura do processo (°C)	5	13	21	29	37

4.2.12 - Forma de análise dos resultados

Os processos de ultrafiltração, pasteurização e centrifugação foram analisados por delineamento experimental, segundo metodologia de Superfície de Resposta ou RMS (Response Surface Methodology), ao nível de 95% de significância ($p < 0,05$), com o auxílio do programa STATISTIC® versão 5.0.

Material e Métodos

As análises físicas, químicas e físico-químicas foram realizadas em triplicata. Para caracterização dos produtos obtidos em cada processamento de ultrafiltração e centrifugação, foram utilizados os parâmetros: carotenóides totais, pH, umidade, sólidos solúveis, acidez titulável, cor, açúcares totais e redutores.

Os resultados da análise sensorial do retido acidificado pasteurizado foram avaliados por análise de variância com nível de significância de 95%. Os resultados dos testes de aceitação das balas de goma de melancia foram tabulados e analisados pelo teste de comparação de médias.

5 – Resultados e Discussões:

5.1 – Caracterização da matéria-prima:

A composição físico-química do suco de melancia está apresentada na Tabela 9. Foram utilizadas melancias de mesma origem e de mesmo lote (Vale Verde/ RS) para todos os ensaios de ultrafiltração. O suco foi congelado imediatamente após a extração. Foram observadas diferenças na composição físico-química das amostras coletadas.

Tabela 9. Composição físico-química do suco de melancia da variedade *Crimson Sweet*, determinada experimentalmente.

<i>Determinações</i>	<i>Suco de melancia</i>	<i>Desvio padrão</i>
Umidade (%)	91,80	0,208
Acidez total titulável (g/100mL) ¹	0,046	0,003
Açúcares redutores (%)	3,16	0,220
Açúcares totais (%)	5,53	0,400
Sólidos solúveis (°Brix)	7,80	0,243
Carotenóides totais (µg/g) ²	38,90	3,510
pH	5,55	0,006

¹expresso em g ácido cítrico/100mL.

²expresso em µg licopeno/g.

O teste enzimático qualitativo realizado no suco de melancia *in natura* 4utilizado neste estudo, apresentou presença de peroxidase.

As análises microbiológicas mostraram a condição satisfatória da matéria-prima utilizada nos ensaios de ultrafiltração, em relação a Coliformes fecais (Tabela 10).

Tabela 10. Análise microbiológica do suco de melancia usado como matéria-prima para a ultrafiltração.

<i>Produto</i>	<i>Contagem padrão (UFC/ mL)</i>	<i>Bolores e leveduras (UFC/ mL)</i>	<i>Coliformes totais (NMP/ mL)</i>	<i>Coliformes fecais (NMP/ mL)</i>
Suco de melancia <i>in natura</i>	$8,9 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^3$	≥ 1100	< 3

As melancias apresentaram peso médio de 9,88kg. O rendimento de cada etapa do processo de extração do suco da melancia está apresentado no Anexo 2.

5.2 – Ensaio de ultrafiltração:

5.2.1 – Características do sistema de ultrafiltração e das membranas:

5.2.1.1 – Caracterização do diâmetro de poro das membranas:

A distribuição de tamanho de poros foi avaliada por porosimetria de mercúrio. O valor do diâmetro médio dos poros das membranas utilizadas nesse estudo é de aproximadamente $0,01\mu\text{m}$ (Figura 12). A faixa de diâmetro de poros correspondente ao processo de ultrafiltração está entre $0,1$ e $0,001\mu\text{m}$ (CHERYAN, M., 1998; NOBLE & STERN, 1995; TOYOMOTO & HIGUCHI, 1992)

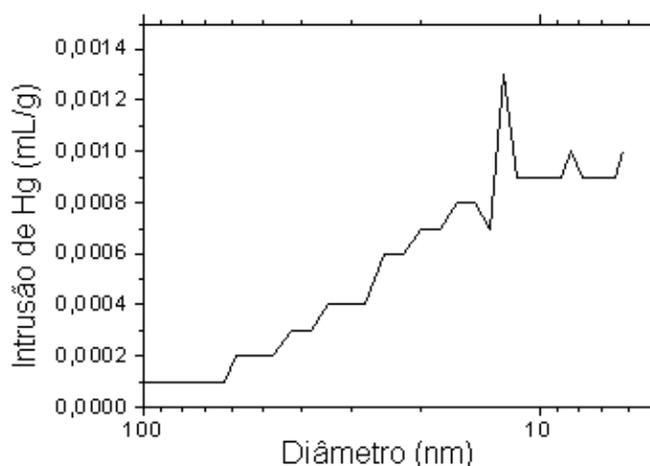


Figura 12. Distribuição de diâmetro de poros obtida por porosimetria de mercúrio.

A Figura 13 apresenta um crescimento relativamente rápido do volume cumulativo de intrusão de mercúrio na zona intermediária e mostra uma ampla abertura de histerese devido ao próximo retorno da curva de adsorção. Esse comportamento é característico de materiais com mesoporos e macroporos (WEBB & ORR, 1997). Com base na classificação proposta pela IUPAC, mesoporos são definidos como tendo larguras entre 20 e 500Å (2 e 50nm). O valor obtido do diâmetro médio dos poros encontra-se dentro desta faixa.

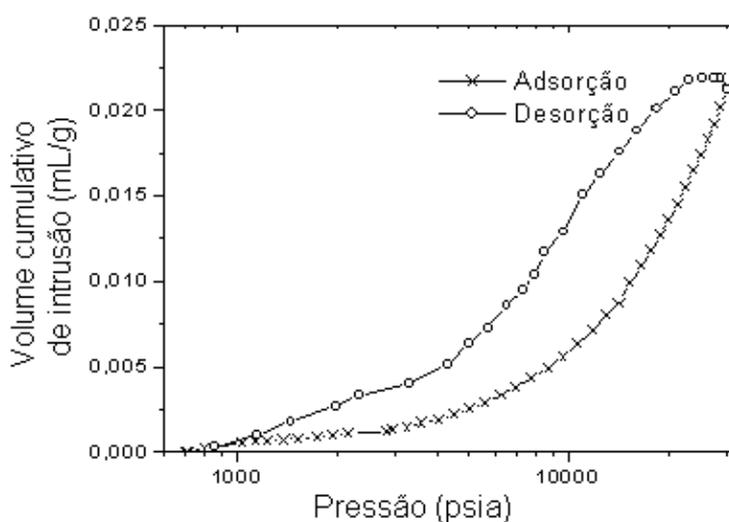


Figura 13. Isotermas de adsorção e dessorção para as membranas analisadas.

5.2.1.2 - Velocidade de circulação do retido:

Uma maior velocidade de escoamento da solução junto à superfície da membrana, favorece um aumento no fluxo do permeado, por reduzir o perfil de concentração na zona de polarização e controlar o crescimento da camada de gel. Contudo, deve ser levado em consideração o consumo de energia resultante de um aumento da velocidade (PETRUS, J. C. C., 1997).

Pela Figura 14, observou-se que o aumento da pressão transmembrana provocava uma redução na velocidade de circulação do retido. Uma maior pressão transmembrana aumenta a taxa de permeação (fluxo), reduzindo a quantidade de fluido recirculado.

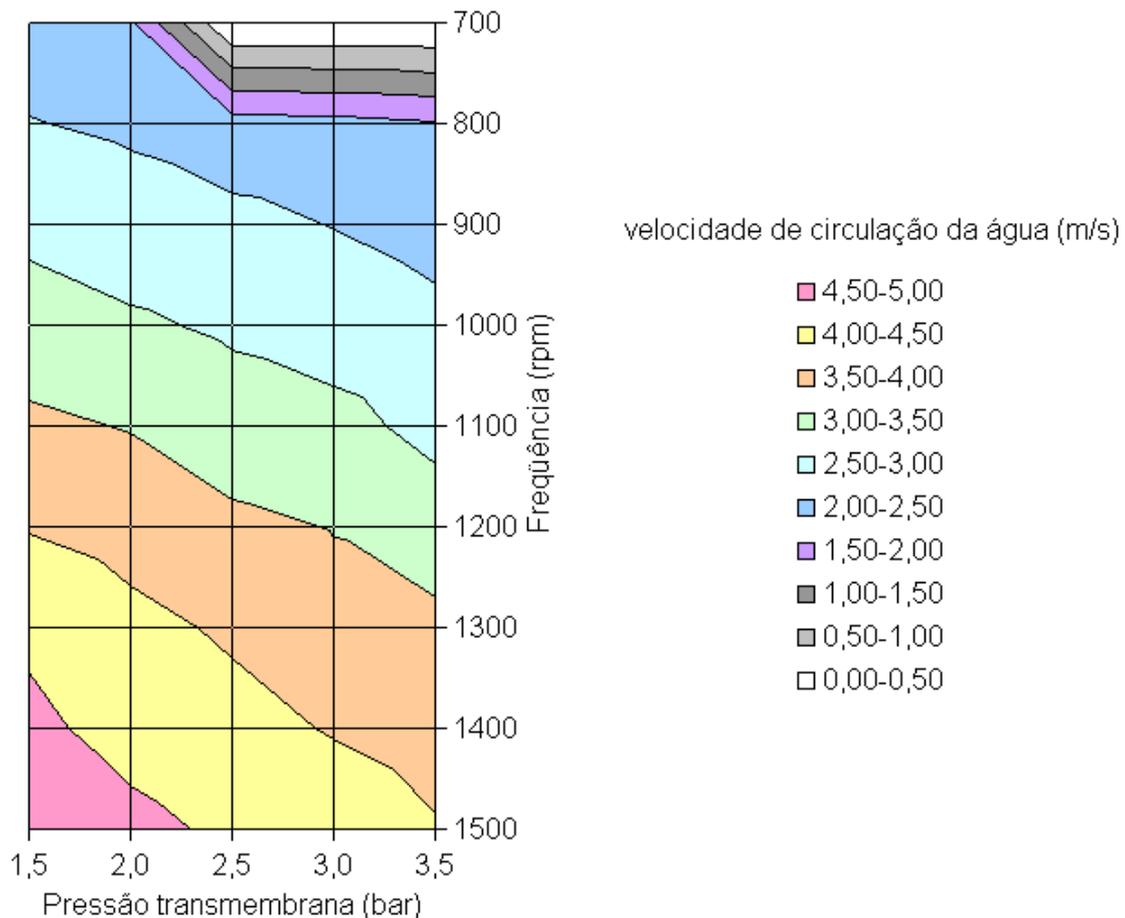


Figura 14. Velocidade de circulação da água no sistema de ultrafiltração em função da pressão transmembrana e da rotação da bomba.

Optou-se pela utilização da frequência que permitisse rotação da bomba de 1500rpm, obtendo velocidades iniciais de circulação do produto acima de 4m/s em todos os experimentos.

5.2.1.3 – Capacidade de retenção das membranas:

A capacidade de retenção de uma membrana é referente ao material que a permeia ou não. Essa característica é relacionada às propriedades das membranas, suas interações com o produto e o meio.

A capacidade de retenção das membranas foi medida pelo coeficiente de retenção de um determinado componente, no caso, o licopeno (equação 5).

Os valores do coeficiente de retenção obtidos no processo de ultrafiltração em relação ao licopeno estão descritos no item 5.2.2.2 (Tabela 18). Os valores desses coeficientes variam de 96,2 a 98,4%.

5.2.1.4 - Permeabilidade das membranas:

As membranas caracterizadas com água destilada, à temperatura de 35°C e rotação da bomba de 1500rpm, apresentaram um gráfico com linha de tendência linear para o fluxo em função dos valores de pressão transmembrana de operação (Figura 15).

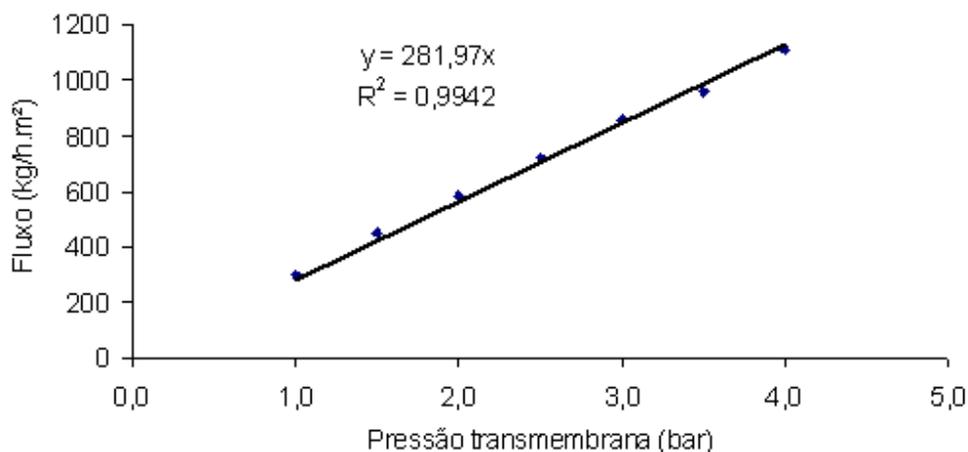


Figura 15. Fluxo de água permeada no sistema de ultrafiltração em função da pressão transmembrana.

Baseando-se nos dados da Figura 15 e na equação 6, o valor calculado de *DE120* equivale a 204,77L/h.m².bar. Esse valor está dentro da faixa de fluxo de água referenciada para membranas cerâmicas tubulares de diâmetro de poro de 0,01µm (valores de fluxo entre 150 e 400L/h.m².bar, a 20°C) (BARROS et al., 2003; CHERYAN, M.,1998; PORTER, M.C., 1990).

A Figura 15 apresenta um fluxo de permeado diretamente proporcional à pressão. O gráfico mostrado é característico de ensaios utilizando solventes puros em sistemas que não sofrem efeito considerável de compactação de membranas, como no caso do uso de membranas cerâmicas.

A permeabilidade da água pura ou permeabilidade hidráulica é um parâmetro de comparação entre as membranas. Ela representa a integridade e propriedade da membrana. O valor da permeabilidade é verificado após cada procedimento de limpeza. A permeabilidade à água é dada em função da pressão transmembrana, temperatura, viscosidade, densidade e tipo de membrana.

5.2.2 – Planejamento experimental:

Os resultados do planejamento experimental que visou à otimização do processo de ultrafiltração de suco de melancia estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados dos ensaios de ultrafiltração em uma matriz codificada 2².

<i>Ensaio</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>PTM (bar)</i>	<i>Efeito fouling</i>	<i>Aumento da concentração de licopeno (%)</i>	<i>Fluxo permeado (Kg/m².h)</i>
1	30	2,0	0,0354	81	103,00
2	40	2,0	0,0354	83	102,47
3	30	3,0	0,0746	84	89,23
4	40	3,0	0,0663	82	89,66
5	25	2,5	0,0704	88	68,80
6	45	2,5	0,0734	81	87,13
7	35	1,5	0,0433	78	57,19
8	35	3,5	0,0809	86	86,04
9	35	2,5	0,0633	82	91,27
10	35	2,5	0,0666	81	91,28
11	35	2,5	0,0567	82	94,58

Onde: Temp é a temperatura e PTM é a pressão transmembrana.

As equações resultantes dos dados experimentais foram determinadas segundo o modelo de KUO & CHERYAN, equação 2 (KUO & CHERYAN, 1983). Os valores do fluxo inicial para o tempo um, o coeficiente de representação do efeito *fouling*, o coeficiente de correlação do modelo (R^2) e a faixa de velocidade nominal de circulação do retido estão apresentados na Tabela 12 para melhor visualização.

Foram plotados gráficos referentes à variação de fluxo do permeado em função do tempo e da relação entre velocidade de circulação do retido e fluxo do

permeado com o tempo. Os gráficos obtidos em cada experimento estão apresentados no Anexo 1.

Tabela 12. Valores dos coeficientes do modelo matemático determinados pelo ajuste dos dados experimentais, na ultrafiltração.

<i>Ensaio</i>	J_1 (Kg/h.m ²)	b	R^2	v (m/s)
Mn01 (30°C/ 2,0bar)	118,62	0,0354	0,8789	4,69
2 (40°C/ 2,0bar)	118,75	0,0354	0,9045	4,58
3 (30°C/ 3,0bar)	118,86	0,0746	0,9732	4,05
4 (40°C/ 3,0bar)	118,01	0,0663	0,9045	3,98
5 (25°C/ 2,5bar)	93,50	0,0517	0,9027	4,40
6 (45°C/ 2,5bar)	118,23	0,0645	0,9232	4,18
7 (35°C/ 1,5bar)	69,43	0,0433	0,8209	4,44
8 (35°C/ 3,5bar)	119,99	0,0809	0,9690	3,70
9 (35°C/ 2,5bar)	118,52	0,0633	0,9429	4,15
10 (35°C/ 2,5bar)	118,41	0,0666	0,9845	4,17
11 (35°C/ 2,5bar)	118,71	0,0567	0,9621	4,11

Durante os experimentos, a temperatura variou em até 3°C, tendendo a aumentar de valor durante o processamento, devido ao atrito gerado pelo bombeamento no sistema de ultrafiltração. Para minimizar esse aquecimento, a temperatura do banho termostático era regulada sempre que necessário para evitar maiores oscilações.

A pressão transmembrana também sofreu oscilações conforme a variação no nível do produto no tanque de alimentação e o aumento da viscosidade, em função da concentração de sólidos pelo tempo. Eram feitos ajustes na válvula de controle da pressão sempre que a flutuação de valores ocorria a fim de minimizar seus efeitos e manter a pressão transmembrana constante. As primeiras oscilações ocorreram após, em média, 30min de processo.

5.2.2.1 – Efeito *fouling*:

Utilizando-se o erro puro, na análise estatística dos dados, foram determinados os coeficientes de regressão dos efeitos principais e das interações para o efeito *fouling*. O coeficiente de regressão estatisticamente significativo, com $p < 0,05$, foi a pressão transmembrana linear. Ao desconsiderar os coeficientes de regressão que não são estatisticamente significativos, obtém-se um modelo mais representativo da principal variável que influencia a formação do efeito *fouling*.

Com os coeficientes de regressão significativos obtidos pela análise do erro puro, tem-se o modelo estatístico:

$$Y_{cod} = 0,060573 + 0,015409 \cdot P \quad \text{eq 8}$$

Onde: Y_{cod} representa a formação do efeito *fouling* para o modelo codificado e P a pressão transmembrana na forma codificada.

Tendo sido determinado o modelo estatístico, foi realizada a análise de variância (ANOVA), objetivando avaliar a qualidade do ajuste dos modelos, como mostrado na Tabela 13.

Pela ANOVA verificou-se que o modelo é válido. A variação da regressão em relação ao resíduo foi analisada em uma distribuição F, para os coeficientes gerados no erro puro. A variação calculada foi 5,30 vezes maior que a tabelada, ou seja, o modelo se ajustou bem aos valores obtidos nos experimentos. O coeficiente de correlação dos modelos foi de 75,13% para o modelo obtido pelo erro puro.

Tabela 13. Análise de variância do modelo codificado obtido pela análise do erro puro para o efeito *fouling* na ultrafiltração.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	0,001900	1	0,001900	27,14	5,12
Resíduo	0,000629	9	0,000070		
Falta de ajuste	0,000578	7	0,000083	3,18	19,35
Erro puro	0,000051	2	0,000026		
Total SQ	0,002529	10			

$$R^2=0,7513$$

A média dos valores de regressão para o modelo real não foi significativa. Além disso, o coeficiente de correlação para o modelo real foi muito baixo ($R^2=67,68$). Devido a esses fatores, não foi possível obter uma equação para o modelo real.

Analisando-se a superfície de resposta e a superfície de contorno para a relação da temperatura com a pressão transmembrana (Figura 16 e 17), observou-se que a formação do efeito *fouling* reduz com a redução da pressão transmembrana, sem sofrer influência da temperatura para a faixa estudada.

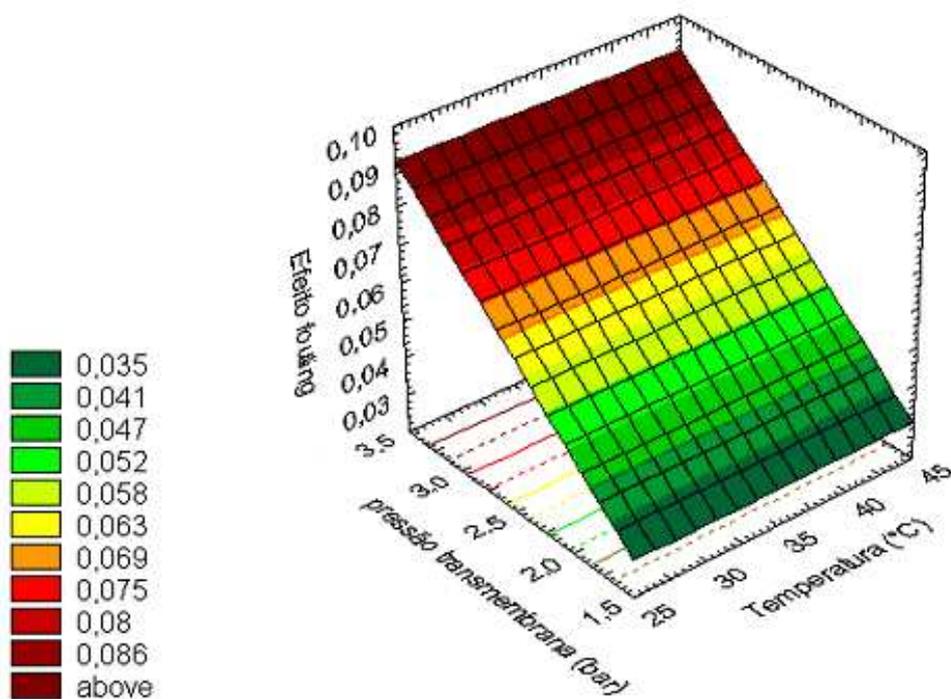


Figura 16. Superfície de resposta para Temperatura de processamento X Pressão transmembrana, para o efeito *fouling*, na ultrafiltração.

