

VIABILIDADE TÉCNICA DO APROVEITAMENTO PARA O CONSUMO HUMANO DA ÁGUA EVAPORADA NA INDUSTRIALIZAÇÃO DO SUCO DE LARANJA CONCENTRADO

**TATIANA SAKAMOTO¹; LARISSA V. PORTELA¹; ALBA L. A. COELHO²;
JOSÉ E. S. PATERNIANI³; LUIZ A. VIOTTO⁴; ROGÉRIO P. TOCCHINI⁵; MARCELO
A. MORGANO⁶; VALÉRIA C. A. JUNQUEIRA⁶; MARISA PADULA⁷**

Nº11226

RESUMO

A água evaporada é produzida na etapa de concentração do suco, sendo separada por condensação no próprio evaporador. Esta água é totalmente aproveitada pela própria indústria, porém de forma pouco nobre. Considerando que é um produto oriundo da fruta, este trabalho teve como objetivo caracterizar e prospectar a possibilidade de seu uso na forma de "água da fruta" engarrafada para consumo humano. A água evaporada, coletada em dez diferentes datas de produção em indústria do setor, foi caracterizada pelas seguintes determinações: substâncias inorgânicas, substâncias orgânicas, agrotóxicos, microrganismos e propriedades físicas. Os únicos parâmetros que excederam os limites previstos pelo Regulamento Técnico para águas envasadas (RDC 274) foram turbidez e cor. Para correção desses parâmetros, foram estudados o processo de microfiltração (membrana polietersulfona de 0,05µm, sob pressão de 0,5 bar) e ultrafiltração (membrana celulose 30 Kda, sob pressão de 1 bar), em água evaporada de limão, em unidade de laboratório. A ultrafiltração em membrana de celulose foi selecionada para ensaio em planta piloto, reproduzindo a redução de cor e turbidez obtida em laboratório, também para água evaporada de laranja. Os resultados demonstraram bom potencial para utilização dessa água para consumo humano.

¹Bolsista CNPq: Graduação em Eng. de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP.

² Orientadora: Pesquisadora, FRUTHOTEC/ITAL, Campinas, SP.

³Co-orientador: Professor Titular, FEAGRI/UNICAMP, Campinas, SP.

⁴Co-orientador: Professor Doutor, FEA/UNICAMP, Campinas, SP.

⁵ Colaborador: Pesquisador, FRUTHOTEC/ITAL, Campinas, SP.

⁶ Colaborador(a): Pesquisador(a), CCQA/ITAL, Campinas, SP.

⁷ Colaboradora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas, SP.

ABSTRACT

The evaporated water is produced in the step of concentration of the juice and separated by condensation in the evaporator itself. This water is fully utilized by the industry itself, but not so noble. Whereas it is a product from the fruit, this study aimed to characterize the possibility and prospect of its use in the form of "fruit water" bottled for human consumption. The evaporated water, collected in ten different dates of production in industry sector was characterized by the following determinations: inorganic, organic substances, pesticides, microorganisms and physical properties. The only parameters that exceeded the limits set by the Technical Regulations for bottled water (DRC 274) were turbidity and color. To fix these parameters, we studied the process of microfiltration (polyethersulfone membrane of 0.05 micrometres pressure of 0.5 bar) and ultrafiltration (30 kDa cellulose membrane at a pressure of 1 bar), evaporated water from lemon, in laboratory scale. The ultrafiltration membrane of cellulose was selected for testing in a pilot plant, reproducing the color and turbidity reduction achieved in the laboratory, also for evaporated water from orange. The results showed good potential for use of such water for human consumption.

INTRODUÇÃO

O Brasil é hoje o maior produtor mundial de laranjas e o estado de São Paulo é responsável por 70% da produção nacional de laranjas e 98% da produção de suco. Três em cada cinco copos de suco de laranja bebidos no mundo são produzidos no Brasil. Por isso, 97% de todo o suco de laranja produzido no Brasil é exportado. A cadeia produtiva da laranja gera mais de 200 mil empregos diretos em mais de 300 municípios e uma receita cambial de exportação que varia entre US\$ 1,5 bilhão e US\$ 2,5 bilhões anuais.

