

Obtenção de suco clarificado de caju (*Anacardium occidentale*, L) utilizando processos de separação por membranas¹

Using membrane separation processes to obtain clarified cashew apple juice

Telmo Rodrigues de Castro², Fernando Antonio Pinto de Abreu³ e José Osvaldo Beserra Carioca⁴

Resumo - Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da clarificação da polpa de caju *in natura* e da polpa hidrolisada utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração. Metade da polpa obtida foi previamente hidrolisada pelo preparado enzimático Pectinex Ultra SP-L. As clarificações foram realizadas em um sistema membranar adaptável a qualquer membrana tubular. Foram utilizadas duas membranas tubulares, uma de microfiltração do tipo cerâmica com tamanho de poro 0,1 mm e área de permeação 0,005 m² e outra de ultrafiltração de fluoreto de polivinilideno com retenção de partículas entre 30 – 80 KDa de peso molecular de corte e área de permeação 0,05 m². Foram realizadas quatro clarificações (polpa *in natura* em microfiltração, polpa *in natura* em ultrafiltração, polpa hidrolisada em microfiltração e polpa hidrolisada em ultrafiltração). Todos os experimentos foram conduzidos a 30°C, e a 2,0 bar de pressão transmembranar. Das análises físico-químicas realizadas, foram observadas variações mais significativas no teor de polpa, no qual os clarificados obtidos apresentaram teor de polpa zero, a turbidez com uma redução de 99%, os taninos condensados com redução de 96% e um aumento na luminosidade do suco clarificado obtido.

Termos para indexação: microfiltração, ultrafiltração, vitamina C, taninos condensados

Abstract - This work proposed to study the clarification effects of *in natura* cashew pulp and hydrolyzed pulp using the processes of microfiltration and ultrafiltration. Half of the pulp was previously hydrolyzed by the enzymes preparation Pectinex Ultra SP-L. The clarifications were carried out through a filtration system that may be adapted to any tubular membrane. Two tubular membranes were used, a ceramic unit with size of pore 0.1 mm and permeation area of 0.005 m², used to microfiltration, and a polyvinylidene difluoride made membrane used for ultrafiltration, with 30 - 80 KDa cut off and permeation area of 0.05 m². A total of four clarifications were performed: *in natura* pulp to microfiltration, *in natura* pulp to ultrafiltration, hydrolyzed pulp to microfiltration, and hydrolyzed pulp to ultrafiltration. All experiments were carried out at 30°C and 2.0 bar transmembrane pressure. The physical-chemicals analyses that presented the most significant variations were the pulp content, in which the obtained clarified juice presented zero pulp content; the haze, with 99% reduction; the condensed tannins, with 96% reduction; and an increase in the luminosity of the clarified juice.

Index terms: microfiltration, ultrafiltration, vitamin C, condensed tannins

¹ Recebido para publicação em 23/08/2005; aprovado em 22/03/2007.

¹ Parte da dissertação de mestrado do primeiro autor apresentada ao Dep. de Eng. Química, CT/UFC, CE.

² Eng. Químico, M.Sc., Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC, S/N, Av. do Contorno, Bl. 310, Campus do Pici, CEP: 60.455-970, Fortaleza, CE, telmocastra@gmail.com

³ Eng. de Alimentos, M.Sc., Técnico da Embrapa Agroindústria Tropical, abreu@cnpat.embrapa.br

⁴ Eng. Químico, D.Sc., Prof. do Dep. de Tec. de Alimentos, CCA/UFC, CE, carioca@ufc.br

Introdução

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas e o maior produtor e exportador de suco de laranja; seus principais compradores são os países da União Européia, responsáveis por mais de 70% desse total e Estados Unidos com cerca de 17% (Comércio Exterior – Informe BB, 2000).

Vaillant et al. (2001) citam que uma larga variedade de novos produtos, baseados em sucos clarificados de frutas, tem surgido no mercado. Nesses produtos, dois pontos básicos são requeridos para os grandes consumidores: transparência e homogeneidade.