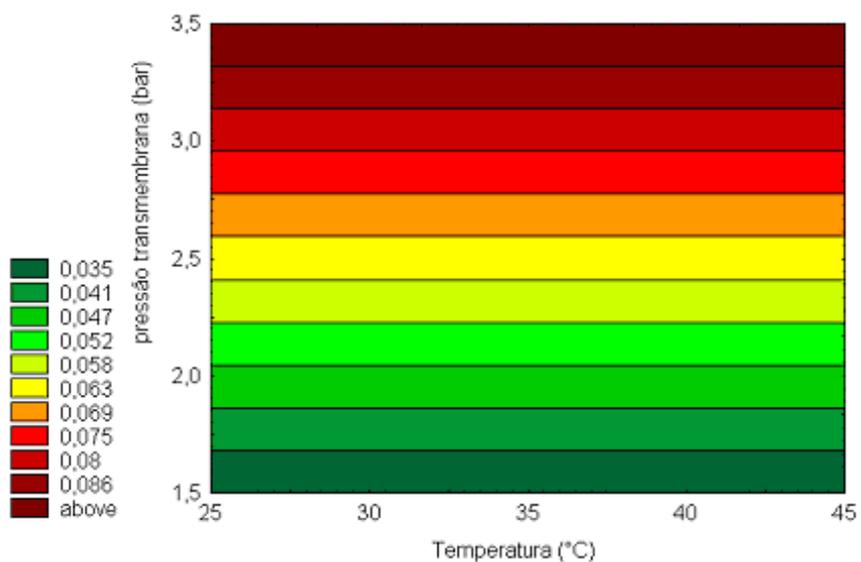


Figura 17. Superfície de contorno para Temperatura de processo X Pressão transmembrana, para o efeito *fouling*, na ultrafiltração.

A ultrafiltração utilizando pressão transmembrana constante com fluxo de permeado significativamente baixo pode reduzir a formação do efeito *fouling* na superfície da membrana, com a redução da força do fluxo transmembrana (VYAS *et al.*, 2002). Contudo, operar com fluxos tão reduzidos pode acarretar falta de viabilidade econômica.

5.2.2.2 – Aumento da concentração de licopeno no retido:

O mesmo procedimento aplicado ao estudo do efeito *fouling* foi aplicado para o estudo da concentração de licopeno no retido. Foram obtidos os coeficientes de regressão dos efeitos principais e de suas interações.

A temperatura, linear e quadrática, e a pressão transmembrana, linear, foram significativas, com $p < 0,05$. Utilizou-se o erro puro para as determinações, obtendo-se o seguinte modelo estatístico:

$$Y_{cod} = 81,64706 - 1,23744 \cdot T + 1,23529 \cdot T^2 + 1,66421 \cdot P \quad \text{eq 9}$$

Onde: Y_{cod} representa o aumento da concentração de licopeno no retido para o modelo codificado, T refere-se à temperatura de processamento na forma codificada e P é a pressão transmembrana na forma codificada.

Após a obtenção dos coeficientes de regressão, foi efetuado o cálculo da análise de variância (ANOVA) para o erro puro, com o intuito de verificar a validade do modelo gerado.

Pela ANOVA, verificou-se que o modelo é válido (Tabela 14). A variação da regressão em relação ao resíduo foi analisada em uma distribuição F, para os coeficientes gerados no erro puro. A variação calculada foi 4,43 vezes maior que a tabelada, ou seja, o modelo se ajusta bem aos valores obtidos nos experimentos. O coeficiente de correlação dos modelos foi de 89,18% para o modelo obtido.

Tabela 14. Análise de variância do modelo codificado obtido pela análise do erro puro, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	73,94	1	24,65	19,24	4,34
Resíduo	8,97	1	1,28		
Falta de ajuste	8,30	5	1,66	4,98	19,30
Erro puro	0,67	2	0,33		
Total SQ	82,91	10			

$$R^2=0,8918$$

A obtenção do modelo real foi realizada seguindo-se o mesmo procedimento do modelo codificado. O modelo estatístico foi novamente calculado usando-se os valores do modelo real, desconsiderando os coeficientes não significativos em ambos.

Com os coeficientes de regressão obtidos pela análise do erro puro, obtém-se o modelo estatístico:

$$Y_{real} = 94,80 - 1,54 \cdot T + 0,027 \cdot T^2 + 3,67 \cdot P \quad \text{eq 10}$$

Onde: Y_{real} representa o aumento da concentração de licopeno no retido no modelo real, T é a temperatura de processamento e P é a pressão transmembrana.

Após a determinação do modelo estatístico real, foi realizada a ANOVA, verificando a qualidade do ajuste dos modelos, como mostrado na Tabela 15.

Tabela 15. Análise de variância do modelo real obtido pela análise do erro puro, para o aumento da concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	77,27	1	25,76	32,00	4,34
Resíduo	5,63	1	0,81		
Falta de ajuste	4,97	5	0,99	2,97	19,30
Erro puro	0,67	2	0,33		
Total SQ	82,91	10			

$$R^2=0,9320$$

Analisaram-se os desvios mostrados na Tabela 16 e na Figura 18. Para a concentração de licopeno no retido, verifica-se que os desvios dos modelos são pequenos, com a mesma magnitude e se distribuem aleatoriamente de um ensaio para o outro. Portanto o modelo real pode substituir o modelo codificado.

Tabela 16. Desvios dos modelos (codificado e real) calculados pela análise do erro puro, para a concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.

<i>Ensaio</i>	<i>Desvio Codificado</i>	<i>Desvio Real</i>
1	1,98	0,94
2	0,14	-0,89
3	0,33	0,11
4	-1,40	-1,64
5	-1,54	-1,67
6	0,94	-1,53
7	-1,07	-1,90
8	1,23	-0,95
9	0,13	-1,40
10	-1,10	-2,65
11	0,13	-1,40

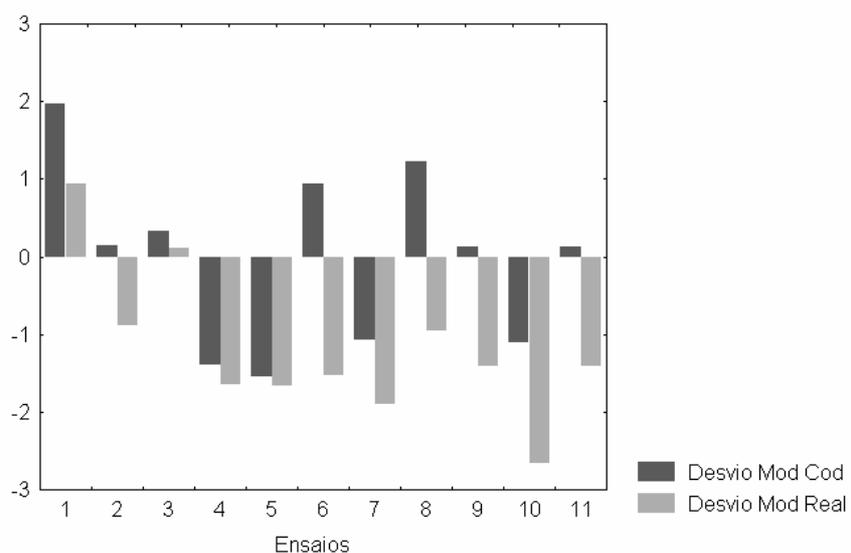


Figura 18. Desvio do modelo gerado pelo erro puro entre o codificado e o real, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.

Pela análise das Figuras 19 e 20, pôde-se observar que a máxima concentração de licopeno seria atingida com a aplicação de temperaturas de processo acima de 35°C para uma pressão transmembrana entre 2,5 a 3,5bar. Isso se daria pelo fato do aumento da temperatura facilitar o escoamento do permeado, aumentando o fluxo, e o aumento da pressão transmembrana promover a compactação da camada de sólidos depositada na superfície da membrana, que auxiliaria na retenção do licopeno.

Observou-se ainda que a redução no valor das variáveis independentes para próximas ao mínimo estudado (25°C; 1,5bar) diminuiu a concentração de licopeno no retido. Esse fato pode ser atribuído a características reológicas do suco de melancia nessas condições de temperatura de processo, como a redução da viscosidade, e as condições de operação, como a redução da pressão transmembrana, aumentando a velocidade de circulação do produto e reduzindo a compactação da camada de sólidos sobre a superfície da membrana.

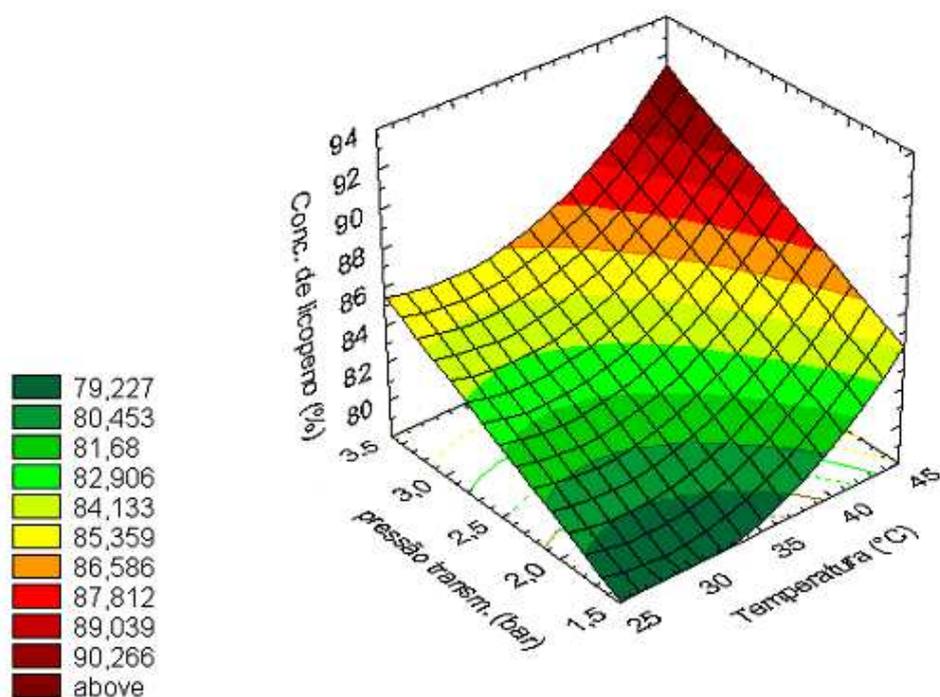


Figura 19. Superfície de resposta para Temperatura de processamento X Pressão transmembrana, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.

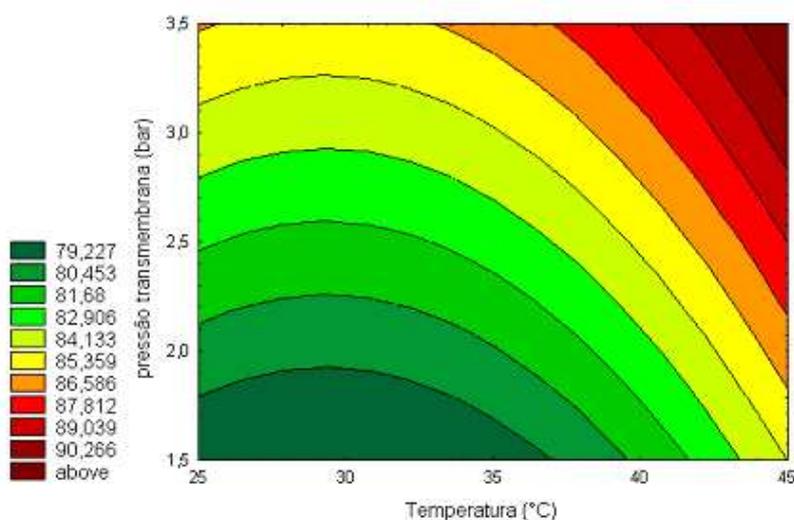


Figura 20. Superfície de contorno para Temperatura de processamento X Pressão transmembrana, para concentração de licopeno no retido, na ultrafiltração.

O licopeno, por ser hidrofóbico, apresenta-se na matriz em forma de cadeias ou grupamentos ligados entre si (cristais) (HURST, W. J., 2002) ou formando emulsões com proteínas, pectina e lipídios (HURST, W. J., 2002; SABLANI *et al.*, 2001). Seria necessário avaliar a conformação do licopeno na melancia para uma afirmação sobre suas características de apresentação nessa matriz.

O coeficiente de retenção do licopeno pela membrana variou de 96,2 a 98,4%, de acordo com a equação 4 (Tabela 18). Embora o licopeno possua uma massa molecular de apenas 536,85Da (STOPKA *et al.*, 2001), esses altos valores de retenção foram devido às características do licopeno de se ligar ou emulsionar com outras moléculas, como proteínas, pectinas ou lipídios.

A concentração de licopeno no retido em relação à concentração inicial do suco variou de, aproximadamente, 78 a 88% (Tabela 18). Essa concentração apresentou, em geral, tendência a crescer com o aumento da pressão transmembrana, para uma mesma temperatura (Tabela 11). O teor de licopeno obtido nas frações de cada ensaio de ultrafiltração está apresentado na Tabela 17.

Tabela 17. Carotenóides totais nos ensaios de ultrafiltração do suco de melancia, determinados experimentalmente.

<i>Ensaio</i>	<i>Carotenóides totais (expressos em µg licopeno/g)</i>		
	Suco inicial	Retido	Permeado
1	38,90	70,29	4,95
2	39,00	71,21	2,73
3	50,15	92,20	2,84
4	45,85	86,54	1,57
5	40,36	75,80	1,25
6	40,67	73,46	2,05
7	38,03	67,60	1,05
8	42,55	79,28	1,95
9	41,72	75,84	2,63
10	40,20	72,84	2,57
11	44,46	80,77	2,30

As perdas de licopeno durante o processo variaram em torno de 3,59 a 9,74% da quantidade inicial, sendo estas calculadas pela diferença entre a quantidade inicial de licopeno e a quantidade obtida pela soma do retido e permeado, por balanço de massa (em mg de licopeno) (Tabela 18). Essas perdas podem ter sido devido à degradação por oxidação e isomerização, por exposição à luz, ao oxigênio e à temperatura; à concentração de licopeno presente no permeado e à retenção na camada de gel formada sobre a membrana. Para o cálculo das perdas relativas à retenção de licopeno na camada de gel, seria necessária a modelagem dessa camada (TOYOMOTO & HIGUCHI, 1982).

A concentração média de licopeno foi calculada por estimativa dos tempos de processamento se partíssemos do mesmo volume inicial em todos os ensaios, isso se fez necessário porque as massas variaram de aproximadamente 3,28 a 4,38kg. Esses valores de concentração por tempo são médios, ou seja, não representam a real taxa de concentração em cada minuto, visto que a taxa de

concentração é proporcional ao fluxo, tendendo a ser maior no início do processo devido ao maior fluxo (maior saída de permeado/ tempo) e decaindo com o tempo de processamento. Essa taxa de concentração média só faz menção ao processamento com FC 2 (Tabela 18).

Tabela 18. Coeficiente de retenção do licopeno pela membrana, porcentagens da massa de licopeno no retido e no permeado, perdas e concentração média de licopeno no processo de ultrafiltração.

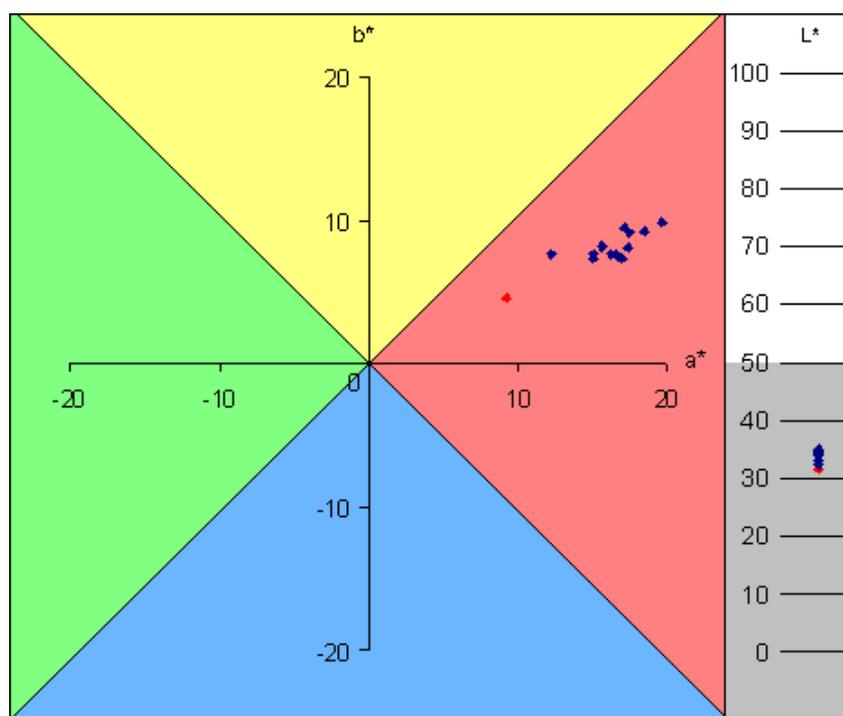
<i>Ensaio</i>	<i>Coef. de retenção do licopeno (%)</i>	<i>Massa de licopeno no retido (%)</i>	<i>Massa de licopeno no permeado (%)</i>	<i>Perdas (%)</i>	<i>Concentração média de licopeno ($\mu\text{g}/\text{g}$)/ min</i>
1	96,7	90,35	3,02	6,63	1,28
2	96,2	91,29	3,50	5,21	1,31
3	96,9	91,92	2,83	5,24	1,32
4	98,2	94,37	2,04	3,59	1,35
5	98,4	93,91	1,55	4,54	0,96
6	97,2	90,31	2,52	7,17	1,39
7	98,4	88,88	1,38	9,74	0,74
8	97,5	90,02	2,29	4,69	1,33
9	96,5	90,89	3,15	5,96	1,27
10	96,5	90,60	3,20	6,20	1,25
11	97,2	90,83	2,59	6,58	1,27

5.2.2.2.1 – Análise da cor das diferentes frações do suco de melancia ultrafiltrado:

Nas análises da cor do suco inicial e das frações, foi utilizado o método de média de três leituras de cor para cada amostra.

Suco inicial / Retido:

Para a comparação entre o retido e o suco inicial por reflectância, foi estabelecido como padrão sempre o suco inicial. Os resultados estão apresentados na Figura 21 e na Tabela 19.



(O ponto vermelho representa o valor médio relativo ao suco inicial de melancia; os pontos azuis são referentes ao retido obtido pelos ensaios de ultrafiltração)

Figura 21. Diagrama da determinação de cor do suco inicial de melancia e do retido, na ultrafiltração.

Tabela 19. Valores da determinação de cor no suco inicial e no retido:

<i>Ensaio</i>		<i>Cor</i>					
		L*	a*	b*	DE*	DC*	DH*
1 (30°C/ 2,0bar)	Suco inicial	30,72	9,07	3,97			
	Retido	33,04	12,21	7,57	10,91	9,20	0,18
2 (40°C/ 2,0bar)	Suco inicial	30,97	8,82	3,90			
	Retido	33,74	14,97	7,35	7,58	7,04	0,51
3 (30°C/ 3,0bar)	Suco inicial	31,02	9,13	4,49			
	Retido	34,13	19,56	9,83	12,41	11,71	0,13
4 (40°C/ 3,0bar)	Suco inicial	31,70	9,23	4,76			
	Retido	32,19	17,13	9,44	9,74	9,68	1,03
5 (25°C/ 2,5bar)	Suco inicial	31,24	9,32	4,65			
	Retido	34,23	16,70	7,37	8,41	7,83	0,64
6 (45°C/ 2,5bar)	Suco inicial	31,58	9,40	4,79			
	Retido	34,29	15,04	7,67	6,89	6,34	0,00
7 (35°C/ 1,5bar)	Suco inicial	31,23	8,96	5,07			
	Retido	34,25	15,54	8,17	7,81	7,43	0,42
8 (35°C/ 3,5bar)	Suco inicial	31,41	8,91	4,28			
	Retido	34,57	17,40	9,14	10,28	9,77	0,50
9 (35°C/ 2,5bar)	Suco inicial	32,12	9,74	5,35			
	Retido	34,70	16,51	7,64	7,60	7,08	0,99
10 (35°C/ 2,5bar)	Suco inicial	31,73	9,42	4,45			
	Retido	34,97	17,37	7,99	9,29	8,70	0,14
11 (35°C/ 2,5bar)	Suco inicial	31,41	9,16	4,68			
	Retido	34,84	18,48	9,24	10,93	10,38	0,13

Onde: L* indica luminosidade; a* é a coordenada relativa às cores vermelho (+) e verde (-); b* é a coordenada relativa às cores amarelo (+) e azul (-); DE* é a diferença de cor; DC* é a saturação da cor, e DH* refere-se à distância da cor do objeto em relação ao eixo a* e b*.

Os valores da diferença de luminosidade entre o suco e o retido de cada ensaio foram bem próximos, apresentando desvio padrão de 0,80.

Pelo resultado dos valores de DH^* , DC^* e DE^* , pode-se afirmar que a variação entre o retido e o suco inicial se deu principalmente no aumento da saturação da cor vermelha. A distância em relação aos eixos a^* e b^* sofreu variações pequenas dentre os ensaios para o retido. Para a diferença em a^* , o desvio padrão foi de 1,33. E, para a diferença em b^* , de 0,99.

Os resultados indicam que a cor apresenta uma pequena variação pela ação da pressão transmembrana. A saturação da cor (DC^*) aumentou com o aumento da pressão transmembrana (Tabela 19). Isso se observa no aumento da concentração de licopeno do retido apresentado pela superfície de resposta (Figuras 17 e 18). Os fatores externos ao processo também atuaram na análise da cor, por exemplo: condições para oxidação (incorporação de ar por agitação) e isomerização do licopeno, limitando a amplitude da saturação da cor do retido nos ensaios 5 e 7.

Os valores do coeficiente a^* são positivos e maiores que os do coeficiente b^* , também positivos, o que comprova a tonalidade das amostras se apresentarem com coloração mais vermelha que amarela. Os valores de L^* estão abaixo de 50, o que representa a opacidade das amostras (Figura 22).



(a)

Figura 22. Retido coletado após atingir FC 2 na ultrafiltração.

A ultrafiltração atingiu níveis altos de concentração de licopeno no retido (Figura 20), mostrando uma alta capacidade de retenção deste carotenóide pela membrana utilizada. Essa concentração de licopeno se refletiu na saturação da cor vermelha do retido em relação ao suco inicial observada na determinação de cor das frações pelo Hunter Lab (Tabela 18).