As indústrias produtoras de suco de laranja concentrado utilizam tecnologias avançadas e são um dos exemplos de sucesso no aproveitamento integral de um produto agrícola; todos os resíduos incorporam valor e transformam-se em subprodutos de valor comercial. Nesse contexto, a água evaporada pode ser considerada exceção, pois é o maior volume gerado nos processos, representando cerca de 40% da fruta que adentra a indústria.

Considerando que o suco de laranja é concentrado aproximadamente seis vezes em termos de sólidos solúveis, pode-se calcular que para cada quilo de suco concentrado congelado, são produzidos teoricamente cerca de 4,9 quilos de água evaporada. Outrossim, considerando-se uma exportação média histórica brasileira de 1 milhão e 200 mil toneladas de suco concentrado por ano, pode-se inferir que são produzidos ao ano cerca de 5,9 bilhões de litros de água evaporada, ou “água da fruta”.

Poucos foram os artigos encontrados na literatura sobre a recuperação da água evaporada de sucos concentrados, com objetivo de identificar um aproveitamento para esse subproduto da industrialização. DESTEFANO (1994) registrou sua invenção como um método para recuperação de água a partir de frutas. Segundo o autor, a água é recuperada a partir da condensação do vapor d’água e pode ser envasada e comercializada. Em seguida, relata exemplo de caracterização do produto obtido, analisando detalhadamente uma amostra, porém sem informar a partir de qual fruta foi recuperada.

MOUSSI et al. (2010) descreve um método para recuperação de água a partir de suco de uva concentrado, caracterizando esse material antes e após a sequência de operações do tratamento de purificação. São apresentados resultados de algumas determinações químicas e sensoriais que comprovam a potabilidade do produto obtido.

Entre os métodos físicos de tratamento de água, a tecnologia de separação por membranas vem ganhando destaque. Nessa tecnologia, os componentes da solução são diferencialmente separados de acordo com suas massas moleculares ou tamanho de partícula. A capacidade de filtração do processo resulta da diferença de pressão aplicada à membrana, das propriedades físicas da alimentação e do tamanho dos poros da membrana. A fase que atravessa a membrana denomina-se permeado e a fase que fica retida denomina-se retentado.

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10.000 nm) de diâmetro, sendo indicada para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de microfiltração são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Na microfiltração todo o material solúvel permeia a membrana.

Por outro lado, a ultrafiltração é um processo utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. Seus poros encontram-se na faixa de 1 e 100 nm, sendo mais fechados do que os de membranas de microfiltração. Devido a este fato, uma força motriz maior do que 3 bar é necessária para obter fluxos de permeados elevados o suficiente para que o processo seja realizado industrialmente. Tais pressões são da ordem de 1 a 10 bar.

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização experimental da água evaporada de suco de laranja concentrado, produzido por uma planta industrial do setor localizada no estado de São Paulo, prospectando a possibilidade de sua utilização para consumo humano.

MATERIAL E MÉTODOS

Matéria-Prima - A água evaporada foi fornecida pela Louis Dreyfus Commodities, unidade de Engenheiro Coelho - SP. Foram coletadas 10 (dez) amostras em único ponto da linha industrial, que reúne a água evaporada de todos os efeitos de evaporação, em dez diferentes datas de produção de suco, ao longo da safra de laranjas *Citrus sinensis*, entre os meses de setembro e outubro de 2010.

Caracterização da Matéria-Prima - realizada através de determinações previstas pela ANVISA nas Resoluções nº 274 (BRASIL, 2005a) e nº275 (BRASIL, 2005b) pertinentes à matéria-prima em estudo, além de outras determinações como segue:

Substâncias Inorgânicas – determinação de: Antimônio, Arsênio, Bário, Boro, Cádmio, Cromo, Cobre, Cianeto, Chumbo, Manganês, Mercúrio, Níquel, Nitrato, Nitrito, Selênio, utilizando metodologia descrita por APHA (EATON et al., 2005).

Substâncias Orgânicas - analisadas as seguintes substâncias, utilizando metodologias descritas por EPA 524.2: 1,1 Dicloroetano, 1,2,3-Triclorobenzeno, 1,2,4-Triclorobenzeno, 1,2-Dicloroetano, Benzeno, Cloreto de vinila, Diclorometano, Estireno, Tetracloroeto de carbono, Tetracloroetano, Triclorobenzenos, Tricloroetano, além de Acrilamida descrita por EPA 8032 A e Benzenopireno descrita por EPA 525.2.