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma planta tropical, originária do Nordeste do Brasil, dispersa em quase todo o seu território. A agroindústria do caju representa atualmente uma parcela significativa da economia do Nordeste do Brasil (Embrapa, 1992) e apresenta destacada importância sócio-econômica para a região, tanto em termos de geração de renda, quanto em termos de emprego.

O caju é composto por duas partes distintas, correspondendo em média a uma distribuição em peso de 10% de castanha (fruto) e 90% de pedúnculo (pseudofruto). Destas, é o pedúnculo que possui menor percentagem de aproveitamento, sendo o suco o produto de maior exploração desta matéria-prima (Silva Neto, 2003). O pedúnculo contém 3 a 5 vezes mais vitamina C que a laranja, além de cálcio, fósforo e outros nutrientes (Garruti e Paiva, 1995). Além dessas substâncias, os taninos também estão presentes na proporção de 0,12 a 0,37% (p/p) em sua constituição, sendo os responsáveis pela sensação de adstringência no paladar (Abreu, 1997).

O maior importador do suco de caju cearense são os Estados Unidos com mais de 80% da demanda, seguido de Holanda (4,3%), Portugal (2,3%), Suíça (2,2%) e Alemanha (1,9%) (FIEC, 2004). Segundo Pimentel (1997), o suco de caju integral possui limitações de expansão a novos mercados, devido a aspectos de qualidade, principalmente falta de estabilidade física e elevada adstringência.

As membranas são meios filtrantes que apresentam uma barreira seletiva, a qual retém partículas de tamanho e pesos moleculares diferentes segundo o diâmetro dos seus poros. Os Processos de separação com membranas (PSM) são classificados em: microfiltração, ultrafiltração, diálise, osmose inversa, pervaporação entre outros. Cada um possui uma faixa de tamanho de partículas específicas de separação, em decorrência da morfologia da membrana (Moresi & Lo Presti, 2004). Os PSM possuem algumas vantagens que os colocam em vantagem com relação a outros

processos: economia de energia, seletividade, possibilidade de separar compostos termolábeis (sensíveis ao calor) e, simplicidade de operação e escalonamento (Habert et al., 2003). Para esses processos poderem separar constituintes de um fluido, precisa-se aplicar uma força motriz que, dependendo do tipo de processo, pode ser: uma diferença de pressão, uma diferença de concentração ou até mesmo uma diferença de potencial elétrico (Porter, 1990).

A microfiltração tem sido utilizada na clarificação e esterilização de sucos, cervejas e vinhos, pois no processo consegue-se a retirada de todas as substâncias responsáveis pela alta turbidez sem alterar suas propriedades sensoriais. A ultrafiltração também possui aplicações bem vastas. Ela é largamente utilizada na indústria de alimentos, bebidas e laticínios, assim como em aplicações na biotecnologia e na área médica (Habert et al., 2003).

Membranas de diâmetro de poro menor que 0,2 mm retém bactérias e mantém os nutrientes e componentes aromáticos característicos, preservando sua característica de frescor e aroma natural (Vaillant et al., 2001), sendo possível com tais processos realizar tratamento de esterilização a frio (Venturini, 1999).

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da clarificação da polpa de caju *in natura* e da polpa hidrolizada utilizando os processos de microfiltração e ultrafiltração.

Material e Métodos

A matéria-prima para os experimentos foram pedúnculos de clones de cajueiro anão-precoce CCP-76, da Embrapa Agroindustrial Tropical. Dos pedúnculos foi extraído polpa de caju, combinando um liquidificador para trituração dos pedúnculos e uma despulpadeira com malha de 1,0 mm.

Para clarificação da polpa foi utilizado um sistema membranar, mostrado na Figura 1, dotado dos seguintes componentes: tanque de alimentação de 4 L, bomba positiva do tipo helicoidal NEMO 1,0 CV, um módulo de membrana tubular, manômetros de entrada e saída (um deles antes da membrana e um outro após a membrana) e uma válvula de regulagem fina para controle de pressão na sessão pós-membrana. Foi instalado ao sistema membranar um trocador de calor para manter a temperatura requerida no processo e um termômetro digital.