Permeado:

O permeado apresenta-se com uma luminosidade acentuada. Por essa característica, a análise de cor nessa fração foi realizada por transmitância total. Dessa forma, não é possível fazer comparações entre permeado e retido/ suco inicial. Os resultados estão apresentados na Figura 23 e Tabela 20.

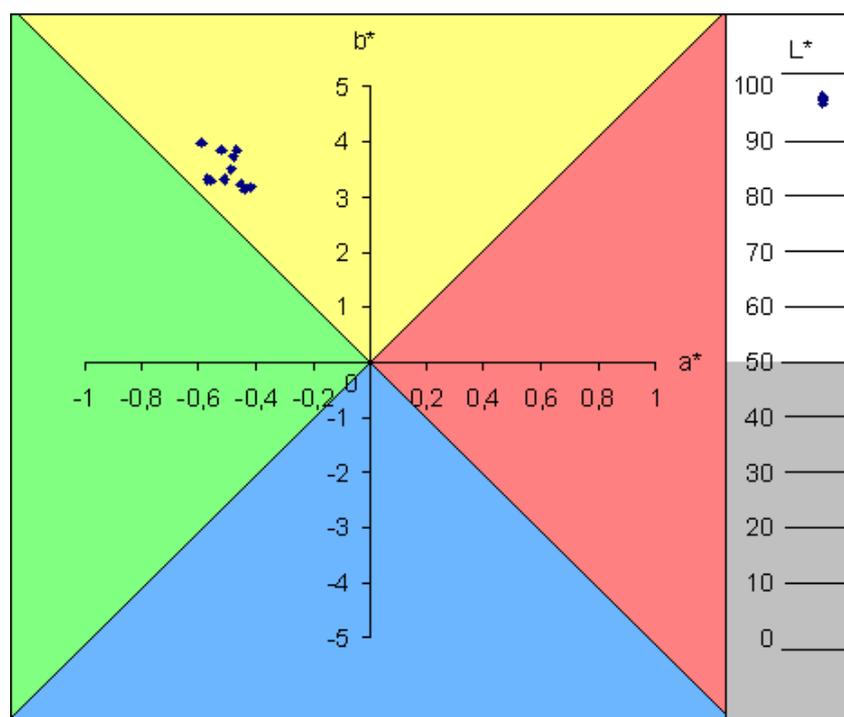


Figura 23. Diagrama da determinação de cor do permeado obtido por ultrafiltração do suco de melancia.

Tabela 20. Resultados da análise de cor do permeado por transmitância total.

<i>Ensaio</i>	L^*	a^*	b^*
Permeado 1	96,80	-0,47	3,84
Permeado 2	96,84	-0,48	3,73
Permeado 3	97,21	-0,44	3,12
Permeado 4	97,41	-0,57	3,31
Permeado 5	97,46	-0,49	3,51
Permeado 6	97,86	-0,52	3,84
Permeado 7	97,82	-0,59	3,97
Permeado 8	97,98	-0,51	3,33
Permeado 9	98,13	-0,56	3,30
Permeado 10	98,04	-0,45	3,23
Permeado 11	98,05	-0,42	3,17

O desvio padrão dos valores de L^* foi de 0,49. O desvio dos valores de a^* foi de 0,06 e o de b^* 0,31. Baseando-se nos valores dos desvios padrão para L^* , a^* e b^* , conclui-se que a variação da tonalidade do permeado entre os ensaios é muito pequena.

Os resultados mostraram que os valores do coeficiente a^* são muito próximos de zero e que os do coeficiente b^* também não apresentam grande magnitude, o que comprova a tonalidade das amostras se apresentarem com coloração fraca e levemente amarelada.

Os valores de L^* para as amostras de permeado estão muito próximos de 100, o que representa a alta luminosidade das amostras (Figura 24).



(a)

Figura 24. Permeado coletado após atingir FC 2 na ultrafiltração.

5.2.2.3 – Fluxo do permeado:

O fluxo do permeado foi calculado conforme a equação 3, por meio da massa acumulada de permeado, sendo os valores registrados em intervalos de tempo regulares de 1min. Esses valores de fluxo em função do tempo de processo resultaram em um gráfico com linha de tendência de decaimento exponencial, permitindo a aplicação do modelo de KUO & CHERYAN (KUO & CHERYAN, 1983), apresentado na equação 4. Os gráficos estão apresentados no Anexo 1.

De forma análoga ao descrito no item 5.2.2.1, foi aplicada a metodologia de delineamento experimental ao estudo do fluxo do permeado ao atingir FC igual a 2. Somente a temperatura, linear, e a pressão transmembrana, quadrática, foram significativos, com $p < 0,05$. Utilizou-se o erro puro para as determinações.

Contudo, para a verificação da validade do modelo gerado, ao efetuar-se o cálculo da análise de variância (ANOVA) no erro puro, verificou-se que o valor do F tabelado foi 9,71 vezes maior que o calculado e que a falta de ajuste do modelo

foi significativa (Tabela 21). Portanto, não foi possível obter uma superfície de resposta. Isso pode ter acontecido devido à maioria dos valores do fluxo de permeado com FC 2 estarem próximos, acarretando na falta de ajuste do modelo. Outra razão é o fato das massas iniciais variarem em torno de 33%. Essa variação promove uma formação diferente da camada de gel para cada experimento, mudando a condição inicial da membrana, o que influencia o fluxo, dificultando as comparações dos resultados.

Tabela 21. ANOVA do modelo codificado obtido pela análise do erro puro, para fluxo do permeado, na ultrafiltração.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	208,68	2	104,34	0,52	5,05
Resíduo	1612,30	8	201,54		
Falta de ajuste	1605,02	6	267,50	73,49	19,16
Erro puro	7,28	2	3,64		
Total SQ	1820,98	10			

$$R^2 = 0,1146$$

Pela análise dos resultados dos experimentos, foi possível observar que o fluxo foi influenciado tanto pela temperatura quanto pela pressão transmembrana.

O fluxo é diretamente proporcional à pressão aplicada e inversamente proporcional à viscosidade (CHERYAN, 1998).

Foi verificado nos experimentos que os menores valores de fluxo do permeado são obtidos quando é utilizada pressão transmembrana de 1,5bar. O aumento da pressão transmembrana maximiza a transferência de massa pela membrana, aumentando o fluxo.

De forma mais tênue, ocorre uma redução do fluxo com a redução da temperatura para 25°C. Isso ocorre devido a uma possível alteração das características reológicas do produto, ocasionando um aumento da viscosidade pela redução da temperatura e concentração dos sólidos.

Uma redução significativa na temperatura de processo para temperaturas de refrigeração (5-10°C) seria mais eficaz para os dados microbiológicos relacionados ao desenvolvimento de microrganismos e possível produção de toxinas. Contudo, as modificações na viscosidade do produto decorrentes da redução da temperatura podem acarretar em elevação do tempo de processo e de exposição ao oxigênio e à luz, o que levaria a perdas nutricionais, em especial da concentração de licopeno.

A Figura 25 permite a visualização da influência das variáveis independentes quando apresentadas em seus menores valores para as faixas estudadas, ou seja, quando a temperatura de processo foi de 25°C (ensaio 5) e quando a pressão transmembrana foi de 1,5bar (ensaio 7).

Os valores do fluxo inicial do permeado, obtidos pelos ensaios em temperatura e pressão transmembrana acima do mínimo estudado (ensaios 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10 e 11), apresentaram-se sem grandes alterações (desvio padrão de 6,18) para a faixa em que as variáveis foram estudadas.

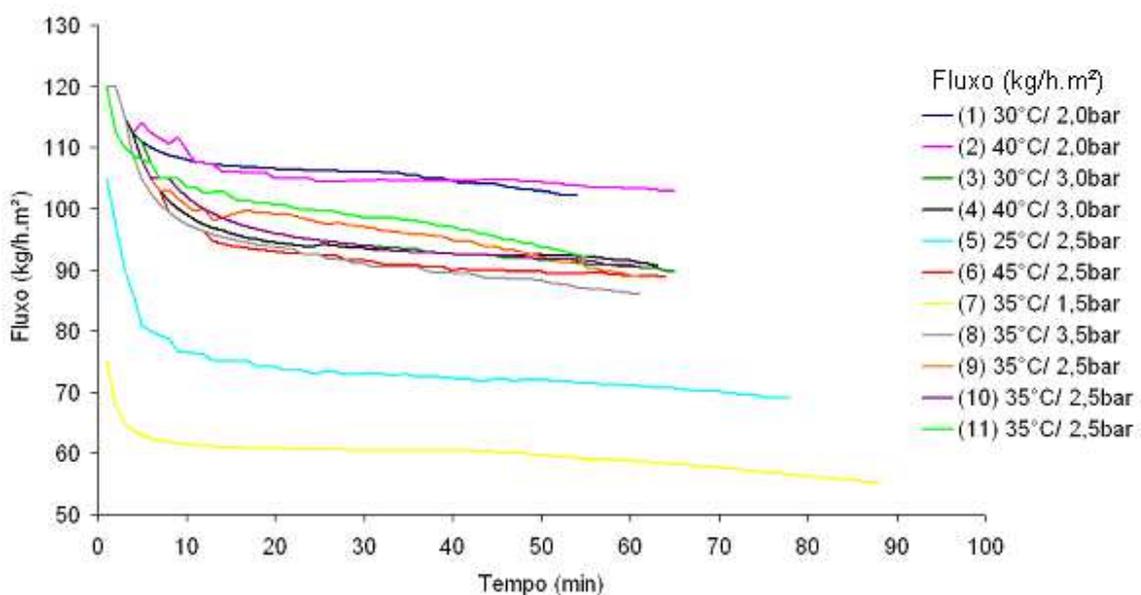


Figura 25. Fluxo do permeado relativo aos ensaios de ultrafiltração.

Observou-se também que o efeito *fouling* reduziu em até 45% o fluxo inicial ao longo do experimento, apresentando queda do fluxo mais rápida nos primeiros minutos, seguida de um declínio gradual. Em seguida, ocorre um período de decréscimo mais suave do fluxo do permeado, tendendo a estabilização. Isso poderia se dever a partículas presentes no fluido da alimentação que estão associadas ao líquido do permeado e que podem ser depositadas na superfície da membrana, formando uma camada de sólidos. Essa camada pode aumentar de espessura com o tempo de processo, causando uma redução do fluxo, quando a pressão transmembrana é mantida constante (BAI & LEOW, 2002).

Se o produto permeado é normalizado em função da pressão, é observado que a extensão do aumento do fluxo de permeação declina com o aumento da pressão. Na Figura 26a e b, observa-se esse dado: operar com pressão mais elevada não significou necessariamente aumento da quantidade de massa normalizada permeada em função do tempo, ou seja, não é sempre benéfico o aumento da pressão de operação na ultrafiltração. Isto pode ser explicado por fenômenos como polarização da concentração, efeito *fouling* e formação da

camada de gel. Além disso, o suco de melancia é uma dispersão complexa, inclusive com partículas em suspensão que podem reagir diferentemente de acordo com a pressão aplicada.

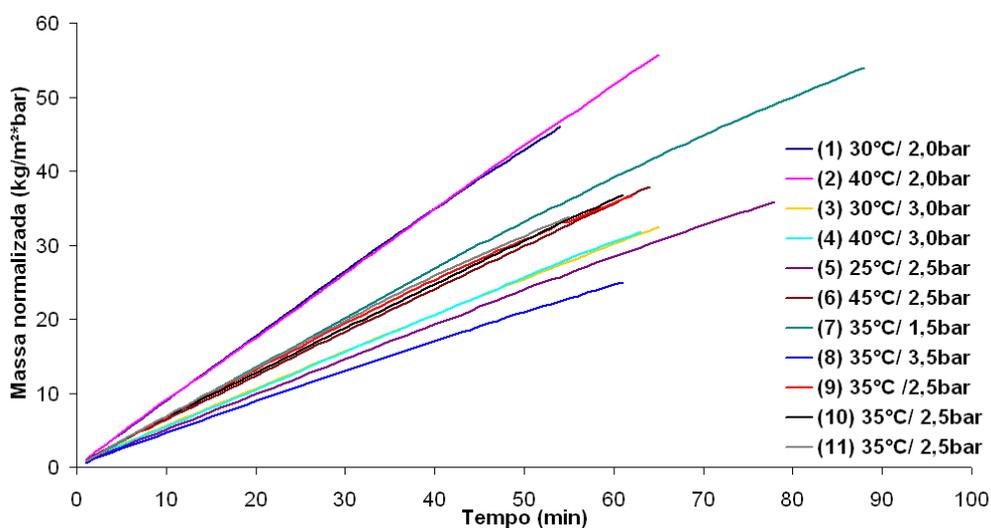


Figura 26a. Variação da massa normalizada em função do tempo de processo, para a ultrafiltração.

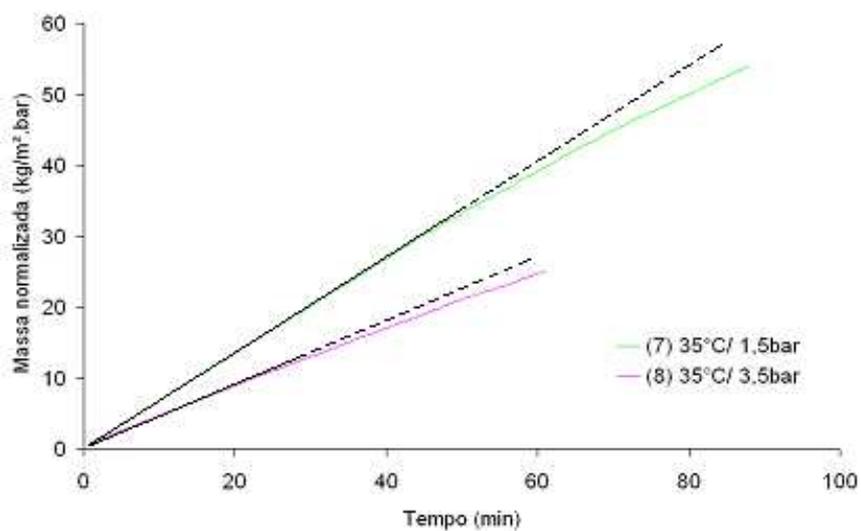


Figura 26b. Variação da massa normalizada em função do tempo de processo detalhando formato da curva formada, exemplificado pelos ensaios de ultrafiltração 7 e 8.

A velocidade inicial de processamento variou na faixa de 4,28 a 4,92m/s, com queda de 15 a 20% durante o processo. Essa queda ocorre devido à concentração do retido e conseqüente aumento da viscosidade. O desvio padrão da velocidade média dos experimentos foi de 0,27. Analisando os valores de velocidade obtidos no início do processo, é possível observar que a melancia se comportou de forma bastante similar à água, de acordo com a Figura 13.

A velocidade de circulação do retido foi calculada com base na vazão do retido e na área de secção da membrana. O retido foi coletado em intervalos de tempo de 5min.

5.2.2.4 – Análises físico-químicas:

Os resultados das análises físico-químicas e do balanço de massa das frações para cada fator analisado, apresentados no Anexo 1, mostraram que não houve retenção significativa dos açúcares e ácidos na camada de gel formada, havendo um leve aumento do teor de ácidos e da concentração de açúcares no retido.

5.2.3 – Seleção dos parâmetros para o processamento final de ultrafiltração

O binômio temperatura de processo/pressão transmembrana foi selecionado com base nas curvas de contorno apresentadas na Figura 27. Essas superfícies de contorno representam os resultados do planejamento experimental discutido no item 5.2.2.

O processo de ultrafiltração escolhido para aplicação do retido na formulação de gomas de melancia foi o processo de 35°C/ 2,5bar.

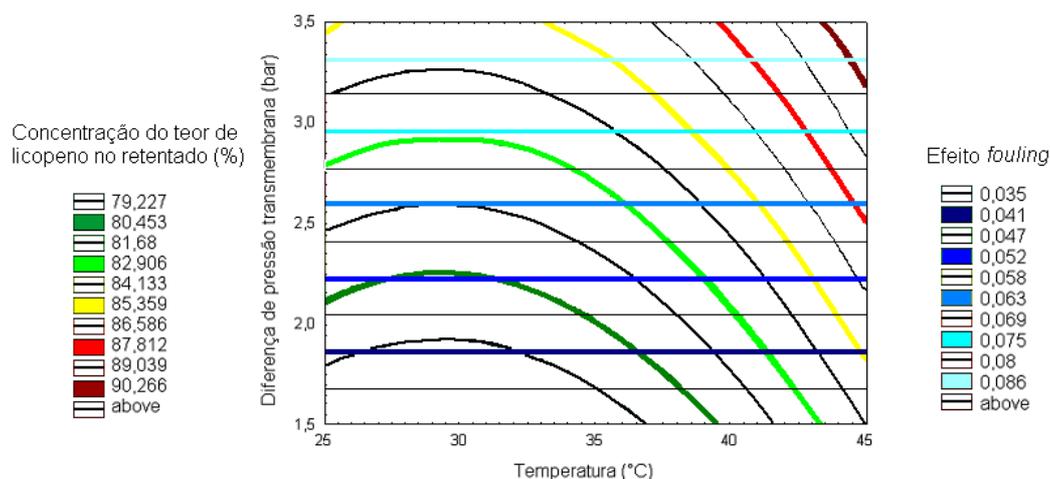


Figura 27. Sobreposição das superfícies de contorno obtidas do planejamento experimental de ultrafiltração.

A pressão transmembrana de 2,5bar foi escolhida por se tratar de um valor intermediário para formação do efeito *fouling* e proporcionar uma concentração de licopeno no retido acima de 80%, sem prejudicar o fluxo.

A temperatura de 35°C foi escolhida de forma a manter o efeito *fouling* em valores intermediários, dentre os obtidos, e alcançar uma concentração de licopeno no retido acima de 80%. Essa escolha levou em consideração, principalmente, as condições sensoriais do produto, de forma a minimizar possível degradação do aroma e sabor.

Contudo, seriam necessários estudos relacionados à análise sensorial do retido para apresentar dados conclusivos quanto a perdas na qualidade sensorial com formação de aroma e sabor desagradáveis, para temperaturas acima de 35°C.

O coeficiente de retenção de licopeno desse experimento (35°C/ 2,5bar) foi igual a 98,3%. O aumento da concentração de licopeno no retido foi de aproximadamente 79%. As perdas equivaleram a 8,53%. O teor de licopeno

referente ao suco inicial, permeado e retido neste experimento estão reportados na Tabela 23.

Essas perdas apresentaram uma porcentagem maior que a alcançada nos demais ensaios devido ao maior tempo de processo. O tempo mais prolongado de exposição às condições de oxidação e isomerização, tais como oxigênio e luz, provocaram a degradação e conseqüente redução do teor de licopeno recuperado. Foram utilizados 5kg de suco de melancia, interrompendo o processo quando FC foi igual a 2. A quantidade processada foi maior devido à necessidade para aplicação nas gomas de melancia e análises sensoriais.

Foi detectada a presença de peroxidase no permeado por meio de teste qualitativo. Essa presença ocorre pelas características das enzimas e isoenzimas presentes na melancia, que provavelmente apresentam tamanho inferior ao necessário para serem retidas pela membrana, sendo necessários estudos para caracterização dessas enzimas, principalmente quanto à massa molecular.

O teste qualitativo para peroxidase se comportou da mesma forma para o suco inicial, retido e permeado. Após adquirirem rapidamente coloração vermelho-castanho (1min), apresentaram processo imediato de descoloração, voltando à coloração inicial em aproximadamente 5 a 10min.

Embora os resultados das análises microbiológicas (Tabela 22) comprovem a eficiência da ultrafiltração na redução da carga microbiana no permeado, não se pode classificar essa fração como pasteurizada, devido à presença de enzimas.

Tabela 22. Resultados microbiológicos da ultrafiltração.

<i>Produto</i>	<i>Contagem padrão (UFC/ mL)</i>	<i>Bolores e leveduras (UFC/ mL)</i>	<i>Coliformes totais (NMP/ mL)</i>	<i>Coliformes fecais (NMP/ mL)</i>
Suco de melancia	$2,0 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	≥ 1100	< 3
Retido	$8,5 \cdot 10^6$ est.	$1,6 \cdot 10^4$	≥ 1100	< 3
Permeado	< 10	< 100	< 3	< 3

As análises físico-químicas das frações obtidas desse experimento final, apresentadas na Tabela 23, confirmam as conclusões obtidas pelos 11 experimentos realizados. Não houve retenção de açúcares e ácidos nas membranas. Ocorreu um leve aumento dos teores de ácidos e açúcares no retido em relação ao permeado.

Tabela 23. Determinações físico-químicas do suco inicial e frações no experimento final de ultrafiltração.

<i>Determinações</i>	<i>Suco inicial</i>	<i>Retido</i>	<i>Permeado</i>
Umidade (%)	91,36	90,77	92,07
Acidez total titulável (g/100mL) ¹	0,053	0,055	0,052
Açúcares totais (%)	6,94	7,16	6,27
Açúcares redutores (%)	4,54	4,80	4,19
Sólidos solúveis (°Brix)	8,50	9,00	7,50
Carotenóides totais (µg/g) ²	40,15	71,89	1,56
Ratio (°Brix/ acidez)	160,38	163,64	144,23
pH	5,22	5,21	5,24

¹expresso em g ácido cítrico/100mL.

²expresso em µglicopeno/ g.

Com relação à cor dos produtos (Tabela 24), o retido e o suco inicial foram determinados por reflectância e o permeado por transmitância total.

Pela análise da cor, observa-se que a maior variação ocorreu na saturação da cor vermelha. A coordenada a* apresentou valores maiores que a b*, comprovando a tonalidade vermelha do suco inicial e do retido. A luminosidade foi próxima às obtidas nos ensaios do planejamento experimental. A componente L* fez menção a opacidade das amostras (suco inicial e retido).

O permeado apresentou valores de luminosidade próximos a 100, e valores de a^* e b^* pequenos. Os valores demonstram que a fração é muito clara, com tonalidade mais amarelada que vermelha.

Tabela 24. Resultados das determinações de cor do suco inicial e retido (reflectância) e do permeado (transmitância total), no processamento final de ultrafiltração.