Agrotóxicos - Foram analisadas as seguintes substâncias, utilizando metodologias descritas por EPA 525.2: 2,4-D, Alaclor, Atrazina, Bentazona, Hexaclorobenzeno, Metolacolor, Molinato, Pendimetalina, Pentaclorofenol, Permetrina, Propanil, Simazina, Trifluralina; Aldrin e Dieldrin, Clordano, DDT(isômeros), Endossulfan, Endrin, Heptacloro e Heptacloro Epóxido, Lindano(g BHC), Metoxicloro descritas por EPA 508.1 e Glifosato descrita por EPA 547.

Microrganismos - Foram analisados os seguintes microrganismos, utilizando metodologias descritas por APHA (EATON et al., 2005): *Escherichia coli* ou coliformes termotolerantes, em 100mL; Coliformes totais, em 100mL; Enterococos, em 100mL; Contagem Total; Bolores e Leveduras; *Alicyclobacillus* e *Alicyclobacillus acidoterrestris*.

Propriedades Físicas - Foram analisadas, segundo metodologias descritas por APHA (EATON et al., 2005) as seguintes propriedades: pH (pHmetro Digimed DM20), Cor (colorímetro HACH DR 2010), turbidez (turbidímetro HACH 2100 NA), condutividade elétrica (condutivímetro Digimed DM31) e dureza (titulometria com EDTA 0,01 N).

Correção da cor e turbidez - experimentos realizados no laboratório e na planta piloto do Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI), FEA, UNICAMP. O período de realização dos experimentos ocorreu entre Janeiro e Maio, coincidindo com a entressafra da laranja. Dessa forma, foi utilizada água evaporada de suco de limão. Os resultados obtidos com esta água foram posteriormente confirmados para água evaporada de laranja.

Avaliação dos processos de filtração por membranas - para cada ensaio foram coletadas amostras de alimentação, permeado e retentado e realizadas análises físicas, em triplicata, dos aspectos físicos: cor e turbidez utilizando Colorímetro HACH DR 2010 e Turbidímetro HACH 2100 NA, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação do pH e da dureza da água não foi significativa entre as 10 amostras, como mostrado na Tabela 1 ao se observar os desvios padrão.

A condutividade elétrica da água teve uma variação expressiva, porém este não é um parâmetro limitante para a qualidade da água para consumo humano, segundo a RDC nº274. Já os parâmetros de cor e turbidez estão acima do permitido de acordo com a mesma RDC nº274. Esses valores variaram de amostra para amostra, chegando a um pico de 364 unidades de Pt-Co e 39,37 NTU. Esse pico pode ser explicado pela baixa eficiência do recuperador de aromas em operação na data da coleta da amostra 6, em 06 de outubro de 2010.

Não foram encontradas referências para comparação dos resultados obtidos de cor e turbidez. Estes podem estar associados à presença dos óleos essenciais, compostos aromáticos.

TABELA 1. Resultados da caracterização das propriedades físicas da água evaporada.

	MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIA	DP
pH	3,65	4,17	3,92	0,24
Condutividade (mS/cm)	28,47	95,13	51,61	18,63
Cor (unidades de Pt-Co)	8	364	71,3	105,61
Turbidez (NTU)	3,5	39,37	9,36	11,02
Dureza (mg CaCO ₃ /L)	1,18 ± 0,5	3,24 ± 1,0	1,91	0,7

A presença de coliformes totais foi detectada em duas amostras e a de Enterococos em uma amostra, porém a ausência de *Escherichia coli* indica que esses resultados não são representativos de contaminação de origem fecal. Estes microrganismos são facilmente eliminados nas etapas usuais de tratamento da água.

Como a água evaporada possui características próximas à água destilada, não há nutrientes suficientes para o crescimento de *Alicyclobacillus*. Assim, a presença da bactéria em uma das dez amostras de água evaporada não deve ser considerada como fator crítico, pois sua eliminação é assegurada na etapa do tratamento de desinfecção.