Foram utilizados dois módulos de membranas tubulares nos experimentos: um contendo uma membrana de material cerâmico (óxido de alumínio) para microfiltração,

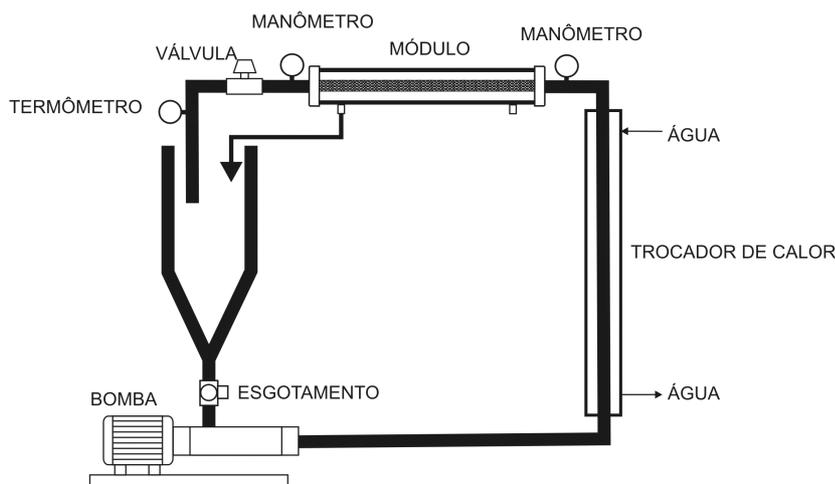


Figura 1 – Diagrama esquemático do sistema membranar

com diâmetro médio dos poros de $0,1 \mu\text{m}$ e área de permeação de $0,005 \text{ m}^2$, e um segundo contendo uma membrana de fluoreto de polivinilideno para ultrafiltração, com retenção de partículas entre 30 – 80 KDa de peso molecular de corte e área de permeação de $0,05 \text{ m}^2$.

Experimentos inteiramente casualizados foi o tipo de delineamento utilizado, mas sem a preocupação de estudá-los em um fatorial específico. A significância entre as médias das análises físico-químicas ao nível de 5% de probabilidade foi medida utilizando-se o método de Tukey. Para isso foi utilizado o SANEST, um software livre de análises estatísticas desenvolvido na USP.

Metade da polpa extraída foi hidrolisada utilizando o preparado enzimático Pectinex Ultra SP-L por uma hora. Foram realizados quatro experimentos: a microfiltração da polpa *in natura*, a ultrafiltração da polpa *in natura*, a microfiltração da polpa hidrolisada e a ultrafiltração da polpa hidrolisada. Todos os processos de clarificação foram conduzidos à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $2,0 \text{ bar}$ de pressão transmembranar. Para todos os experimentos o fluxo de permeado foi acompanhado durante 90 minutos. Durante toda a coleta dos dados de permeado o sistema operou com o retorno do permeado e do retentado para o tanque de alimentação, permitindo manter durante todo o experimento, uma alimentação com concentração de sólidos suspensos praticamente constante.

As membranas a cada uso sofreram um processo de limpeza que variou para cada tipo de membrana. A limpeza da membrana de fluoreto de polivinilideno se iniciou com a circulação de água pura no sistema, para retirada do excesso de suco ou polpa presente. Prosseguiu-se a limpeza pela passagem no sistema de uma solução a 50°C de NaOH

$0,02\%$ com 100 mg.L^{-1} de cloro sob pressão de $1,0 \text{ bar}$ por 10 minutos e, em seguida a $2,0 \text{ bar}$, também, por 10 minutos. Para finalizar a limpeza, o sistema foi lavado com água pura até se atingir um pH próximo da neutralidade. A limpeza da membrana cerâmica se iniciou com a circulação de água pura no sistema, para retirada do excesso de suco ou polpa presente. Prosseguiu-se a limpeza com uma solução de NaOH $2,5\%$ aquecida a 80°C circulando pelo sistema por 20 minutos a pressão de $1,0 \text{ bar}$. Retirou-se a mesma do sistema com a circulação de água pura com descarte contínuo.