<i>Amostras</i>	L^*	a^*	b^*	DE^*	DC^*	DH^*
Reflectância						
Suco inicial	32,13	12,52	5,57			
Retido	35,28	17,01	9,20	6,58	5,64	1,28
Transmitância total						
Permeado	98,28	-0,84	3,71			

5.3 – Ensaios de pasteurização:

5.3.1 – Planejamento experimental considerando a atividade da peroxidase:

O binômio tempo/ temperatura para o processo de pasteurização de suco de melancia foi definido através da realização de onze ensaios, segundo o planejamento experimental descrito anteriormente, visando à inativação da peroxidase e redução da carga microbológica. Frações do suco, antes e depois do tratamento, foram coletadas para as análises físico-químicas e microbiológicas, sendo que as análises microbiológicas do produto pasteurizado foram realizadas com tempo de 24h.

O suco foi acidificado a pH 4,3 com solução de ácido cítrico 50% antes da pasteurização.

A presença de peroxidase foi detectada por meio de análise qualitativa. O tempo de reativação da atividade da peroxidase foi monitorado por 40min. Esse tempo foi considerado como o máximo na análise dos resultados (Tabela 25).

Tabela 25. Resultados dos ensaios de pasteurização em uma matriz codificada 2².

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Tempo</i> (s)	<i>Tempo de reativação da peroxidase</i> (min)
1	85	30	29
2	95	30	31
3	85	60	40
4	95	60	40
5	83	45	40
6	97	45	40
7	90	15	20
8	90	75	40
9	90	45	40
10	90	45	40
11	90	45	40

Analisando-se o modelo codificado, pelo SQ residual, foram determinados os coeficientes de regressão dos efeitos principais e das interações. Os coeficientes de regressão estatisticamente significativos, com $p < 0,05$, foram: tempo de residência linear e quadrático. Com os coeficientes de regressão obtidos pela análise do SQ residual, tem-se o modelo estatístico:

$$Y_{cod} = 40 + 6,03553 \cdot t - 5 \cdot t^2 \quad \text{eq 11}$$

Onde: Y_{cod} representa inativação da peroxidase no modelo codificado e t é o tempo de residência na forma codificada.

Tendo sido determinado o modelo estatístico, foi realizada a análise de variância (ANOVA), objetivando avaliar a qualidade do ajuste dos modelos, como mostrado na Tabela 26.

Pela ANOVA, verificou-se que o modelo é válido. A variação da regressão em relação ao resíduo foi analisada em uma distribuição F, para os coeficientes gerados pelo SQ residual. A variação calculada foi 37,88 vezes maior que a tabelada, ou seja, o modelo se ajusta bem aos valores obtidos nos experimentos. O coeficiente de correlação dos modelos foi de 97,68% para o modelo obtido pelo SQ residual.

Tabela 26. Análise de variância do modelo codificado obtido pela análise da soma quadrática residual (SQ residual) para inativação enzimática na pasteurização.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	445,97	2	222,99	168,93	4,46
Erro	10,58	8	1,32		
Total SQ	456,55	10			

$$R^2 = 0,9768$$

Obeve-se o modelo real seguindo os mesmos procedimentos para a determinação do modelo codificado. Pela análise do SQ residual, foi possível determinar os coeficientes de regressão dos efeitos principais e das interações. Pela comparação dos coeficientes significativos determinados para o modelo codificado com os do real, os novos coeficientes foram recalculados.

Nesse novo cálculo, consideraram-se os coeficientes significativos no modelo codificado, usando-se os valores do modelo real, desconsiderando os coeficientes não significativos em ambos modelos.

$$Y_{real} = 1,9047 + 1,3275 \cdot t - 0,0109 \cdot t^2 \quad \text{eq 12}$$

Onde: Y_{real} representa a inativação da peroxidase no modelo real e t é o tempo de residência.

A partir do modelo estatístico, foi realizada a ANOVA. Pela análise de variância verificou-se que o modelo é válido (Tabela 27). A variação da regressão em relação ao resíduo foi analisada em uma distribuição F, para os coeficientes gerados pelo SQ residual. A variação calculada foi 22,02 vezes maior que a tabelada, ou seja, o modelo se ajusta bem aos valores obtidos nos experimentos. O coeficiente de correlação dos modelos foi de 96,09% para o modelo obtido pelo SQ residual.

Tabela 27. Análise de variância do modelo real obtido pela análise do SQ residual, para inativação enzimática, na pasteurização.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	438,67	2	219,34	98,19	4,46
Erro	17,87	8	2,23		
Total SQ	456,54	10			

$$R^2 = 0,9609$$

Analisando-se os desvios mostrados na Tabela 28 e a Figura 28, para os modelos real e codificado gerados pela análise do SQ residual, verificou-se que os desvios dos modelos são pequenos e se distribuem aleatoriamente de um ensaio para o outro. Portanto o modelo real pode substituir o modelo codificado.

Tabela 28. Desvios dos modelos codificados e reais calculados pela análise do SQ residual, na pasteurização.

<i>Ensaio</i> s	<i>Desvio Codificado</i>	<i>Desvio Real</i>
1	3,45	-5,29
2	3,45	-5,29
3	-2,59	-3,97
4	-2,59	-3,97
5	0,00	2,38
6	0,00	2,38
7	-7,32	3,97
8	3,66	1,99
9	0,00	2,38
10	0,00	2,38
11	0,00	2,38

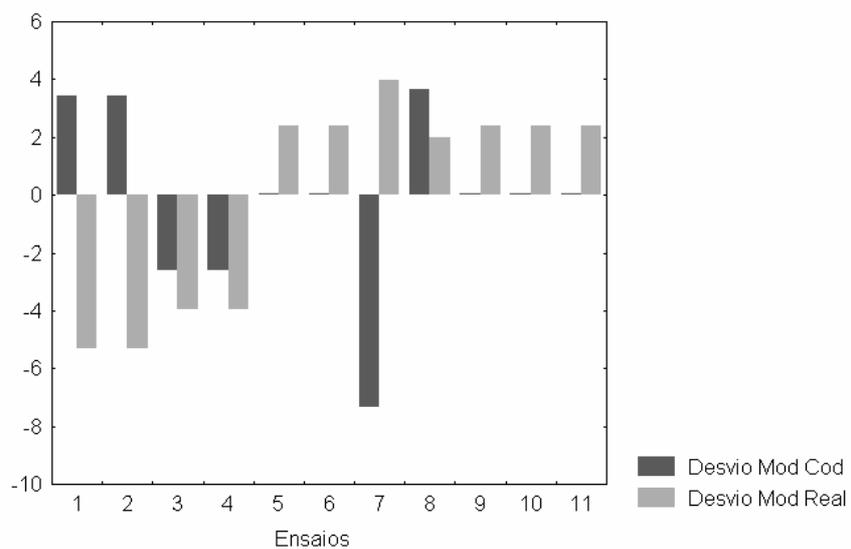


Figura 28. Desvio do modelo gerado pelo SQ residual entre o codificado e o real, na pasteurização.

Analisando-se as Figuras 29 e 30, observa-se que a inativação da peroxidase é alcançada com o aumento do tempo de residência, sem sofrer influência da temperatura, na faixa apresentada. Observa-se, ainda, pela superfície de contorno e pelo modelo estatístico, que a faixa ótima para inativação enzimática está com o tempo de residência acima de 45s.

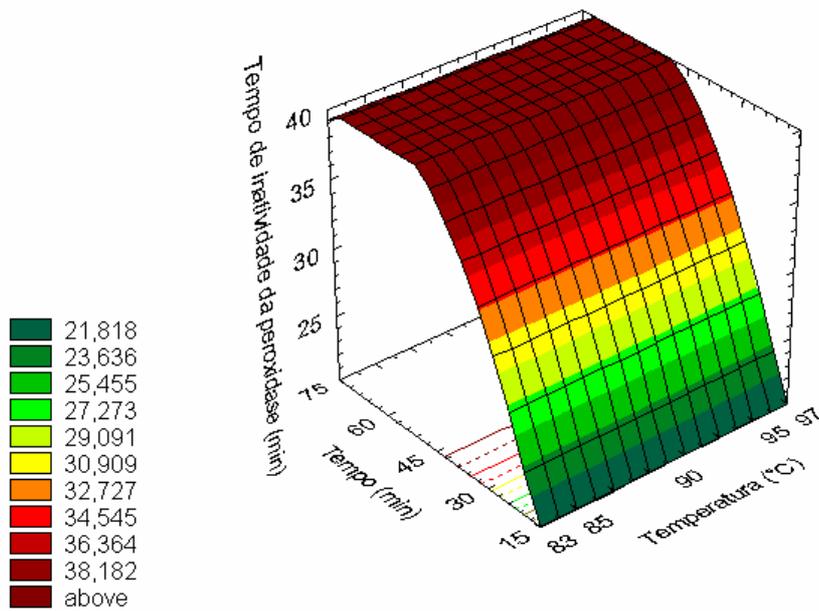


Figura 29. Superfície de resposta para Temperatura X Tempo de residência, para o tempo de reativação da peroxidase, na pasteurização.

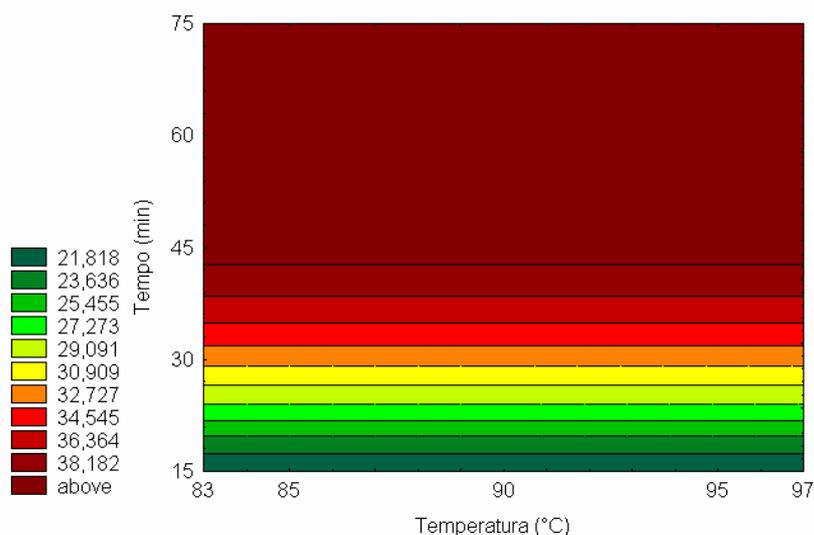


Figura 30. Superfície de contorno para Temperatura X Tempo de residência, para o tempo de reativação da peroxidase, na pasteurização.

Na análise qualitativa da peroxidase foi observado que em menos de 1min a mistura guaiacol/ H_2O_2 / suco (item 4.2.6) tornava-se vermelho-castanho, caracterizando a presença de peroxidase. Contudo, após o primeiro minuto a coloração dessa mistura tornava-se cada vez mais clara, voltando a coloração inicial (translúcida) em tempo de 5 a 10min. Esses resultados mostraram que existe interferência de outro fator na oxidação promovida pela peroxidase. Testes realizados com tratamento brando (aproximadamente $70^{\circ}C$ / 45s) mostraram que este fator era inibido nessas condições, detectando-se somente a presença de peroxidase, com essa mistura apresentando coloração escura definitiva.

5.3.2. – Análise microbiológica:

A análise microbiológica foi realizada nas amostras cujos tratamentos de pasteurização apresentaram inativação da peroxidase pelo tempo máximo de monitoração (40min), sendo, dentre esses, selecionados três que apresentavam menores valores do binômio tempo/ temperatura.

Pela análise da superfície de contorno é possível observar que o menor tempo requerido para inativação da peroxidase, na faixa de temperatura estudada, foi de 45s. Portanto, realizaram-se as análises microbiológicas nos tratamentos térmicos de 83°C/ 45s, 85°C/ 45s e 90°C/ 45s. As análises foram realizadas no tempo 24h após o tratamento (Tabela 29).

Tabela 29. Microbiologia dos tratamentos térmicos de pasteurização.

<i>Produtos</i>	<i>Contagem padrão (UFC/ mL)</i>	<i>Bolores e leveduras (UFC/ mL)</i>	<i>Coliformes totais (NMP/ mL)</i>	<i>Coliformes fecais (NMP/ mL)</i>
Suco inicial	$8,9 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^3$	≥ 1100	< 3
<i>Tratamentos após acidificação</i>				
83°C/ 45s	< 10	< 100	< 3	< 3
85°C/ 45s	< 10	< 100	< 3	< 3
90°C/ 45s	< 10	< 100	< 3	< 3

Os resultados mostram que os tratamentos testados apresentaram-se eficientes na redução da carga microbiológica. Nesse caso, optou-se pelo tratamento de menor temperatura (83°C/ 45s).

5.4 – Análise sensorial

5.4.1- Concentrado de licopeno:

O retido foi acidificado e pasteurizado para aplicação nas gomas de melancia.

Foi utilizado o teste triangular de diferença. Os tratamentos foram apresentados e analisados em seis arranjos diferentes (ABB, ABA, AAB, BAB,

BBA, BAA). Esse método é de escolha forçada e a probabilidade de escolher a amostra diferente ao acaso, em cada triângulo, é de $\frac{1}{3}$.

Por meio da Tabela 30 observa-se que o número mínimo requerido de seleções corretas para 36 julgamentos equivale a 18.

Tabela 30. Teste triangular (monocaudal, $p=\frac{1}{3}$): Número mínimo de respostas corretas para que exista diferença significativa entre as amostras.

<i>Nº de respostas (julgamentos)</i>	<i>Nível de significância</i>			
	10	5	1	0,1
36	17	18	20	22

Fonte: MEILGAARD, M. *et al.* (1987).

Se o número de respostas corretas for maior ou igual ao número tabelado, existe diferença significativa entre as amostras, ao nível de significância observado. Os resultados foram analisados para 95% de significância. O teste resultou em 30 respostas corretas quanto à identificação da amostra diferente.

Portanto, foi detectada diferença entre as amostras apresentadas. Isso indica a necessidade de um estudo relacionado à avaliação sensorial dos produtos da ultrafiltração de suco de melancia. Para se obter quais são essas diferenças, é necessária uma análise descritiva quantitativa, com formação de uma equipe treinada. Também seria interessante a realização de testes de preferência visando qual apresenta melhor aceitação.

Previamente a análise sensorial foram realizadas as seguintes análises microbiológicas no concentrado de licopeno: contagem padrão em placa, bolores e leveduras e coliformes totais e fecais.

Tabela 31. Microbiologia dos tratamentos térmicos de pasteurização do suco simples e do concentrado de licopeno.

<i>Produtos</i>	<i>Contagem padrão (UFC/ mL)</i>	<i>Bolores e leveduras (UFC/ mL)</i>	<i>Coliformes totais (NMP/ mL)</i>	<i>Coliformes fecais (NMP/ mL)</i>
Suco inicial	$2,0 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	≥ 1100	< 3
Tratamento após acidificação e pasteurização				
35°C/ 2,5bar	< 10	< 100	< 3	< 3
40°C/ 2,5bar	< 10	< 100	< 3	< 3

Os resultados mostram que os tratamentos testados apresentaram-se eficientes na redução da carga microbiológica.

5.4.2 – Balas de goma de melancia

Os confeitos de gomas de melancia foram formulados e preparados conforme descrito no item 4.2.4, com o retido da ultrafiltração acidificado e pasteurizado. Embora sucos de frutas possam substituir parte da água na dissolução da gelatina, neste caso o retido de melancia aquecido apresentou formação de aroma e sabor desagradáveis, motivo pelo qual o concentrado de licopeno foi acrescentado no final do processamento.

Para caracterização das gomas, foram realizadas análises físico-químicas, microbiológicas e sensoriais do produto.

Tabela 32. Composição preliminar das balas de goma de melancia:

<i>Determinações</i>	<i>Balas de goma de melancia</i>
Acidez total titulável (g/100g) ¹	1,75
Açúcares redutores (%)	20,90
Açúcares totais (%)	56,60
Sólidos solúveis (°Brix)	61,00
Ratio (°Brix/ acidez)	6,10
Carotenóides totais (µg/g) ²	9,21
Aa	0,76
pH	3,78

¹expresso em g ácido cítrico/100g.

²expresso em µglicopeno/ g.

Os resultados microbiológicos (Tabela 33) demonstram o estado de conformidade dos produtos.

Tabela 33. Análise microbiológica das balas de goma de melancia.

<i>Produto</i>	<i>Contagem padrão (UFC/ mL)</i>	<i>Bolores e leveduras (UFC/ mL)</i>	<i>Coliformes (NMP/ mL)</i>
Goma de melancia	<10	<100	<3

Para a fabricação de balas de goma de melancia foi utilizado o retido do processo 35°C/ 2,5bar, após ser acidificado e paste urizado.

A classificação dos provadores foi transformada em valores numéricos para análise dos resultados.

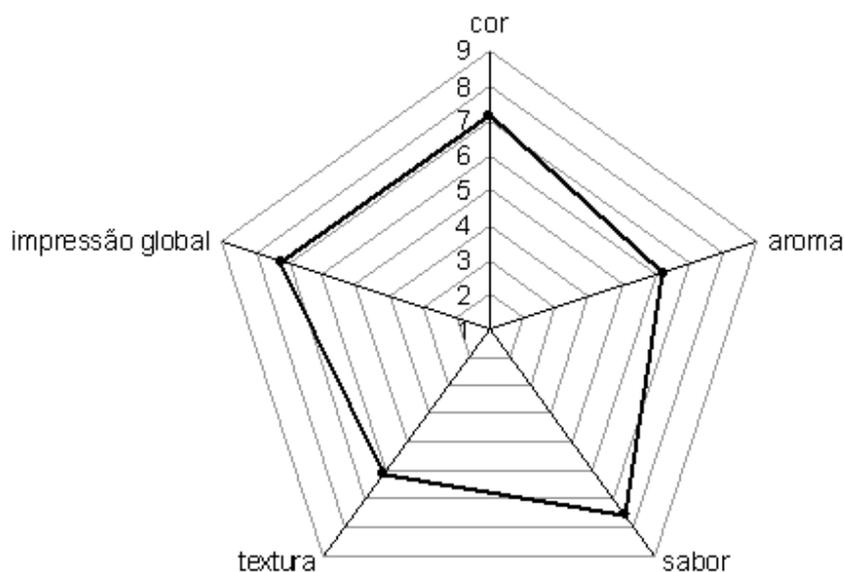


Figura 31. Distribuição das notas dadas aos atributos cor, aroma, sabor, textura e impressão global, no teste de aceitação realizado para a goma de melancia.

Os resultados obtidos mostram boa aceitação das gomas de melancia, mas também sugerem os pontos de melhoria do produto (Figura 31). A textura e o aroma apresentaram as menores médias (6,14 e 6,19), seriam necessários uma alteração na composição dos sólidos totais e um aumento da porcentagem de aroma adicionado.

A cor e o sabor obtiveram melhor aceitação (7,11 e 7,58), bem como a impressão global (7,25). O sabor ainda pode ser melhorado pela adição de uma porcentagem maior de licopeno ou pelo aumento da porcentagem de aroma, como proposto acima. Da mesma forma, a cor pode sofrer alterações para a possibilidade de melhora com a utilização de um concentrado de licopeno por

ultrafiltração combinando a técnica de centrifugação. Isso permitiria aumentar os sólidos da goma e também o teor de licopeno, pelo fato de se obter um produto centrifugado com maior teor do carotenóide.

Essas alterações tenderiam a aumentar a média de aceitação do produto e a0 intenção de compra (Figura 32).



Figura 32. Gráfico de intenção de compra da goma de melancia.

Uma nova formulação foi testada utilizando-se concentrado de licopeno centrifugado após o processo de ultrafiltração (Tabela 34). Essa formulação poderia servir de base para o aprimoramento das características sensoriais e nutricionais, já que utiliza um produto com maior teor de licopeno.

Tabela 34. Formulação das balas de goma de melancia utilizando concentrado de licopeno obtido por ultrafiltração seguida de centrifugação.

<i>Ingredientes</i>	<i>%</i>
Gelatina	9
Água	17
Sacarose comercial	29
Xarope de glicose	30
Água	6,2
Concentrado de licopeno (204mg de licopeno/100g)	3
Água	5
Ácido cítrico (50%)	0,8
Aroma	0,15

5.5 – Ensaio de centrifugação:

5.5.1 – Planejamento experimental:

Os resultados do planejamento experimental para a concentração de licopeno pela centrifugação do suco de melancia estão apresentados na Tabela 35.

Tabela 35. Delineamento experimental para centrifugação do suco de melancia:

<i>Ensaio</i>	<i>(1) Força centrífuga (g)</i>	<i>(2) Tempo (min)</i>	<i>(3) Temperatura (°C)</i>	<i>Aumento da concentração licopeno (%)</i>
1	5000	15	13	1247,54
2	13000	15	13	2128,55
3	5000	35	13	1632,72
4	13000	35	13	2276,43
5	5000	15	29	1091,51
6	13000	15	29	1228,28
7	5000	35	29	1601,19
8	13000	35	29	1829,06
9	1000	25	21	1019,03
10	17000	25	21	1924,04
11	9000	5	21	885,53
12	9000	45	21	2028,59
13	9000	25	5	2606,45
14	9000	25	37	2005,27
15	9000	25	21	1336,32
16	9000	25	21	1237,23
17	9000	25	21	1237,36

5.5.1.1 – Aumento da concentração de licopeno no precipitado:

Analisando-se o modelo codificado, pelo erro puro, foram determinados os coeficientes de regressão dos efeitos principais e das interações. Os coeficientes de regressão estatisticamente significativos, com $p < 0,05$, foram: velocidade de rotação (linear), tempo de rotação (linear), temperatura de processo (linear e quadrática) e interação da velocidade de rotação e temperatura de processo.

Com os coeficientes de regressão obtidos pela análise do erro puro, tem-se o modelo estatístico:

$$Y_{cod} = 1351,76 + 249,79 \cdot v + 261,11 \cdot t - 186,45 \cdot T + 317,43 \cdot T^2 - 145,01 \cdot v \cdot T \quad \text{eq. 13}$$

Onde: Y_{cod} representa o aumento da concentração de licopeno no precipitado no modelo codificado, v é a velocidade de rotação na forma codificada, t é o tempo de processo na forma codificada e T é a temperatura de operação na forma codificada.