Uma das amostras apresentou nível de selênio acima de 0,01 mg/l, valor máximo permitido pela RDC nº274. Inúmeras pesquisas mostram que a concentração de selênio nos alimentos pode apresentar grande variação, dependendo dos teores presentes no solo. O nível de nitrito apresentou-se acima do permitido (0,02 mg/l) em 3 amostras: nº2, nº3 e nº7. Não foram encontradas referências ou estudos que expliquem a presença de nitrito nessa água. Todas as outras substâncias apresentaram níveis abaixo do limite máximo permitido nas 10 amostras de água evaporada. Os resultados obtidos para análise de substâncias orgânicas e para agrotóxicos apresentaram valores abaixo do limite quantificável dos métodos utilizados em todas as dez amostras.

Como os únicos parâmetros que ultrapassaram os limites estabelecidos foram turbidez e cor, a correção desses parâmetros passou a ser o objetivo do estudo na fase seguinte do presente trabalho, buscando atingir valores iguais ou inferiores a 1 NTU de turbidez e 5 unidades Pt-Co de cor. Para tanto, foram testadas as membranas de microfiltração polietersulfona 0,05 µm sob pressão de 0,5 bar (PES0,05P0,5) e de ultrafiltração celulose 30 KDalton sob pressão de 1 bar (CEL30P1).

Foi também estudada a influência da armazenagem refrigerada da amostra de alimentação por período de até 48 horas sobre o processo de filtração por membranas. Os perfis de fluxos de permeado apresentados na Figura 1, para as duas membranas, são muito semelhantes entre as amostras armazenadas no período de 0, 24 e 48 horas. O processo de filtração não sofreu alterações, atingindo o nível de redução dos parâmetros exigidos pela ANVISA. Os valores médios alcançados para cor e turbidez foram de 0,7 e 0,2, respectivamente, na membrana CEL30, partindo de uma alimentação com cor de 16 unidades Pt-Co e turbidez de 2,92 NTU. Na membrana PES0,05 esses valores foram de cerca de 1 e 0,17, partindo de alimentação de cor 8 unidades Pt-Co e 1,27 NTU.

Considerando os experimentos preliminares realizados com membrana PES0,05 em escala de laboratório, partindo de uma alimentação com valores mais elevados de cor, onde o permeado obtido apresentou níveis de cor próximos ao limite máximo estabelecido pela RDC nº274, a membrana CEL30 foi selecionada para etapa de teste em planta piloto, por garantir níveis de redução adequados, independente das características de cor e turbidez da água de alimentação.

Observa-se no início do experimento em planta piloto (Figura 2), que ao invés da queda característica dos processos de separação por membranas em escala laboratorial, a ocorrência de aumento abrupto de fluxo com posterior estabilização. Este fenômeno é denominado “fluxo paradoxal” e sinaliza uma modificação na composição e no arranjo da interface alimentação-membrana durante o processo de filtração. Os níveis de redução de cor e turbidez obtidos em escala de laboratório foram reproduzidos de forma adequada.

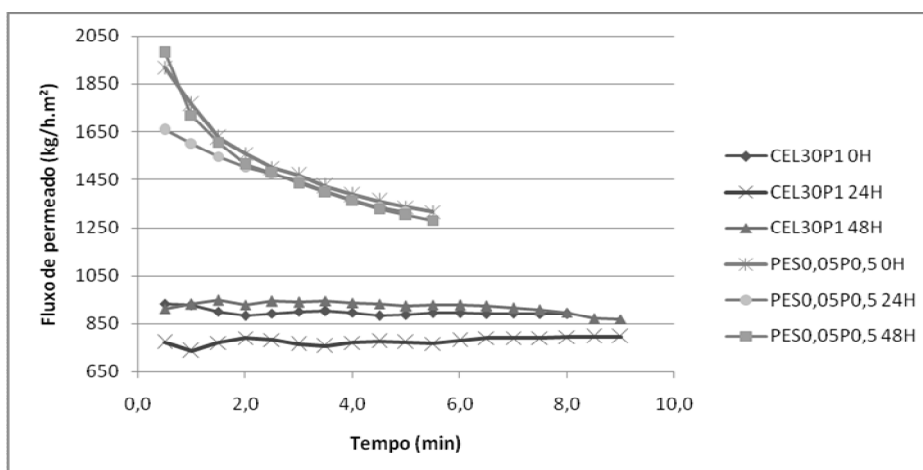


FIGURA 1. Fluxo de permeado de alimentação armazenada sob refrigeração por 0, 24 e 48 horas de água de limão microfiltrada em membrana PES0,05, sob pressão de 0,5 bar, e ultrafiltrada em membrana CEL30, sob pressão de 1 bar, em unidade laboratorial.