Continuou-se a limpeza pela circulação de solução de ácido fosfórico $1,0\%$ a temperatura ambiente e a pressão de $1,0 \text{ bar}$. A limpeza foi finalizada com a retirada da solução ácida do sistema, da mesma forma que se retirou a solução alcalina.

Foram feitas análises nos sucos de caju integral e tratado enzimaticamente, nas polpas de caju integral e tratada enzimaticamente e nas amostras de permeado retirados de cada experimento. As análises realizadas, todas em triplicatas, foram: acidez total titulável (Instituto Adolfo Lutz, 1984), taninos condensados (Broadhurst & Jones, 1978), (Walton et al., 1983), Vitamina C pelo método do DFI (2,6-dicloro-fenol-indofenol) (A.O.A.C., 1980), sólidos solúveis totais em um refratômetro digital marca ATAGO modelo PR 101, açúcares totais, com prévia hidrólise ácida, e açúcares redutores realizados pelo método DNS (3,5-Dinitro-salicílico), (A. O. A. C., 1980), teor de polpa (Reed et al., 1986). A luminosidade foi realizada por transmitância em colorímetro Minolta modelo CR-300 no sistema CIELab e turbidez medida em um turbidímetro Tecnopom modelo TB 1000 com os valores expressos em NTU (Unidade de Turbidez Nefelométrica).

Resultados e Discussão

O objetivo da hidrólise enzimática foi a quebra de pectinas, celulose e amido presentes na polpa de caju. A hidrólise ocasionou uma diminuição no valor do teor de polpa, como se percebe na Tabela 1. O valor do teor de polpa baixou em torno de $19,8\%$. Os outros valores das análises físico-químicas da polpa *in natura* e da polpa hidrolisada não variaram significativamente.

A Figura 2 demonstra o comportamento dos fluxos de permeados dos experimentos realizados. Percebe-se que em todo instante os fluxos de permeado obtidos na

microfiltração são sempre superiores aos fluxos de permeados obtidos na ultrafiltração. Este resultado era esperado pelo fato da membrana de microfiltração possuir poros maiores que os de ultrafiltração.

Tabela 1 – Características físico-químicas das polpas de caju *in-natura* e tratada enzimaticamente

Parâmetro	Polpa <i>in-natura</i>	Polpa hidrolisada
Vitamina C (mg.100g ⁻¹)	160,86 ^a	159,28 ^a
Acidez (g ácido málico.100g ⁻¹)	0,23 ^a	0,23 ^a
Sólidos solúveis totais (°Brix)	10,50 ^a	10,60 ^a
Turbidez (NTU)	618,67 ^a	615,00 ^a
Taninos condensados (mg.100g ⁻¹)	107,83 ^a	105,60 ^a
Açúcares redutores (g glicose.100g ⁻¹)	8,51 ^a	8,50 ^a
Açúcares totais (g glicose.100g ⁻¹)	9,15 ^a	9,10 ^a
Teor de polpa (%)	23,70 ^a	19,00 ^b
Luminosidade	42,82 ^a	43,25 ^a

Médias na horizontal com letras diferentes diferem entre si pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade

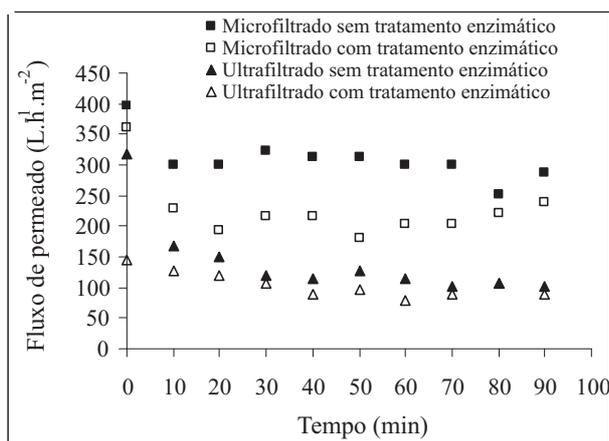


Figura 2 – Acompanhamento dos fluxos de permeado dos experimentos realizados a 2,0 bar e 30°C