Tendo sido determinado o modelo estatístico, foi realizada a análise de variância (ANOVA), objetivando avaliar a qualidade do ajuste dos modelos, como mostrado na Tabela 36. Pela análise de variância verificou-se que o modelo é válido. A variação da regressão em relação ao resíduo foi analisada em uma distribuição F, para os coeficientes gerados no erro puro. A variação calculada foi 11,78 vezes maior que a tabelada, ou seja, o modelo se ajusta bem aos valores obtidos nos experimentos. O coeficiente de correlação dos modelos foi de 94,49% para o modelo obtido pelo erro puro.

Tabela 36. Análise de variância do modelo codificado obtido pela análise do erro puro, para concentração de licopeno no precipitado na centrifugação.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	3739015	5	747803,0	37,71	3,20
Resíduo	218139	11	19830,81		
Falta de ajuste	211602	9	23511,33	7,19	19,38
Erro puro	6537	2	3268,5		
Total SQ	3957154	16			

$$R^2 = 0,9449$$

Pela avaliação do modelo real, pelo erro puro, foi possível determinar os coeficientes de regressão dos efeitos principais e das interações. O procedimento adotado para se determinar os coeficientes de regressão do real foi considerar os coeficientes significativos do codificado e do real, adotando os valores obtidos no real. Desconsideraram-se os coeficientes não significativos em ambos modelos. Os valores usados são relativos ao modelo real. Obteve-se o seguinte modelo estatístico:

$$Y_{real} = 1703,382 + 0,098 \cdot v + 24,560 \cdot t - 138,426 \cdot T + 3,464 \cdot T^2 - 0,003 \cdot v \cdot T \quad \text{eq 14}$$

Onde: Y_{real} representa o aumento da concentração de licopeno no precipitado no modelo real, v é a velocidade de rotação, t é o tempo de processo e T é a temperatura de operação.

A ANOVA possibilitou a verificação que o modelo real é válido. A variação da regressão em relação ao resíduo foi analisada em uma distribuição F, para os coeficientes gerados pelo erro puro. A distribuição de F calculado foi 4,17 vezes maior que a tabelada, ou seja, o modelo se ajusta bem aos valores obtidos nos experimentos. O coeficiente de correlação dos modelos foi de 87,20% para o modelo obtido pelo erro puro (Tabela 37).

Tabela 37. Análise de variância do modelo real obtido pela análise do erro puro, para concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	3068586	5	613717,2	13,33	3,20
Resíduo	506612	11	46055,64		
Falta de ajuste	500075	9	55563,89	17,00	19,38
Erro puro	6537	2	3268,5		
Total SQ	3575198	16			

$$R^2 = 0,8720$$

Analisando-se os desvios mostrados na Tabela 38 e a Figura 33, para os modelos reais e codificados gerados pela análise do erro puro, verificou-se que os desvios dos modelos foram, a exceção dos ensaios 2 e 10, pequenos e se distribuíram aleatoriamente de um ensaio para o outro. Portanto o modelo real pôde substituir o modelo codificado.

Tabela 38. Desvios dos modelos codificados e reais calculados pela análise do erro puro, na centrifugação.

<i>Ensaio</i>	<i>Desvio Codificado</i>	<i>Desvio Real</i>
1	3,832	7,605
2	6,540	23,673
3	-5,465	-0,682
4	-10,329	7,054
5	-2,322	6,033
6	-7,991	9,332
7	-2,366	5,267
8	-1,071	12,258
9	8,574	4,512
10	7,909	20,321
11	-3,061	-1,845
12	11,717	7,115
13	1,661	-7,075
14	3,453	11,790
15	-1,156	-4,246
16	-9,257	-12,595
17	-9,245	-12,583

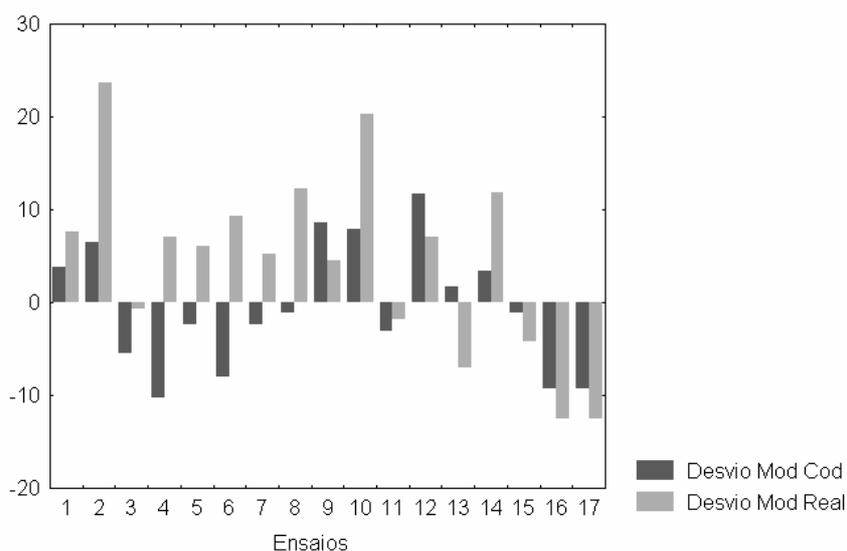


Figura 33. Desvio do modelo gerado pelo erro puro entre o codificado e o real, para concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.

O critério utilizado para fixar uma das variáveis de forma que as outras duas variáveis pudessem ser analisadas foi a manutenção da mesma na condição que maximiza a concentração de licopeno no precipitado.

Observou-se que a temperatura nos extremos da faixa estudada (5°C e 37°C) facilitava a separação do licopeno no precipitado. Contudo, para o processo de centrifugação, quando utilizadas temperaturas de refrigeração (5-10°C), eram necessárias maiores velocidades de rotação, o que implicaria em limitações para escalonamento. Portanto, escolheu-se a opção de operar em temperaturas mais elevadas (35-45°C) para maximizar a concentração de licopeno no precipitado utilizando força centrífuga próxima a 1000 g.

Na análise da superfície de resposta relacionando velocidade de rotação e tempo de processo (Figuras 34 e 35), fixando a temperatura em 35°C, foi observado que a concentração de licopeno no precipitado aumenta quase linearmente com o aumento do tempo de processo, nas faixas de valores estudadas para as variáveis.

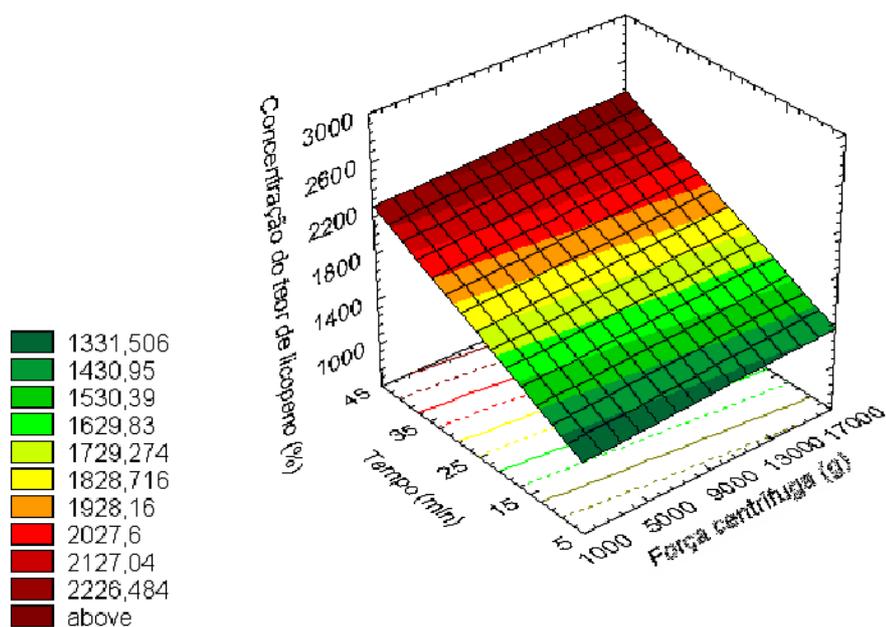


Figura 34. Superfície de resposta para Força Centrífuga X Tempo de processo, fixando a Temperatura em 35°C, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.

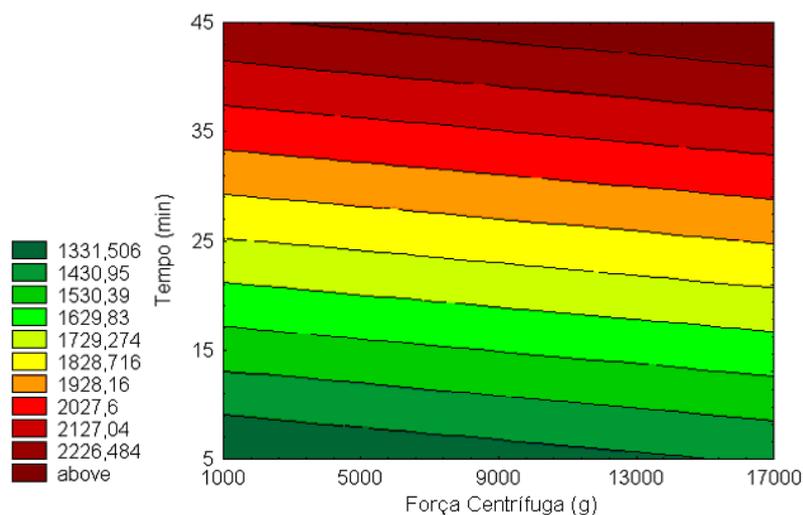


Figura 35. Superfície de contorno para Força Centrífuga X Tempo de processo, fixando a Temperatura em 35°C, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.

Resultados e Discussões

Analisou-se a superfície de contorno e a superfície de resposta relacionando velocidade de rotação e temperatura (Figuras 36 e 37), considerando o tempo de processo como 45min. Observou-se que a concentração de licopeno no precipitado se maximiza com temperatura de 5°C e velocidades de rotação altas, o que leva a conclusões semelhantes às descritas acima. Optou-se, então, por uma temperatura mais elevada (35-37°C) que se comporta de forma linear para a faixa de velocidade de rotação estudada, permitindo operar com força centrífuga de aproximadamente 1000g.

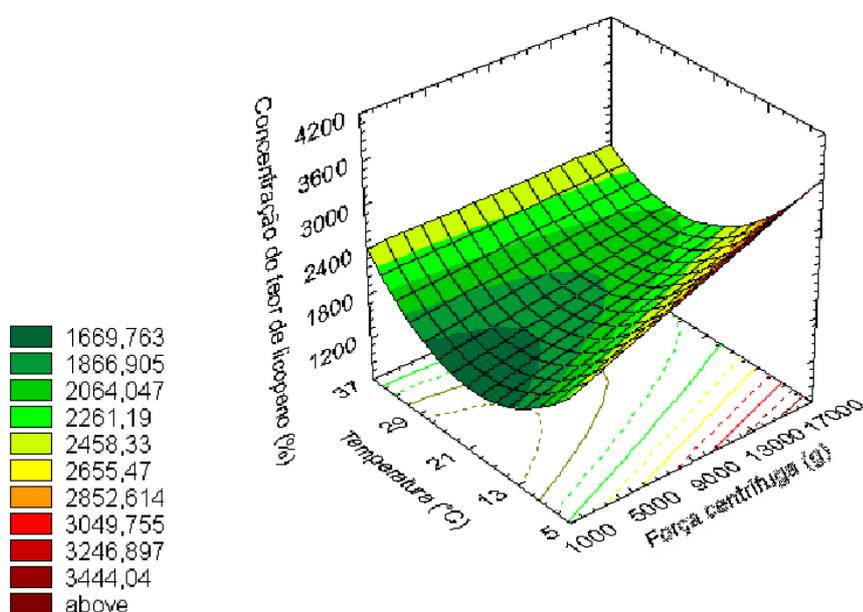


Figura 36. Superfície de resposta para Força Centrífuga X Temperatura de processamento, fixando o Tempo em 45min, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.

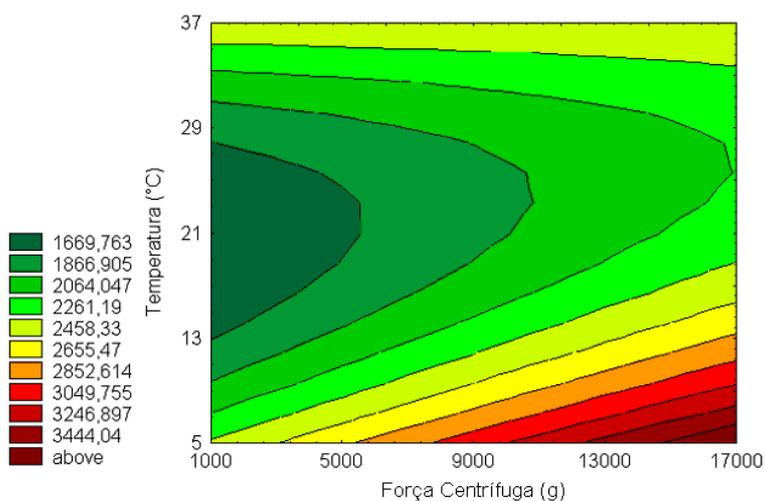


Figura 37. Superfície de contorno para Força Centrífuga X Temperatura de processamento, fixando o Tempo em 45min, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.

Analisou-se a superfície de resposta e a curva de contorno relacionando tempo de processo e temperatura de operação (Figuras 38 e 39), com força centrífuga de 1000g. A concentração de licopeno no precipitado foi maximizada com temperaturas tendendo a 5°C e 37°C. Entretanto, devido às observações acima feitas, temperaturas mais elevadas seriam mais econômicas e viáveis.

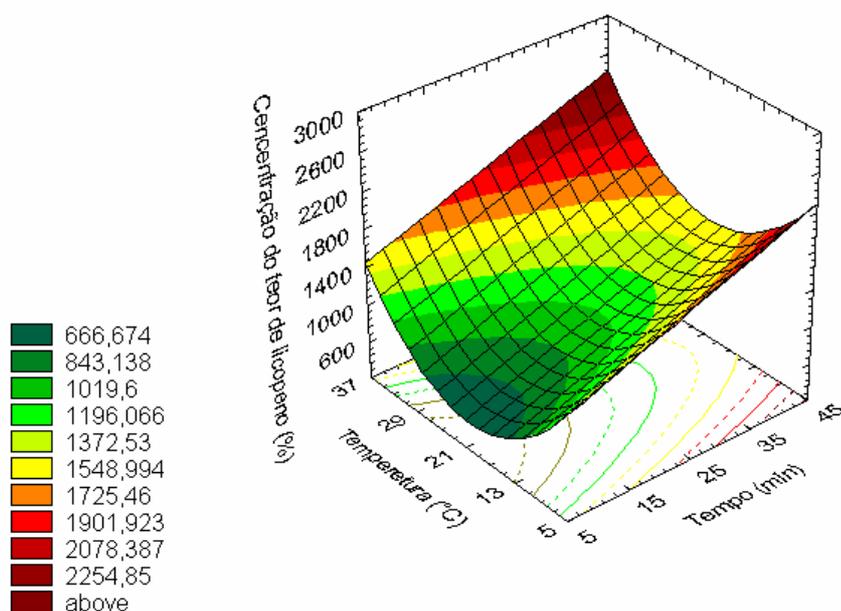


Figura 38. Superfície de resposta para Tempo de processo X Temperatura de processamento, fixando a força centrífuga em 1000g, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.

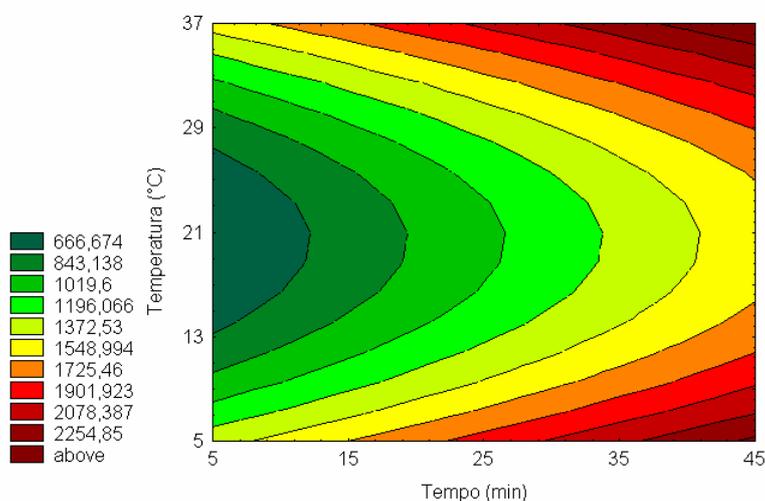


Figura 39. Superfície de contorno para Tempo de processo X Temperatura de processamento, fixando a força centrífuga em 1000g, para a concentração de licopeno no precipitado, na centrifugação.

5.5.1.2 – Análises físico-químicas:

Os resultados referentes às análises físico-químicas do suco inicial, sobrenadante e precipitado estão apresentados nas Tabelas 39, 40, 41 e 42. Os valores para o precipitado foram obtidos por balanço de massa, levando-se em consideração a massa do sobrenadante e do suco inicial, e os resultados referentes aos mesmos. Pequenas variações na massa do sobrenadante podem resultar em alterações nos cálculos da composição do precipitado.

Tabela 39. Caracterização do suco inicial utilizado nos ensaios de centrifugação de suco de melancia, por planejamento experimental completo 2³.

<i>Determinações</i>	<i>Suco de melancia</i>
Umidade (%)	91,07
Acidez total titulável (g/100mL) ¹	0,060
Açúcares totais (%)	7,78
Açúcares redutores (%)	4,48
Sólidos solúveis (°Brix)	8,50
Carotenóides totais (µ/g) ²	54,61
pH	5,30

¹expresso em g ácido cítrico/100mL.

²expresso em µglicopeno/ g.

Tabela 40. Frações obtidas após centrifugação do suco de melancia.

<i>Ensaio</i>	<i>Sobrenadante (%)</i>	<i>Precipitado(%)</i>
1 (5000rpm/ 15min/ 13°C)	93,36	6,64
2 (13000rpm/ 15min/ 13°C)	95,78	4,22
3 (5000rpm/ 35min/ 13°C)	94,72	5,28
4 (13000rpm/ 35min/ 13°C)	96,05	3,95
5 (5000rpm/ 15min/ 29°C)	92,59	7,41
6 (13000rpm/ 15min/ 29°C)	93,29	6,71
7 (5000rpm/ 35min/ 29°C)	94,65	5,35
8 (13000rpm/ 35min/ 29°C)	95,27	4,73
9 (1000rpm/ 25min/ 21°C)	92,31	7,69
10 (17000rpm/ 25min/ 21°C)	95,40	4,60
11 (9000rpm/ 5min/ 21°C)	91,33	8,67
12 (9000rpm/ 45min/ 21°C)	95,61	4,39
13 (9000rpm/ 25min/ 13°C)	96,50	3,50
14 (9000rpm/ 25min/ 29°C)	95,54	4,46
15 (9000rpm/ 25min/ 21°C)	93,62	6,38
16 (9000rpm/ 25min/ 21°C)	93,25	6,75
17 (9000rpm/ 25min/ 21°C)	93,26	6,74

Os resultados mostraram que não ocorreram alterações do pH nas frações. Houve um aumento da concentração de ácidos no precipitado. Não ocorreu aumento significativo (<5%) nos sólidos solúveis, no teor de açúcares totais e redutores no sobrenadante com o aumento da efetividade da centrifugação.

Tabela 41. Resultados físico-químicos dos ensaios de centrifugação de suco de melancia, por planejamento experimental 2³.

	C (S)	C (P)	U (S)	U (P)	SS (S)	SS (P)	AT (S)	AT (P)	AR (S)	AR (P)	pH (S)	pH (P)	A (S)	A (P)
1	6,19	735,89	91,06	91,21	8,75	4,98	7,83	7,08	4,32	6,73	5,29	5,44	0,050	0,201
2	3,42	1217,01	91,03	91,98	8,75	2,82	7,83	6,64	4,37	6,98	5,30	5,30	0,050	0,287
3	4,86	946,24	91,08	90,89	8,75	4,02	7,83	6,88	4,37	6,45	5,30	5,30	0,055	0,150
4	3,53	1297,77	91,09	90,58	8,75	2,42	7,83	6,56	4,46	4,97	5,29	5,54	0,050	0,303
5	6,94	650,68	91,04	91,45	8,75	5,37	7,74	8,28	4,50	4,23	5,31	5,17	0,050	0,185
6	6,36	725,37	91,10	90,65	8,75	5,02	7,92	5,83	4,50	4,20	5,31	5,16	0,048	0,227
7	5,21	929,02	91,09	90,72	8,75	4,07	7,92	5,30	4,55	3,24	5,31	5,12	0,048	0,272
8	5,07	1053,46	91,10	90,47	8,75	3,46	7,83	6,77	4,41	5,89	5,30	5,30	0,052	0,221
9	8,26	611,10	90,80	94,31	8,75	5,50	7,92	6,10	4,46	4,72	5,30	5,30	0,045	0,240

Onde: C ao teor de licopeno (µg/g); U à umidade (%); SS ao teor de sólidos solúveis (°Brix); AT ao teor de açúcares totais (%); AR ao teor de açúcares redutores (%); A à acidez potenciométrica (g ácido cítrico/ 100g); sendo que a designação (S) refere-se ao sobrenadante e (P) ao precipitado.

Tabela 42. Resultados físico-químicos dos ensaios de centrifugação de suco de melancia, por planejamento experimental 2³.