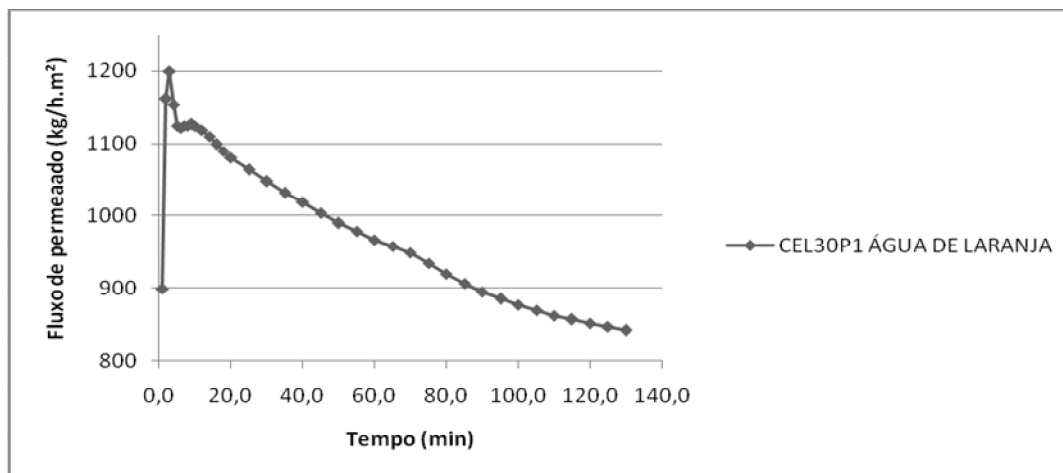


Figura 2. Fluxo de permeado de experimento realizado com amostra de água de laranja utilizando membrana de ultrafiltração CEL30 sob pressão de 1 bar, em planta piloto.

CONCLUSÃO

Água evaporada durante a concentração de suco de laranja foi caracterizada, sendo os parâmetros de cor e turbidez os únicos a ultrapassarem os limites estabelecidos pelas RDC nº274 e nº275.

A tecnologia de ultrafiltração com membrana celulose de retenção nominal 30 KDa (CEL30) sob pressão de 1 bar é eficiente na redução de cor e turbidez da água evaporada para níveis inferiores aos exigidos pela ANVISA. Além disso, o armazenamento refrigerado, por até 48 horas após a condensação, não compromete a eficiência do processo de ultrafiltração da água evaporada.

A hipótese de que o aproveitamento da água evaporada para o consumo humano é tecnicamente viável encontra-se muito próxima de sua comprovação, que deverá ocorrer na próxima etapa do projeto.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo financiamento do estudo e pela concessão de Bolsa de Iniciação Científica PIBIC.

Ao FRUTHOTEC/ITAL, pela oportunidade de estágio e à Louis Dreyfus Commodities Agroindustrial Ltda., pela importante colaboração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Ministério da Saúde. **RDC nº 274**. Regulamento Técnico para Águas Envasadas e Gelo. Resolução ANVISA , Brasília, 22 de setembro de 2005 a). 8p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **RDC nº 275**. Regulamento Técnico de Características Microbiológicas para Água Mineral e Água Natural. Resolução ANVISA, Brasília, 22 de setembro de 2005 b). 3p.

DESTEFANO, Donald. Recovering water from fruit – by extracting the juice, concentrating it by removing water, and collecting the water. PCT n. WO9419967-A; WO9419967-A1; AU9464055-A; US5534274-A; MX193775-B; BR1101182-A3, 11 mar. 1993, 15 set. 1994.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENSBERG, A. E; FRANSON, M. A. (eds), **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**, 21st ed. Washington, D.C.: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), 2005. Part 9000.

EPA – Environmental Protection Agency - SW 846 : Testing methods for evaluating solid wastes. < <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/index.html>>, 21/06/2010.

MOUSSI A V, KAMBOURIS A. Recovering palatable potable storable water from a process for concentrating extracted juice, comprises supplying concentrator waste stream from a concentrator for concentrating extracted juice, and purifying concentrator waste stream. PCT n. WO2010083574- A1; AU2010100800-A4; AU2010101445-A4; AU2010100800-B4; AU2010100800-B9, 15 jan. 2010, 29 jul. 2010.