O uso da hidrólise enzimática nos processos de ultrafiltração não casou o aumento no fluxo de permeado, no entanto, o fluxo de permeado no clarificado hidrolisado microfiltrado foi menor que o fluxo de permeado *in natura* microfiltrado. Barros et al. (2004), obtiveram também um efeito negativo no fluxo de permeado aplicado a um suco de acerola; em seus experimentos, o aumento da concentração de preparado enzimático no suco de acerola, ocasionou diminuição no fluxo de permeado.

A Tabela 2 compara os parâmetros físico-químicos dos sucos clarificados obtidos na microfiltração e na ultrafiltração. Como se percebe pela comparação das médias dos valores, o único parâmetro onde existe diferença significativa entre os resultados é na medida da acidez titulável.

Tabela 2 – Características físico-químicas do suco de caju clarificado obtido por microfiltração e ultrafiltração

Parâmetro	Suco clarificado	
	Microfiltrado	Ultrafiltrado
Vitamina C (mg.100g ⁻¹)	160,08 ^a	155,00 ^a
Acidez (g ácido málico.100g ⁻¹)	0,18 ^b	0,22 ^a
Sólidos solúveis totais (°Brix)	9,87 ^a	9,60 ^a
Turbidez (NTU)	0,59 ^a	0,50 ^a
Taninos condensados (mg.100g ⁻¹)	3,73 ^a	3,28 ^a
Açúcares redutores (g glicose.100g ⁻¹)	8,70 ^a	8,66 ^a
Açúcares totais (g glicose.100g ⁻¹)	8,88 ^a	8,68 ^a
Teor de polpa (%)	0,00 ^a	0,00 ^a
Luminosidade	70,00 ^a	72,10 ^a

Médias na horizontal com letras diferentes diferem entre si pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Neste caso pode ter acontecido algum erro analítico, pois mesmo com a diferença dos valores sendo significativas ao nível de 5% de probabilidade, eles se encontram bem próximos.

Comparando-se as Tabelas 1 e 2 percebe-se que em algumas análises realizadas acontecem alterações bem pronunciadas. No caso da quantidade de taninos condensados, o valor da medida analítica antes da polpa ser processada era maior que 100 mg.100g⁻¹; após a obtenção do suco clarificado, o valor baixou para um pouco acima de 3 mg.100g⁻¹. Abreu et al. (2005), obtiveram 96% de redução de taninos condensados ao clarificar suco de caju com membranas cerâmicas.

A turbidez foi outro parâmetro que sofreu alteração com a obtenção do suco clarificado. O valor baixou 99%, quando se comparou o valor da turbidez na polpa *in natura* com o valor da turbidez na polpa hidrolisada. Essa porcentagem de redução de turbidez também foi obtida por Abreu et al. (2005), com a microfiltração de suco de caju.

Um outro fator que está ligado diretamente com a turbidez, o teor de polpa, também sofreu variações. O teor de polpa no suco clarificado foi zero, e esta redução foi responsável pela diminuição da turbidez e a elevação da luminosidade do suco clarificado em relação à polpa *in natura*. Sá et al. (2003) e Paula et al. (2004), também conseguiram estes resultados trabalhando respectivamente com suco de abacaxi e suco de maracujá.

Conclusões

- Os processos de clarificação foram bons, pois todos os sucos clarificados obtidos apresentaram redução nos valores de taninos condensados. O teor de polpa no

suco clarificado foi reduzido a zero, promovendo, assim, a redução da turbidez e o aumento da luminosidade do suco clarificado;

2. Os valores das medidas analíticas de vitamina C, açúcares redutores e açúcares totais, se mantiveram praticamente constantes, promovendo ao suco clarificado características desejáveis a um suco processado por membranas;
3. O efeito da hidrólise enzimática nos experimentos não foi positivo para causar um aumento no fluxo de permeado, apresentando, em um caso, até diminuição do mesmo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado concedida ao primeiro autor e à Embrapa Agroindústria Tropical pelo suporte técnico.