	C (S)	C (P)	U (S)	U (P)	SS (S)	SS (P)	AT (S)	AT (P)	AR (S)	AR (P)	pH (S)	pH (P)	A (S)	A (P)
10	3,90	1105,33	91,00	95,52	8,75	3,32	7,92	4,88	4,50	4,07	5,30	5,30	0,047	0,329
11	8,68	538,20	91,03	91,49	8,75	5,87	8,01	5,36	4,37	5,64	5,31	5,19	0,045	0,218
12	3,72	1162,42	91,02	92,16	8,75	3,06	7,83	6,69	4,46	4,92	5,30	5,30	0,048	0,321
13	3,02	1477,99	91,08	90,79	8,75	1,60	7,83	6,40	4,46	5,03	5,29	5,58	0,050	0,336
14	3,52	1149,69	91,09	90,64	8,75	3,14	7,83	6,71	4,46	4,91	5,30	5,30	0,053	0,210
15	4,89	784,37	91,11	91,48	8,75	4,83	7,83	7,05	4,50	4,19	5,31	5,15	0,048	0,236
16	5,73	730,26	91,05	91,35	8,75	5,04	7,83	7,09	4,50	4,20	5,31	5,16	0,050	0,198
17	5,81	730,33	91,07	91,07	8,75	5,04	7,83	7,09	4,50	4,20	5,31	5,16	0,050	0,198

Onde: C refere-se ao teor de licopeno ($\mu\text{g/g}$); U à umidade (%); SS ao teor de sólidos solúveis (°Brix); AT ao teor de açúcares totais (%); AR ao teor de açúcares redutores (%); A à acidez potenciométrica (g ácido cítrico/ 100g); *Ratio* é a razão do teor de sólidos solúveis pelo teor de acidez; sendo que a designação (S) refere-se ao sobrenadante e (P) ao precipitado.

6 – Conclusões:

O processo de ultrafiltração se mostrou eficiente na separação do licopeno presente no suco de melancia, apresentando um coeficiente de retenção pela membrana que variou de 96,2% a 98,4%.

Embora o licopeno apresente uma massa molecular pequena (536,85Da), suas características e afinidades químicas com outros compostos como pectina e proteína, facilitaram sua retenção em membranas com diâmetro de poro de 0,01 μ m.

O aumento da temperatura e da pressão transmembrana provocou o incremento da concentração do licopeno no processo de ultrafiltração. O aumento dessa concentração no retido em relação ao suco inicial variou entre 78 e 88%.

Foi observado efeito estatisticamente significativo tanto da pressão transmembrana quanto da temperatura para o aumento da concentração de licopeno no retido. Quanto maior a pressão transmembrana e a temperatura para a faixa estudada, maior foi a concentração do licopeno no retido.

Foi observado efeito estatisticamente significativo apenas na pressão transmembrana para formação do efeito *fouling*. Quanto maior a pressão transmembrana, maior foi a ação do efeito *fouling*, gerando queda do fluxo do permeado.

Apesar da falta de ajuste nos dados relacionados ao delineamento experimental para a análise do fluxo do permeado ao atingir FC igual a 2, foi possível observar que quando as condições operacionais foram de temperatura de 25°C e pressão transmembrana de 1,5bar, o fluxo apresentava-se de 25 a 40% menor que os demais experimentos.

A limpeza do sistema de ultrafiltração caracteriza-se como um ponto crítico de controle do processo, devido a variações de resposta do sistema mesmo usando igual procedimento de limpeza. Além disso, o procedimento de limpeza requer um tempo considerável para finalização de pelo menos um ciclo (aproximadamente 5h).

Conclusões

A centrifugação é um processo com viabilidade para concentração seletiva do licopeno, quando necessário. Esse processo pode ainda ser realizado sob temperaturas de refrigeração (5°C).

O concentrado de licopeno de melancia mostrou-se viável e bastante promissor na formulação de balas de gomas.

7 - Sugestões:

- Estudo da concentração seletiva de licopeno com membranas consideradas de microfiltração com diâmetro de poro entre 0,1 e 0,2 μ m.
- Avaliação da ultrafiltração de suco de melancia com temperatura de refrigeração (5-10°C).
- Avaliação do sistema de ultrafiltração com a velocidade de circulação como variável independente.
- Avaliação da ultrafiltração de suco de melancia para $FC > 2$.
- Estudo da modelagem da camada de gel formada sobre a membrana.
- Avaliação do rendimento utilizando diafiltração.
- A limpeza do equipamento de ultrafiltração deveria ser realizada com água deionizada.
- Estudo das principais enzimas presentes na melancia e tempo/ temperatura para inativação.
- Estudo da conformação do licopeno na melancia.
- Avaliação da utilização do concentrado de licopeno na formulação de outros produtos, além de balas de gomas.

8 - Referências bibliográficas:

AGUIRRE, J. M. de; GASPARINO FILHO, J. **Desidratação de frutas e hortaliças: Manual técnico**, 1v., Campinas: ITAL/ FRUTHOTEC, 1996.

A. O. A. C. (Association of Official Analytical Chemists). **Official methods of analysis**, 16. ed. Washington D.C.: AOAC, 1997. 2v.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos (teoria e prática)**, 2.ed. Viçosa: UN/ Imprensa Universitária, 1995.

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

BASTOS, M. S.R., SOUZA FILHO, M. S. M., ALVES, R.E., FILGUEIRAS, H. A. C., BORGES, M. F. **Processamento mínimo de abacaxi e melão, II Encontro nacional sobre processamento mínimo de frutas e hortaliças**, Viçosa: UFV/ Embrapa Agroindústria Tropical, 2000.

BIANCO, N. **Uma nova função para os alimentos**, Revista A&T, 26-33, n.d.

BRONSTEIN, V. **Estudos dos parâmetros da ultrafiltração de permeado de soro de queijo fermentado *Lactococcus lactis* subsp *lactis***, Campinas: Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos/ UNICAMP, 1997.

CABRAL, L. Disciplina (UFRJ): Alternativas Tecnológicas Sustentáveis no Processamento de Óleos Vegetais. Disponível em: <www.eq.ufrj.br/posgraduacao/aulas/suely/a9a_2005membranas_aula.ppt>.

Acesso em: 07 jun. 2005.

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

CARNEIRO, L.; SA, I. dos S.; GOMES, F. dos s.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. **Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration**, Desalination, v. 148, p. 93-98, 2002.

CASSANO, A., DRIOLI, E., GALAVERNA, G., MARCHELLI, R., DI SILVESTRO, R., CAGNASSO, P. **Clarification and concentration of citrus juices by integrated membrane processes**, Journal of food engineering, vol. 57, 153-163, 2003.

CASTENMILLER, J. J. M.; WEST, C. E. **Bioavailability and bioconversion of carotenoids**, Annual Review Nutrition, v. 18, p. 19-38, 1998.

CEAGESP. São Paulo. Disponível em: <www.ceagesp.com.br>. Acesso em 20 out. 2004.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**, EUA: Lancaster, 1998.

CLINTON, S. K. **Lycopene: chemistry, biology, and implications for human health and disease**, Nutritional Review, v. 56 (2 Pt 1), p. 35-51, 1998.

DiMASCIO, P.; KAISER, S.; SIES, H. **Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher**, Arch. Biochemistry Biophys, v. 274, p. 232-238, 1989.

EMATER-RONDÔNIA. Disponível em: <<http://www.emater-rondonia.com.br/Melancia.htm>>. Acesso em 20 out. 2004

EMBRAPA HORTALIÇAS-BRASÍLIA. Disponível em: <<http://www.cnph.embrapa.br/bib/saibaque/melancia.htm>>. Acesso em 20 out. 2004.

FERRARINI, R.; VERSARI, A.; GALASSI, S. **A preliminary comparison between nanofiltration and reverse osmosis membranes for grape juice treatment**, Journal of Food Engineering, v. 50, p. 113-116, 2001.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION – FAO. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em 29 nov. 2004.

FOX, P. F. **Food enzymology**, EUA: Elsevier, 1991.

FRANCIS, F. J. **Wiley encyclopedia of food science and technology**, 2. ed., EUA: John Wiley & Sons, 1999.

FREITAS, I. C. **Estudo da clarificação de suco de laranja por ultrafiltração**, Campinas: Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos/ UNICAMP, 1995.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and separation process principles (Include unit operations)**, 4. ed., EUA: Pearson Education, 2003.

GELITA® GELATINA. **O ingrediente multifuncional natural**, n.d.

GIBRIEL, A. Y. **Efeito comparativo do calor, SO₂ e ácido ascórbico na atividade de polifenoloxidase e peroxidase de algumas frutas e hortaliças**, Anais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1989.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. **Apple juice clarification using microfiltration and ultrafiltration polymeric membranes**, Lebensm.-Wiss. U. Technology, v. 32, p. 290-298, 1999.

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

GLICKSMAN, M. **Food hydrocolloids**, v. 1, EUA: CRC Press, 1982

GOLDBERG, I. **Functional foods: designer foods, pharmafoods, nutraceuticals**, EUA: Chapman & Hall, 1994.

GROSS, J. **Pigments in vegetables: Chlorophylls and carotenoids**, EUA: AVI/ Van Nostrand Reinhold, 1991.

HART, D. J.; SCOTT, K. J. **Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in foods, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in UK**, Food Chemistry, v. 54, p. 101-111, 1995.

HASEGAWA, F. **Microfiltração e ultrafiltração aplicada ao processamento de óleo de milho**, Campinas: Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos/ UNICAMP, 2000.

HASLER, C. M. **Functional foods: their role in disease prevention and health promotion**, Food Technology, v. 52 (11), p. 63-70, 1998.

HOSLCHUH, H. J. **Isolamento, purificação e caracterização bioquímica da peroxidase de carambola (*Averrhoa caramola* L.)**, Campinas: Tese de Mestrado em Ciência de Alimentos, 2000.

HURST, W. J. **Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals-Functional Foods & Nutraceuticals series**, EUA: CRC Press LLC, 2002.

INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION, **Fouling and Pressure Driven membrane processes** – DAUFIN, G.; MERIN, U. **Fouling inorganic membranes in filtration process of dairy products**, EUA: Brussels-IDF, 1995.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Standardization of methods for the characterization of inorganic membranes**, França, 6th International Conference on Inorganic Membranes, 2001.

IZQUIERDO-GIL, M. A.; JOHNSON, G. **Factors affecting flux and ethanol separation performance in vacuum membrane distillation (VMD)**, Journal of Membrane Science, v. 214, p. 113-130, 2003.

JACKSON, E. B. **Sugar confectionery manufacture** – EDWARDS, W. P. **Gums and jelling agents**, Reino Unido: Blackie Academic & Professional, 1995.

JACKSON, E. B. **Sugar confectionery manufacture** – BEST, E. T. **Gums and jellies**, Reino Unido: Blackie Academic & Professional, 1995.

JARIEL, O., REYNES, M., COUREL, M., DURAND, N., DORNIER, M. **Fruits – Comparaison de quelques techniques de concentration des jus de fruits**, França: Elsevier, v.51, 437-450, 1996.

JOSLYN, M. A. **Report on peroxidase in frozen vegetables**, Association of Official Agriculture Chemistsv., v. 38 (3), p. 584-592, 1955.

KARLSSON, H. O. E., TRAGARDH, G. **Application of pervaporation in food processing**, Trends in food science & technology, vol. 7, 78-83, 1996.

KARLSSON, H. O. E., TRAGARDH, G. **Aroma recovery during beverage processing**, Journal of food engineering, vol. 4, issue 2, 159-178, 1997.

KHACHIK, F.; BEECHER, G. R.; SMITH, J. C. Jr. **Lutein, lycopene and their oxidative metabolites in chemoprevention of cancer**, Journal of Cell. Biochemistry, v. 22, p. 236-246, 1995.

KHAN, A. A.; ROBINSON, D. S. **The thermostability of purified mango isoperoxidases**, Food Chemistry, v. 47 (1), p. 53-59, 1993.

- KUO; CHERYAN, M. **Ultrafiltration of acid whey in a spiral-wound unit: effect of operating parameters on membrane fouling**, Journal of Food Science, v. 489, p. 1113-1118, 1983.
- LAMIKANRA, O.; WATSON, M. A. **Cantaloupe melon peroxidase: characterization and effects of additives on activity**, Nahrung, v. 44(3), p. 168-172, 2000.
- MALDONADE, I. R. **Produção de carotenóides por leveduras**, Campinas: Tese de Doutorado em Ciência de Alimentos, 2003.
- MATTA, V. M. da. **Estudo da utilização dos processos de separação por membranas para a obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado**, Campinas: Tese de Mestrado de Tecnologia de Alimentos/ UNICAMP, 1999.
- MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C.; MORETTI, R.M. **Clarification of acerola juice by enzymatic treatment and microfiltration**, Alimentaria, p. 127-130, 2000.
- MATTA, V. M.; MORETTI, R. H.; CABRAL, L. M. C. **Microfiltration and reverse osmosis for clarification of acerola juice**, Journal of Food Engineering, v. 61, p. 477-482, 2004.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, S.V.; CARR, P.T. **Sensory evaluation techniques**, USA, CRC Press, INC., 1987.
- MINOLTA Co. Ltd. **Precise color communication: Color control from feeling to instrumentation**, Japão, 1994.
- MORI, E. E. M. **Suco de melancia [*Citrullus lanatus* (Tunberg) Matsumura and Nakai]: processamento, formulação, caracterização física, química, microbiológica e aceitabilidade**, Campinas: Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimentos/ UNICAMP, 1996.
- NAGY, S., CHEN, C. S., SHAW, P. E. **Fruit juice processing technology**, USA: Agscience, INC, 1992.
- NGUYEN, M. L.; SCHWARTZ, S. J. **Lycopene: Chemical and Biological properties**, Food Technology, v. 53 (2), p. 35-51, 1998.
- NIIZU, P. Y. **Fontes de carotenóides importantes para a saúde humana**, Campinas: Tese de Mestrado em Ciência de Alimentos/ UNICAMP, 2003.

- NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane separations technology – Principles and applications**, EUA: Elsevier, 1995.
- NOGUEIRA, J. N.; SILVA, E. **Effect of storage period on peroxidase activity from frozen fruits and vegetables**, Annals of Agriculture Science, v. 7, p. 63-68, 1977.
- OLIM, J. A. C. V. de. **Produção de concentrados protéicos de leite de cabra por ultrafiltração utilizando membranas de fibra oca**, Campinas: Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos/ UNICAMP, 2002.
- ORATO, A.M. **Clarificação por ultrafiltração da polpa integral de acerola tratada enzimaticamente – membrana cerâmica**, Maringá, Tese de Mestrado em Engenharia Química/ UEM, 2003.
- OSADA, Y.; NAKAGAWA, T. **Membrane science and technology – TOYOMOTO, K.; HIGUCHI, A. Microfiltration and ultrafiltration**, NY, Marcel Dekker Inc., 1992.
- PEREIRA, C. C.; RUFINO, J. M.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R.; CABRAL, L. M. C.; BORGES, C. P. **Membrane for processing tropical fruit juice**, Desalination, v. 148, p. 57-60, 2002.
- PERKINS-VEAZIE, P.; COLLINS, J. K. **Flesh quality and lycopene stability of fresh-cut watermelon**, Postharvest Biology and Technology, v. 31, p. 159-166, 2004.
- PERKINS-VEAZIE, P.; COLLINS, J. K.; PAIR, S. D. **Watermelon packs a powerful lycopene punch**, Agriculture Research, 2002.
- PETROTOS, K. B.; LAZARIDES, H. N. **Osmotic concentration of liquid foods**, Journal of Food Engineering, v. 49 (2-3), p. 201-206, 2001.
- PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**, Campinas, Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimentos/ UNICAMP, 1997.
- PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**, EUA: Westwood Noyes, 1990.

PROJETO CONFROD. Itália. Disponível em:
<<http://www.coimex.it/it/rivercasviluppo/confrod>>. Acesso em 15 abr. 2004.

REIS, F. G. dos. **Processamento de queijo tipo quark por ultrafiltração: efeito da pressão transmembrana e velocidade de escoamento**, Campinas: Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos/ UNICAMP, 2002.

RIVERO, R. M.; RUIZ, J. P.; GARCÍA, P. C.; LÓPEZ-LEFEBRE, L. R.; SÁNCHEZ, E.; ROMERO, L. **Resistance to cold and heat stress accumulation of phenolic watermelon plants**, Plant Science, v. 160, p. 315-321, 2001.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **A guide to carotenoid analysis in foods**, EUA: OMNI Research, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Brazil: A bounty of carotenoid source**, Campinas: Newsletter/ Sight and Life, v.4, p. 3-9, 2002.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Carotenóides: e A bounty of carotenoid source**, Campinas: Newsletter/ Sight and Life, v.4, 3-9, 2002.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Carotenóides e saúde: temas atuais**, Palestra apresentada no III Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, cap.58, p. 216-222, Campinas: UNICAMP, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Effects of processing and storage on food carotenoids**, Campinas: Newsletter/ Sight and Life, v.3, p. 25-35, 2002.

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.

SHI, J.; MAGUER, M. Le. **Lycopene in tomatoes : Chemical and physical properties affected by food processing**, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v. 40 (1), p. 1-42, 2000.

STOPKA, J.; BUGAN, S. G.; BROUSSOUS, L.; SCHLOSSER, S.; LARBOT, A. **Microfiltration of beer yeast suspensions through stamped ceramic membranes**, Separation and Purification Technology, v. 25, p. 535-543, 2001.

- TANADA, P. S. **Obtenção de extrato de banana (*Musa cavendishi*) isento de polifenoloxidase por ultrafiltração e concentrado por osmose inversa**, Campinas: Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos/ UNICAMP, 1996.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**, Revisão Quim. Nova, v. 24(6), p. 808-818, 2001.
- TIA, **Manual do equipamento micro-piloto de microfiltração tangencial**, França, n.d.
- VANDECASTEELE, C.; DOTREMONT, C. **Application of pervaporation in environmental technology – GUPTA, B. B.; WU, D.; FIELD, R. F.; HOWELL, J. A. Permeate flux enhancement using a battle in microfiltration with mineral membrane**, França: Elsevier, 1994.
- VANDECASTEELE, C.; DOTREMONT, C. **Application of pervaporation in environmental technology – VANSANT, E. F. Separation technology**, Bélgica: Elsevier, 1994.
- VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSER, D.F. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**, 3. ed., USA: APHA, 1992.
- VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; VUKOSAVLJEVIĆ, P.; BUKVIĆ, B. **Permeate flux and foulingresistence in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes**, Journal of food engineering, v. 60, p. 241-247, 2003.
- VYAS, H. K.; BENNETT, R. J.; MARSHALL, A. D. **Performance of crossflow microfiltration during constant transmembrane pressure and constant flux operation**, International Dairy Journal, v. 12, p. 473-479, 2002.
- WEBB, P.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**, EUA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- WILDMAN, R. E. C. **Handbook of nutraceuticals and functional foods – BRUNO, R. S.; WILDMAN, R. E. C. Lycopeno: source, proprieties and nutraceutical potential**, EUA: Boca Raton CRC, 2001.

Referências Bibliográficas

WILDMAN, R. E. C. **Handbook of nutraceuticals and functional foods** – FAULKES, R. M.; SOUTHON, S. **Carotenoids, metabolism and disease**, EUA: Boca Raton CRC, 2001.

WHITAKER, J. R. **Principles of enzymology for the food sciences**, EUA: Marcel Dekker, 1994.

YAJIMA, I.; SAKAKIBARA, H.; IDE, J.; YANAI, T.; HAYASHI, K. **Volatile flavor components of watermelon (*Citrullus vulgaris*)**, Agriculture Biol. Chemistry, v. 49 (11), p. 3145-3150, 1985.

Anexo 1: Ensaios de ultrafiltração:

Para os cálculos dos balanços de massa, foi desconsiderada a massa retida na camada de gel, formada na membrana ou sobre ela.

Efetuada-se o balanço de massa dos valores obtidos pela análise de carotenóides totais, observou-se que ocorreram pequenas perdas do teor de licopeno. Essas perdas podem ser atribuídas à degradação do licopeno, deposição na camada de gel e passagem de uma determinada fração para o permeado.

Nas demais análises físico-químicas, a diferença no balanço de massa dos valores reais obtidos foi inferior a 5%. Foi considerado, portanto, que não houve retenção de açúcares e ácidos na membrana e sobre a mesma. Os valores do permeado foram então calculados por balanço de massa.

Estão apresentados gráficos nesse anexo que detalham a curva relativa ao modelo proposto por Kuo & Cheryan (CHERYAN, 1982). A equação descrita nos mesmos refere-se à equação 4 (CHERYAN, 1982).

Também estão apresentados gráficos relacionando a velocidade de circulação do retido com o fluxo do permeado.

1º Ensaio (30°C / 2,0bar):

No ensaio 1, foram utilizadas 3,74kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,87kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 54min. A Tabela 43 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 40 e 41 referem-se a relação do fluxo do permeado com o

tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

Tabela 43. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 1 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	91,80	91,25	92,35	343,33	343,33	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,046	0,047	0,045	0,172	0,172	-
Açúcares redutores (%)	3,16	3,47	2,85	11,82	11,82	-
Açúcares totais (%)	5,53	5,82	5,24	20,68	20,68	-
Sólidos solúveis (°Brix)	7,9	8,2	7,4	29,55	29,55	-
Carotenóides (µg/g) ²	38,90	70,29	2,35	145,49	135,84	9,65
pH	5,55	5,52	5,58	21,48	21,48	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

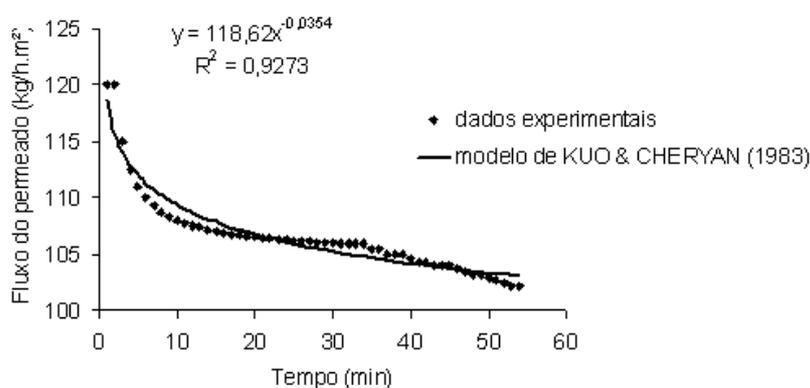


Figura 40. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 1.

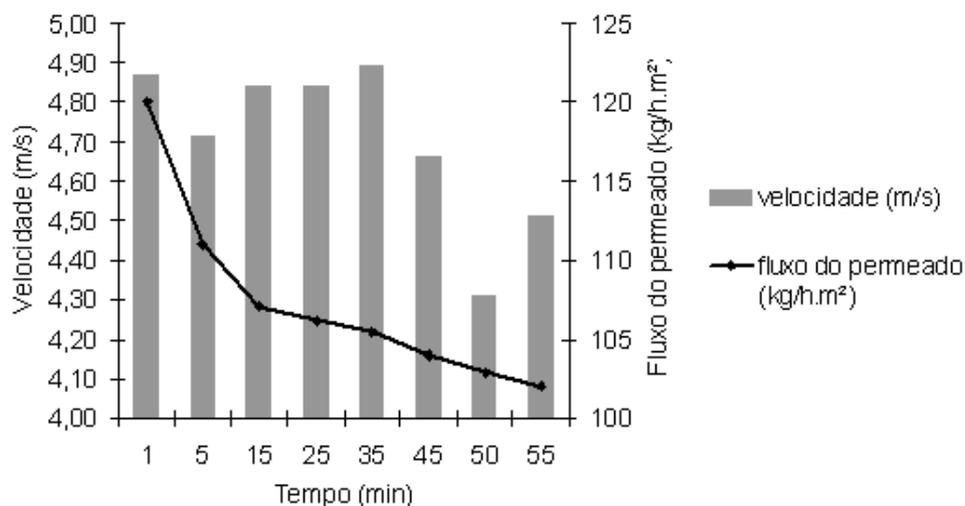


Figura 41. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 1.

2º Ensaio (40°C / 2,0bar):

No ensaio 2, foram utilizadas 4,38kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 2,19kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 65min. A Tabela 44 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 42 e 43 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

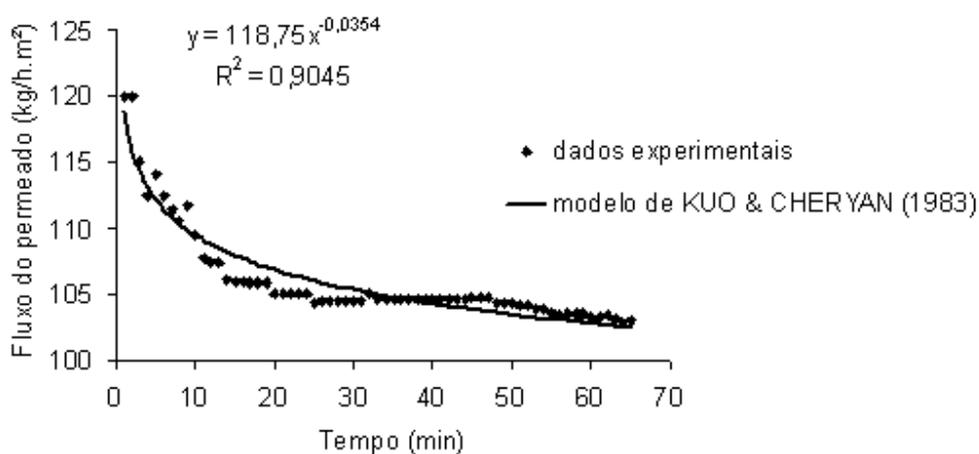
Tabela 44. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 2 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	91,24	91,07	91,41	399,63	399,63	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,048	0,049	0,047	0,210	0,210	-
Açúcares redutores (%)	4,00	4,20	3,80	17,52	17,52	-
Açúcares totais (%)	6,49	6,52	6,47	28,43	28,43	-
Sólidos solúveis (°Brix)	8,5	8,6	8,4	37,23	37,23	-
Carotenóides (µg/g) ²	39,00	71,21	2,73	170,82	161,93	8,90
pH	5,58	5,56	5,60	24,44	24,44	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

**Figura 42.** Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 2.

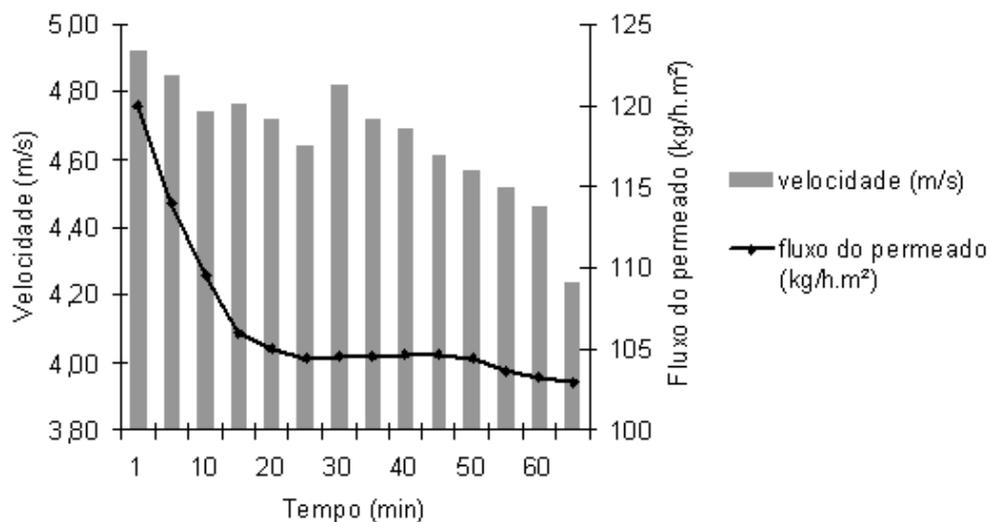


Figura 43. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 2.

3º Ensaio (30°C / 3,0bar):

No ensaio 3, foram utilizadas 3,90kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,95kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 65min. A Tabela 45 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 44 e 45 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

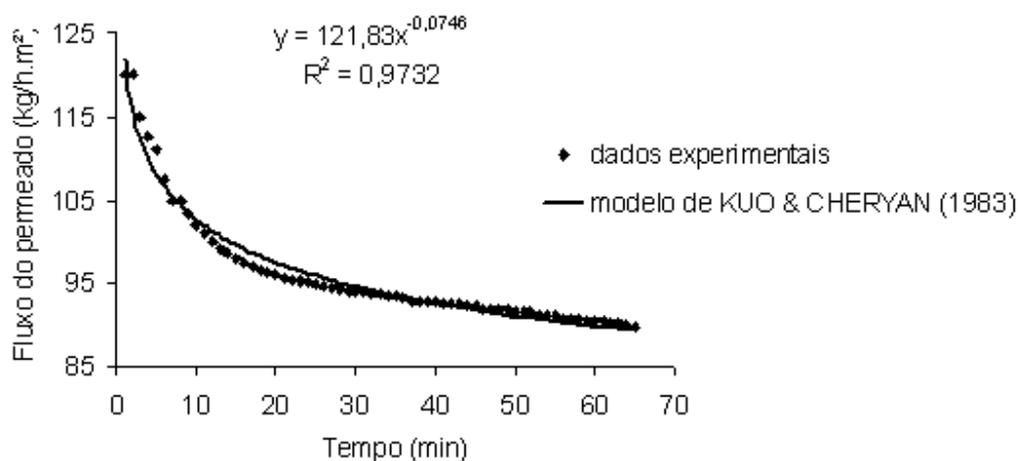
Tabela 45. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 3 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	91,53	90,87	92,19	356,97	356,97	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,045	0,047	0,043	0,176	0,176	-
Açúcares redutores (%)	3,93	4,10	3,80	15,33	15,33	-
Açúcares totais (%)	6,37	6,68	6,06	24,84	24,84	-
Sólidos solúveis (°Brix)	8,0	8,4	7,6	31,20	31,01	-
Carotenóides (µg/g) ²	50,15	92,2	2,84	195,59	185,33	10,26
pH	5,52	5,50	5,54	21,53	21,53	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

**Figura 44.** Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 3.

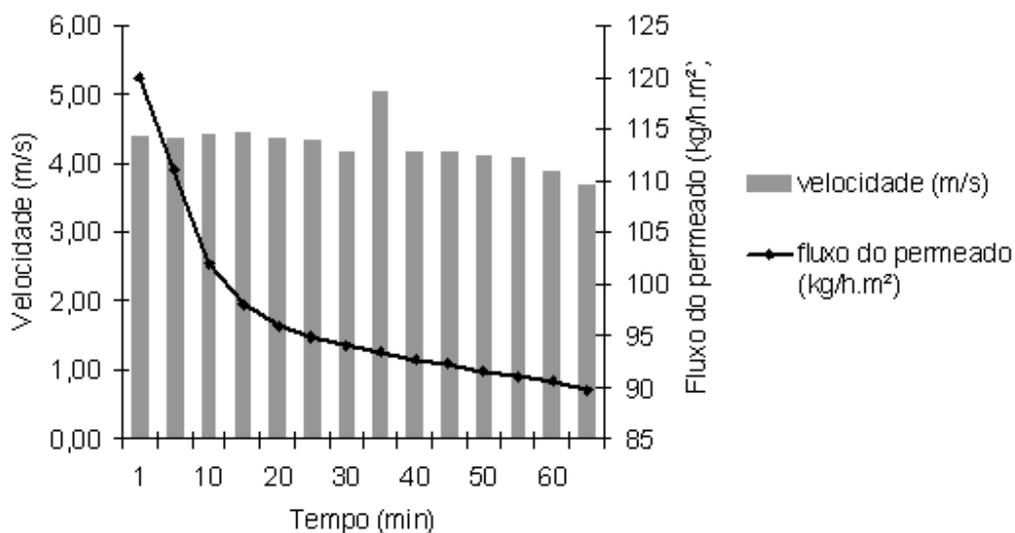


Figura 45. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 3.

4º Ensaio (40°C / 3,0bar):

No ensaio 4, foram utilizadas 3,88kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,94kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 63min. A Tabela 46 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 46 e 47 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

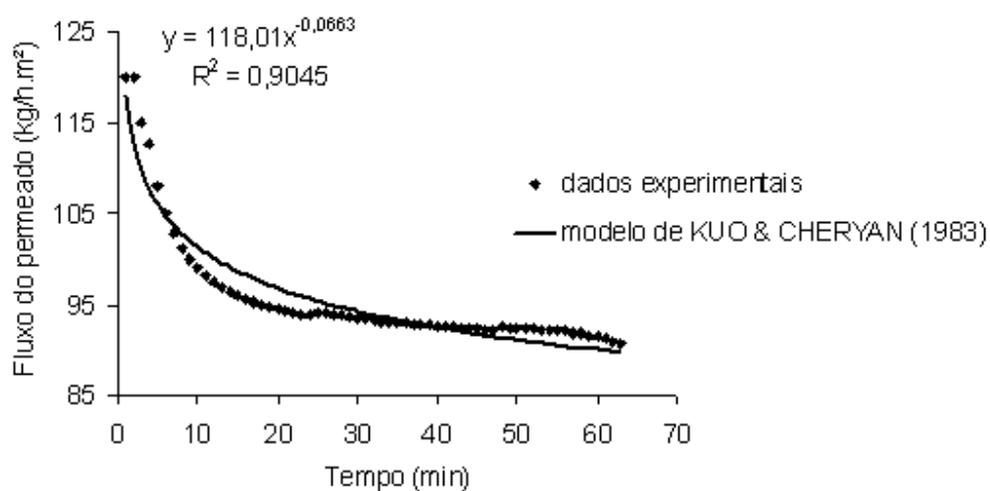
Tabela 46. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 4 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	91,21	90,98	91,44	353,89	353,89	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,045	0,048	0,042	0,199	0,199	-
Açúcares redutores (%)	3,98	4,08	3,72	17,63	17,28	-
Açúcares totais (%)	6,22	6,26	6,21	27,55	27,62	-
Sólidos solúveis (°Brix)	8,3	8,5	8,1	36,77	36,55	-
Carotenóides (µg/g) ²	45,85	86,54	1,87	177,90	171,52	6,38
pH	5,65	5,60	5,70	21,92	21,92	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

**Figura 46.** Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 4.

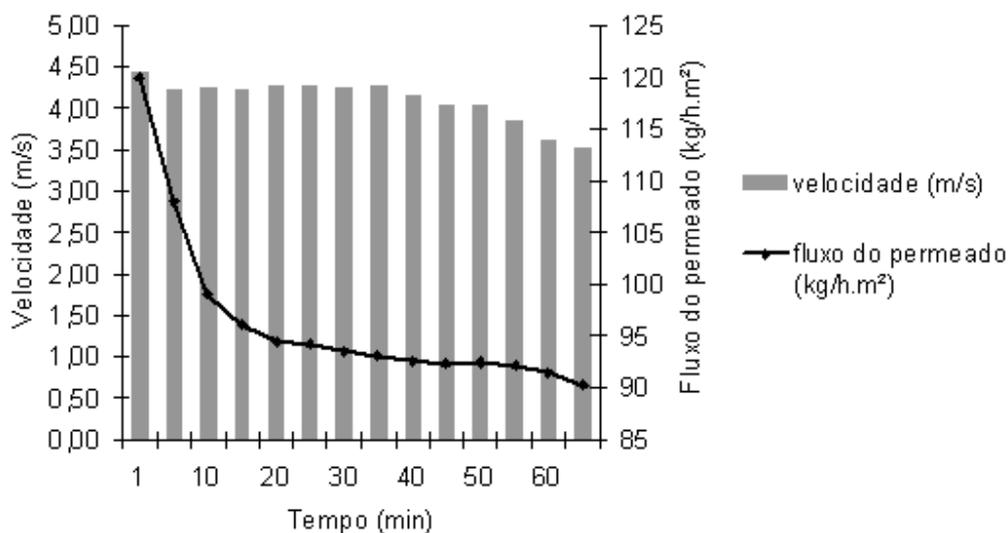


Figura 47. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 4.

5° Ensaio (25°C / 2,5bar):

No ensaio 5, foram utilizadas 3,54kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,77kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 78min. A Tabela 47 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 48 e 49 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

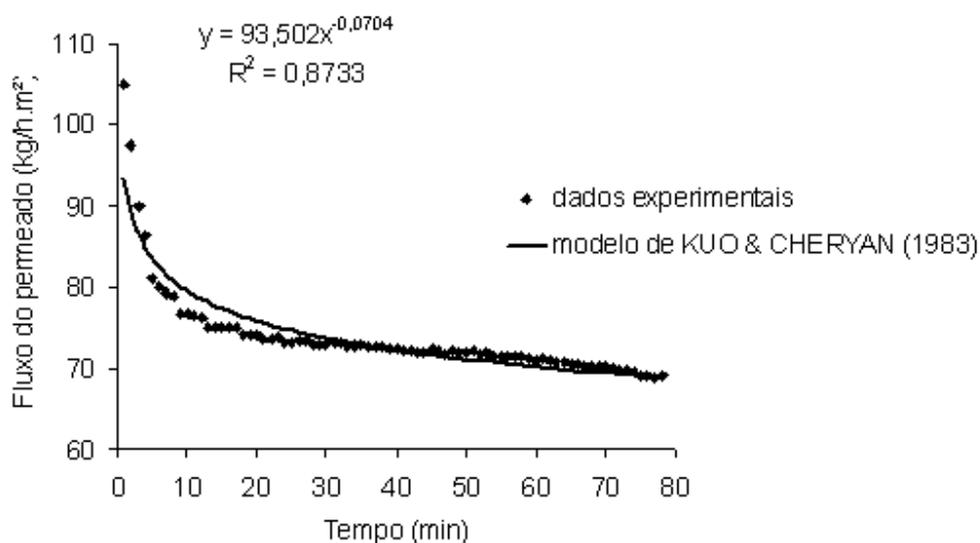
Tabela 47. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 5 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	92,11	91,86	92,36	326,07	326,07	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,046	0,048	0,044	0,159	0,159	-
Açúcares redutores (%)	2,96	3,12	2,80	10,48	10,48	-
Açúcares totais (%)	5,59	5,69	5,49	19,79	19,79	-
Sólidos solúveis (°Brix)	7,5	7,5	7,5	26,55	26,55	-
Carotenóides (µg/g) ²	40,36	75,80	1,25	142,87	136,38	6,49
pH	5,52	5,50	5,54	19,54	19,54	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

**Figura 48.** Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 5.

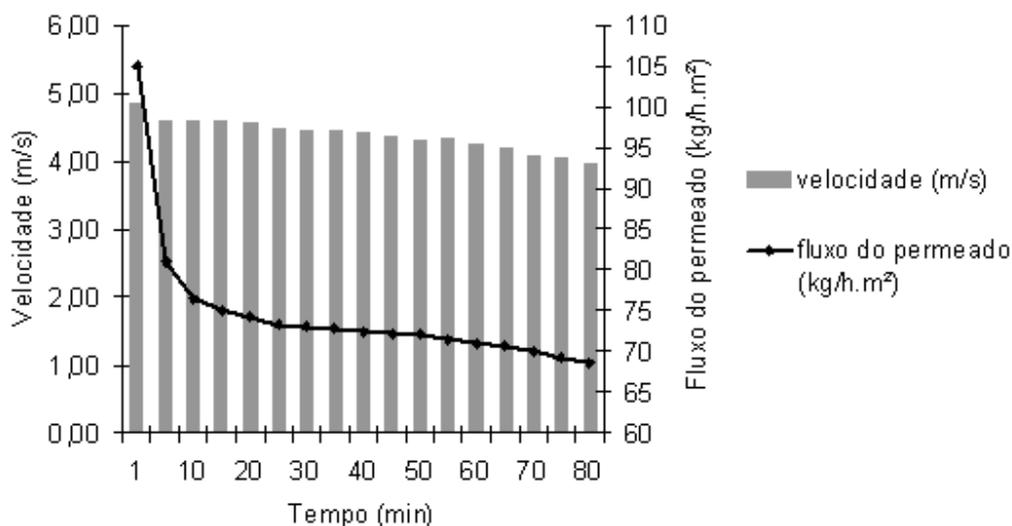


Figura 49. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 5.

6° Ensaio (45°C / 2,5bar):

No ensaio 6, foram utilizadas 3,70kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,85kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 64min. A Tabela 48 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 50 e 51 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

Tabela 48. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 6 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	91,19	90,96	91,42	337,40	337,40	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,045	0,047	0,043	0,166	0,166	-
Açúcares redutores (%)	3,59	3,88	3,30	13,28	13,28	-
Açúcares totais (%)	6,67	6,77	6,57	24,68	24,68	-
Sólidos solúveis (°Brix)	7,6	7,9	7,3	28,12	28,12	-
Carotenóides (µg/g) ²	40,67	73,46	2,05	150,48	139,68	10,80
pH	5,51	5,48	5,54	20,39	20,39	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

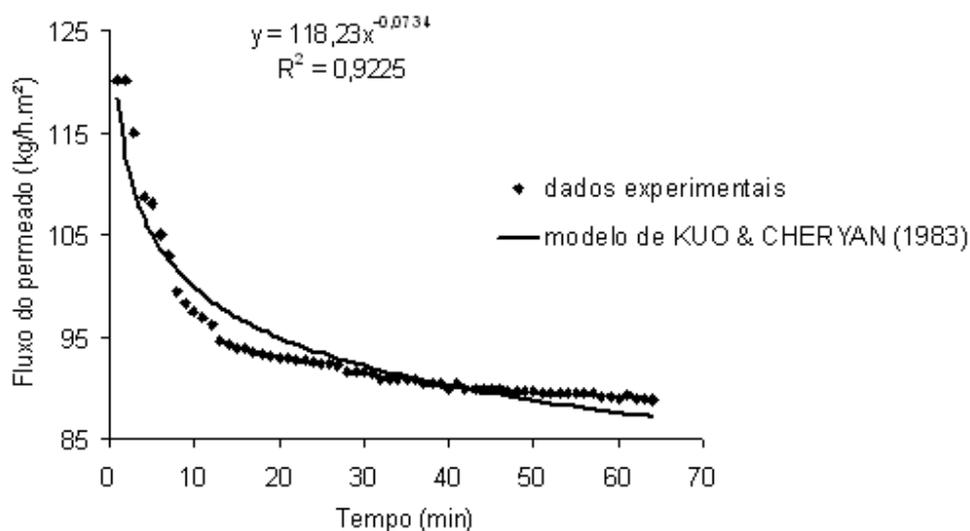


Figura 50. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 6.

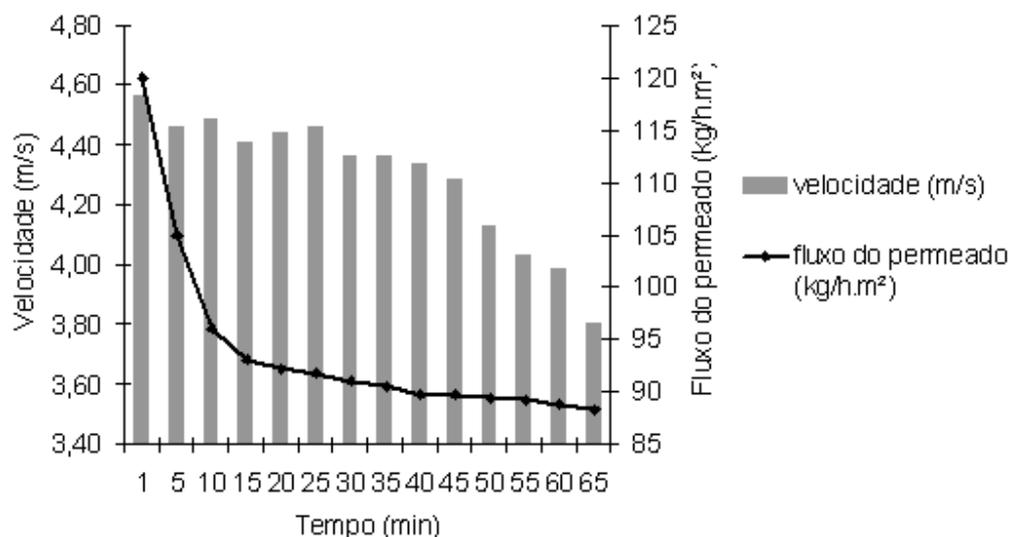


Figura 51. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 6.