Referências Bibliográficas

- ABREU, F. A. P. **Aspectos tecnológicos da gaseificação do vinho de caju**. 1997, 99 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1997.
- ABREU F. A. P.; CARVAJAL, A. M. P.; DORNIER, M.; REYNES, M. Evaluation de l'interêt de la microfiltration tangentielle sur membrane pour la production de jus de pomme de cajou (*Anacardium occidentale*, L.) **Fruits**, v.60, n.1, p.33–40, 2005.
- A.O.A.C. - **Official methods of analysis**. 11th ed. Washington, 1984, 1115p.
- BARROS, S. T. D.; MENDES, E. S.; PERES, L. Influence in the ultrafiltration of west indian cherry (*Malpighia glabra* L.) and pineapple (*Ananas comosus* (L.) Meer) juices, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.2, p.194–201, 2004.
- BROADHURST, R. B.; JONES, W. T. Analysis of condensed tannins using acidified vanillin. **Journal Science Food Agriculture**. v.29, p.788–794, 1978.
- COMERCIO EXTERIOR – **Informe BB**, p.50–57, nov 2000, Edição Especial.
- EMBRAPA – CNPAT. **Campanha nacional de aumento da produtividade do cajueiro e produtos derivados do cajueiro**. Fortaleza, 1992. 4p.
- FIEC/Centro Internacional de Negócios. **Estudo estatístico**: suco de caju e LCC. Fortaleza, 2004.
- GARRUTI, D. S.; PAIVA, F. F. A. **Aproveitamento industrial do caju**. Fortaleza: EMBRAPA – CNPAT. 1995, 88p.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; **Processos de separação com membranas**. Escola piloto em engenharia química, Programa de Engenharia química, COPPE/UFRJ, 2003.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: métodos físicos e químicos para análise de alimentos. 3^a ed. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado, 1984. 533p.
- MORESI, M.; LO PRESTI S. Present and potential applications of membrane processing in the food industry. **Italian Food and Beverage Technology**, v.36, p.11–33, 2004.
- PAULA B.; MORAES I. V. M.; CASTILHO, C. C.; GOMES, F. S.; MATTA, V. M.; LOURDES, M. C. C. Melhoria na eficiência da clarificação de suco de maracujá pela combinação dos processos de microfiltração e enzimático. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v.22, n.2, p.311–324, 2004.
- PIMENTEL, C. R. M. **Castanha de caju**: produção e consumo internacional. Fortaleza. EMBRAPA – CNPCA. 18p. 1997.
- PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. Westwood: Noyes Publications. 1990, 604p.
- REED, B. J.; HENDRIX JÚNIOR; C. M.; HENDRIX, D. L. **Quality control for citrus processing plants**. Florida: Intercit., v.1, 1986.
- SÁ, I. S.; CABRAL, L. M. C.; MATTA, V. M. Concentração de suco de abacaxi através dos processos como membranas; **Brazilian Journal of Food Technology**; v.6, p.53–62, 2003.
- SILVA NETO, R. M. **Cajuína**: como produzir com qualidade. Teresina: SEBRAE, 2003.
- VAILLANT, F.; MILLA, A.; DORNIER, M.; DECLoux, M.; REYNES, M.; Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. **Journal of Food Engineering**, n.48, p.83–90, 2001.
- VENTURINI, W. G. F. **Microfiltração tangencial de suco de laranja**. Montpellier: Universidade de Montpellier II / École National Supérieure des Industries Agroalimentaires, 1999, p.99, Relatório de pesquisa de Pós-doutorado.
- WALTON, M. F.; HASKINS, F. A.; GORZ, H. J. False positive results in the vanillin-HCl assay of tannins in sorghum forage. **Crop Science**, v.23, n.2, p.197–200, 1983.