7º Ensaio (35°C / 1,5bar):

No ensaio 7, foram utilizadas 3,28kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,64kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 88min. A Tabela 49 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 52 e 53 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

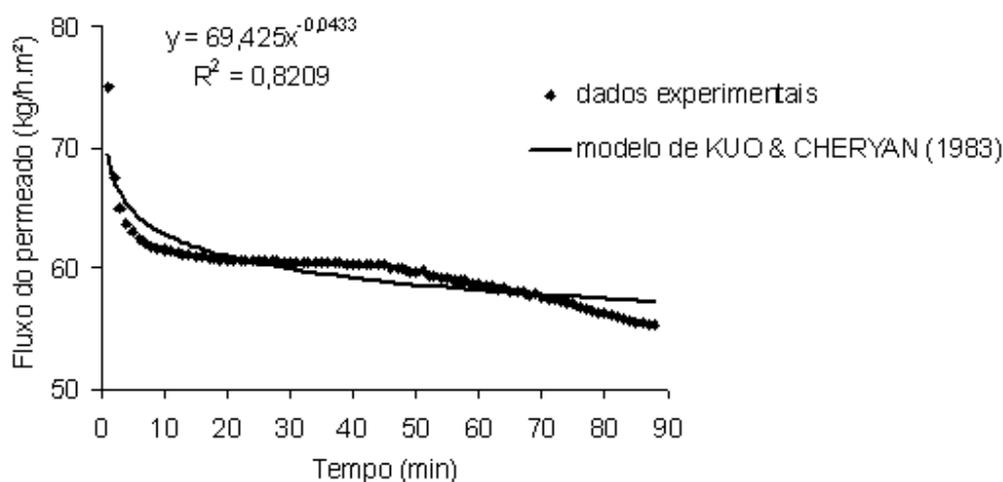
Tabela 49. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 7 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	92,03	91,86	92,20	301,86	301,86	
Acidez (g/100mL) ¹	0,045	0,049	0,041	0,148	0,148	
Açúcares redutores (%)	3,33	3,66	3,00	10,92	10,92	
Açúcares totais (%)	5,57	6,08	5,06	18,27	18,27	
Sólidos solúveis (°Brix)	7,4	8,0	6,8	24,27	24,27	
Carotenóides (µg/g) ²	38,03	67,60	1,05	124,74	112,59	12,15
pH	5,50	5,46	5,54	18,04	18,04	

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

**Figura 52.** Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 7.

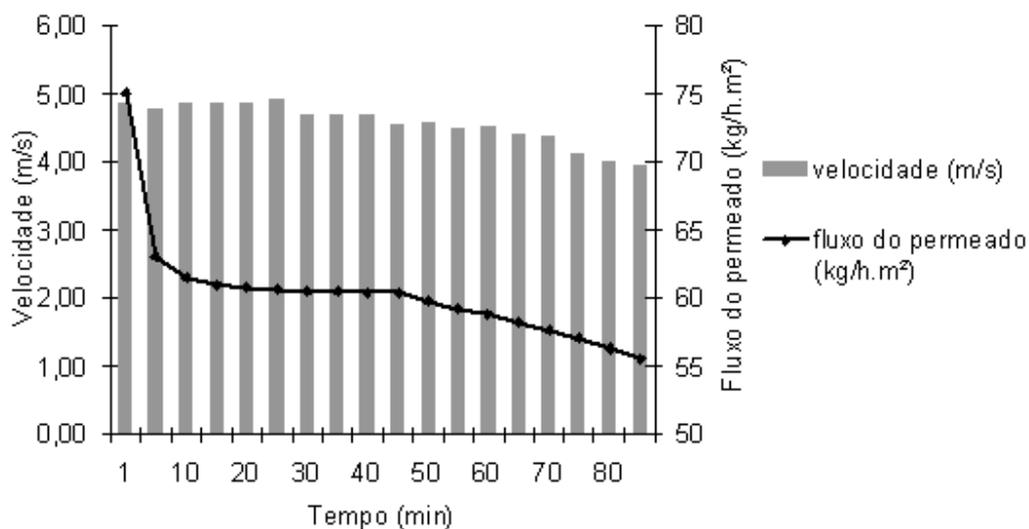


Figura 53. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 7.

8º Ensaio (35°C / 3,5bar):

No ensaio 8, foram utilizadas 3,52kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,76kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 61min. A Tabela 50 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 54 e 55 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

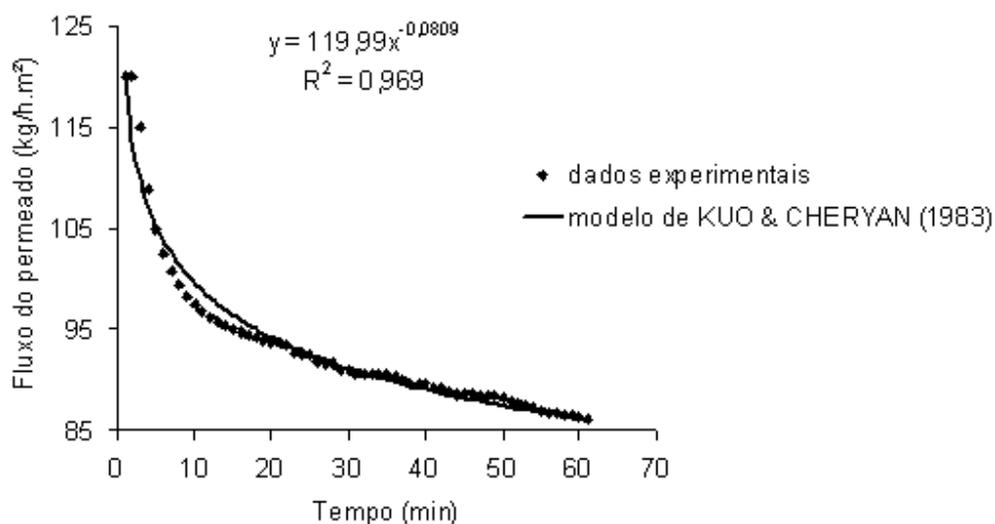
Tabela 50. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 8 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	91,86	91,46	92,26	323,35	323,35	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,044	0,046	0,042	0,155	0,155	-
Açúcares redutores (%)	3,61	3,72	3,50	12,71	12,71	-
Açúcares totais (%)	5,70	5,96	5,44	20,06	20,06	-
Sólidos solúveis (°Brix)	7,6	7,8	7,4	26,75	26,75	-
Carotenóides (µg/g) ²	42,55	79,28	1,95	149,99	142,96	7,03
pH	5,54	5,53	5,55	19,51	19,51	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

**Figura 54.** Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 8.

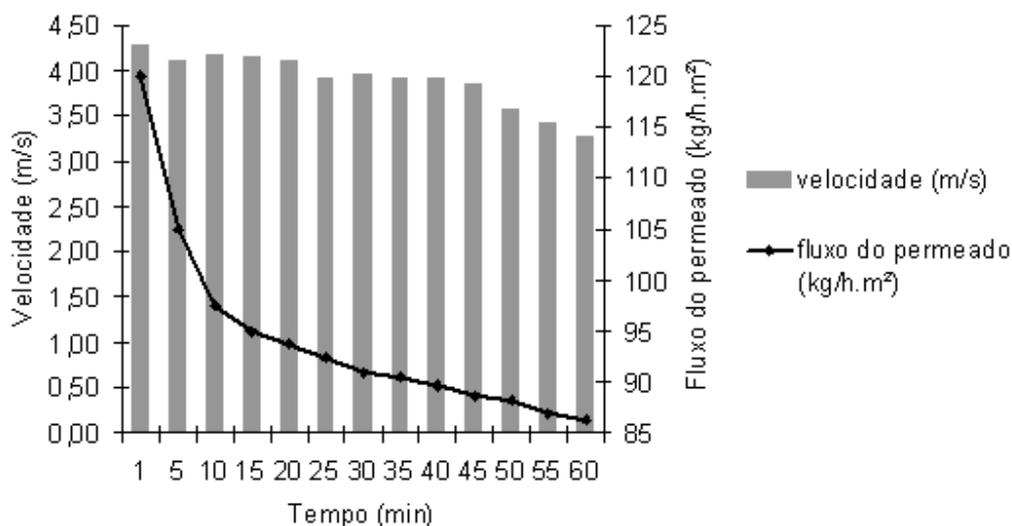


Figura 55. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 8.

9º Ensaio (35°C / 2,5bar):

No ensaio 9, foram utilizadas 3,65kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,825kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 62min. A Tabela 51 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 56 e 57 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

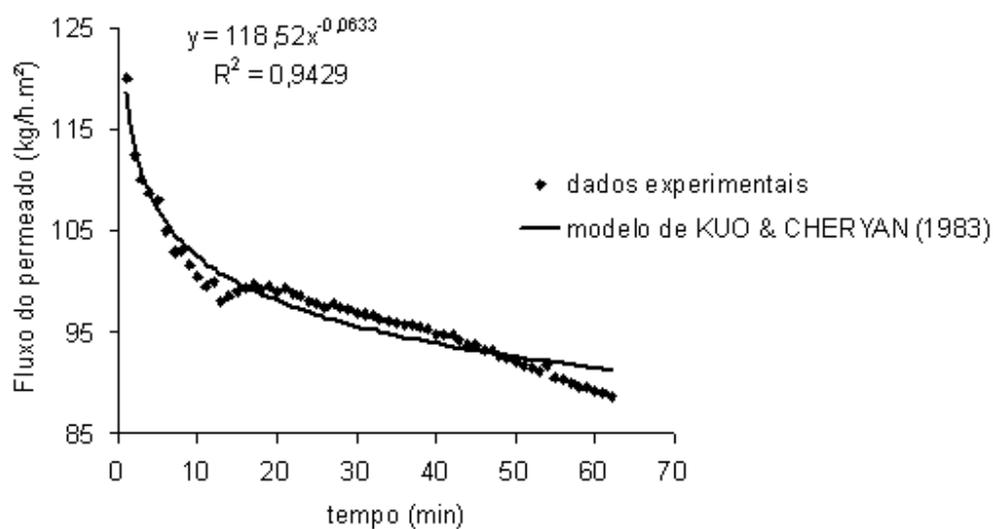
Tabela 51. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 9 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balança de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	92,00	91,78	92,22	335,80	335,80	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,043	0,047	0,039	0,157	0,157	-
Açúcares redutores (%)	3,60	3,75	3,45	13,14	13,14	-
Açúcares totais (%)	5,79	5,84	5,74	21,13	21,13	-
Sólidos solúveis (°Brix)	7,1	7,4	6,8	25,92	25,92	-
Carotenóides (µg/g) ²	41,72	75,84	2,63	152,28	143,26	9,07
pH	5,66	5,65	5,67	20,66	20,66	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

**Figura 56.** Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 9.

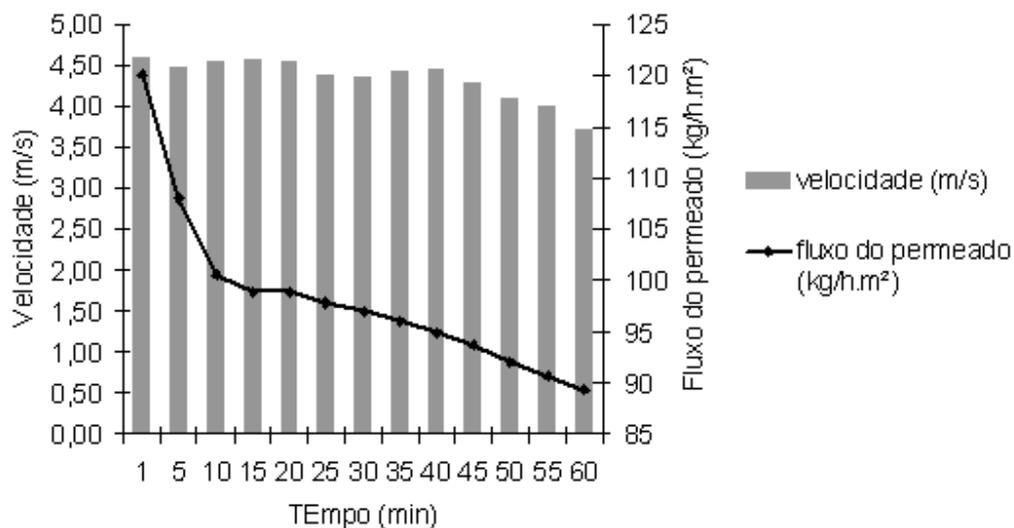


Figura 57. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 9.

10° Ensaio (35°C / 2,5bar):

No ensaio 10, foram utilizadas 3,74kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,87kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 61min. A Tabela 52 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 58 e 59 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

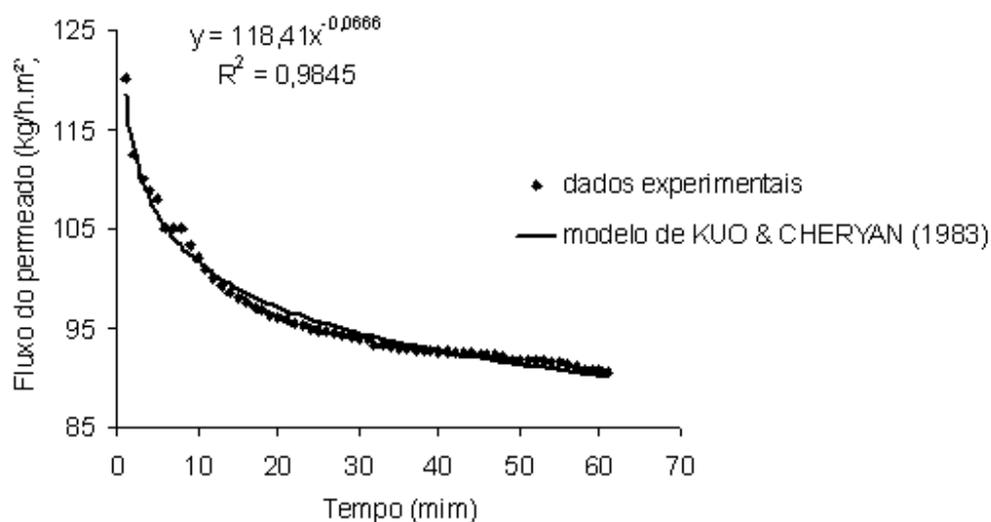
Tabela 52. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 10 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	91,58	91,11	92,05	342,51	342,51	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,043	0,045	0,041	0,160	0,160	-
Açúcares redutores (%)	3,28	3,70	2,86	12,27	12,16	-
Açúcares totais (%)	5,51	5,97	5,05	20,61	20,61	-
Sólidos solúveis (°Brix)	7,0	7,2	6,8	26,18	26,18	-
Carotenóides (µg/g) ²	40,20	72,84	2,57	150,35	141,02	9,33
pH	5,51	5,46	5,56	20,56	20,56	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

**Figura 58.** Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 10.

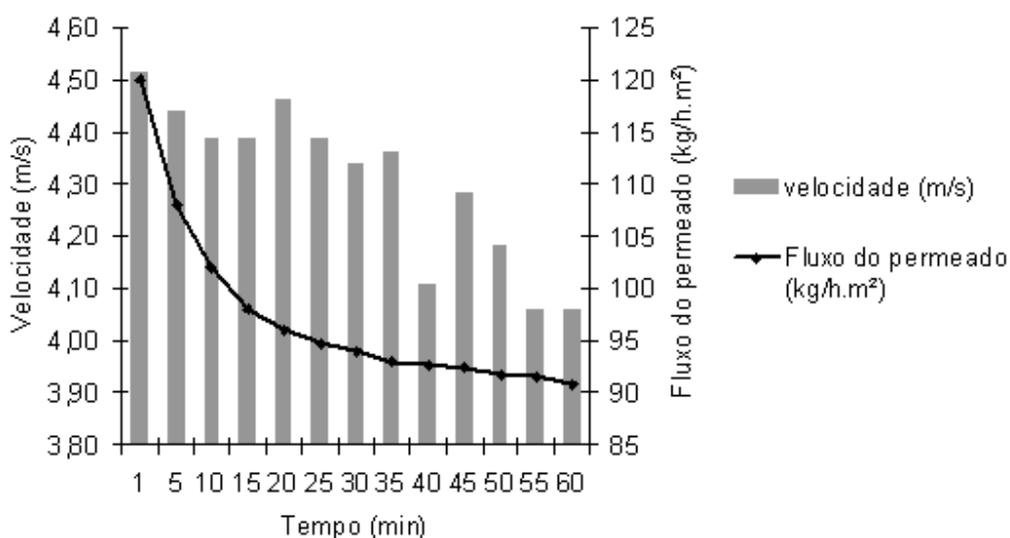


Figura 59. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 10.

11°Ensaio (35°C / 2,5bar):

No ensaio 11, foram utilizadas 3,46kg de produto inicial, obtendo-se aproximadamente 1,735kg em cada uma das frações. O tempo total de processo foi de 55min. A Tabela 53 apresenta os resultados das análises físico-químicas das frações. As Figuras 60 e 61 referem-se a relação do fluxo do permeado com o tempo e a relação do fluxo do permeado e da velocidade de circulação do retido com o tempo.

Tabela 53. Características do suco inicial, retido e permeado no ensaio 11 de ultrafiltração.

Determinações	S	R	P	Balanço de massa		
				A	R+P	Diferença
Umidade (%)	91,10	90,70	91,50	315,21	315,21	-
Acidez (g/100mL) ¹	0,044	0,046	0,042	0,152	0,152	-
Açúcares redutores (%)	3,36	3,67	3,05	11,63	11,33	-
Açúcares totais (%)	5,25	5,52	4,98	18,17	18,34	-
Sólidos solúveis (°Brix)	7,0	7,3	6,7	24,22	24,22	-
Carotenóides (µg/g) ²	44,46	80,77	2,30	153,83	143,71	10,15
pH	5,49	5,46	5,52	19,00	19,00	-

¹expresso em g de ácido cítrico/100mL

²expresso em µg de licopeno/g

Onde: A é a alimentação (suco inicial), R é o retido e P é o permeado.

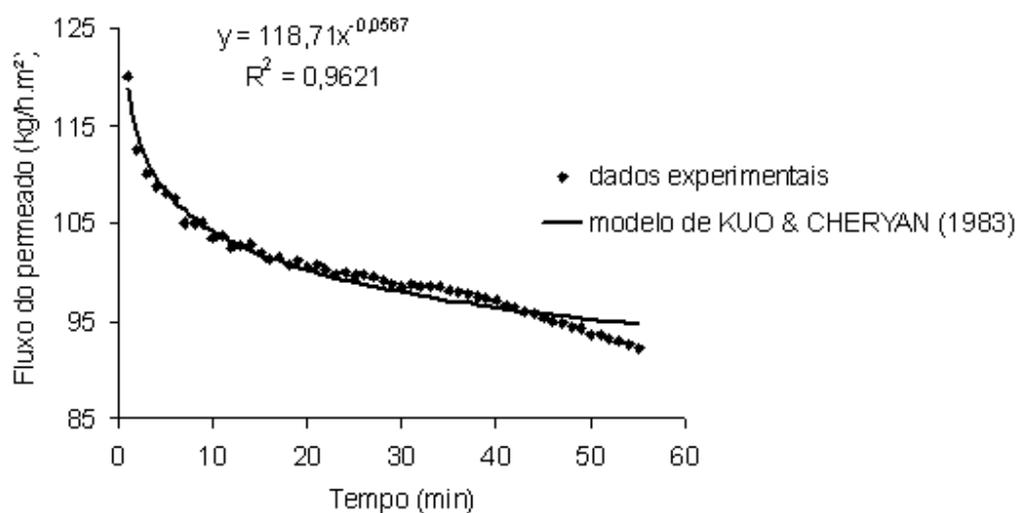


Figura 60. Curva de fluxo do permeado para o ensaio de ultrafiltração 11.

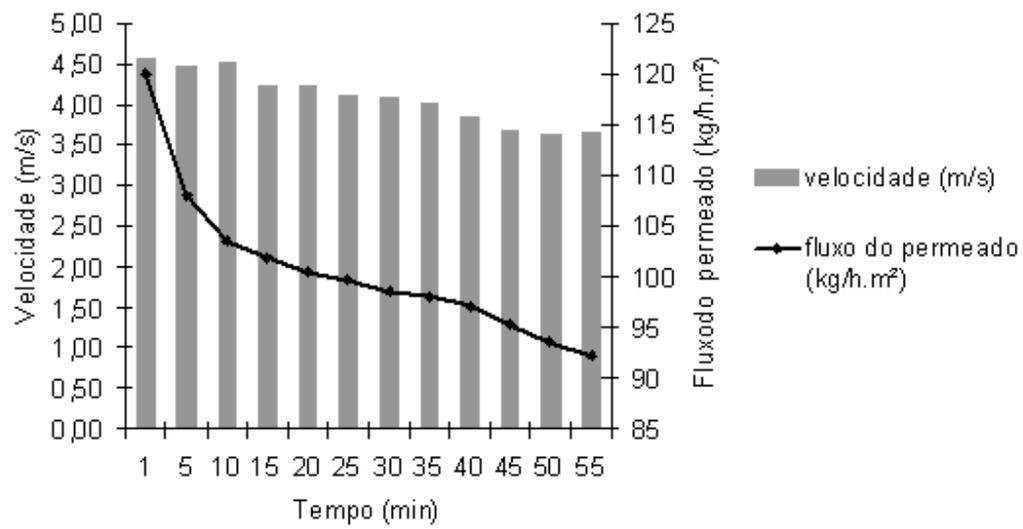


Figura 61. Relação de fluxo do permeado com velocidade de circulação do retido para o ensaio de ultrafiltração 11.

Anexo 2. Rendimento da extração do suco de melancia:

Para os ensaios de ultrafiltração, foram processadas 22 melancias, equivalendo a 217,51kg. Cada melancia pesava em média 9,88kg (Tabela 54).

O rendimento obtido do descascamento foi de aproximadamente 46%, sendo o restante correspondente principalmente a cascas (Tabela 54).

Após a extração do suco pela despoldadeira de pás, obteve-se um rendimento de 39% do valor inicial. O resíduo correspondeu a sementes e possíveis fibras (Tabela 54).

Antes do processo no equipamento de ultrafiltração, o suco era passado por peneira de 28mesh. O rendimento final, portanto equivaleu a aproximadamente 35% da massa inicial (Tabela 54).

Tabela 54. Rendimento do processamento de suco de melancia.

	<i>Valor inicial</i>	<i>Processamento</i>		
		Descascamento	Despoldamento	Peneiramento
Massa (kg)	217,51	100,91	85,02	76,52
Rendimento (%)	100,00	46,00	39,00	35,00