

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANNY CAROLINE DE OLIVEIRA

EXTRAÇÃO DE CHÁ BRANCO (*Camellia sinensis*) CLARIFICADO POR  
ULTRAFILTRAÇÃO

JANDAIA DO SUL

2019

ANNY CAROLINE DE OLIVEIRA

EXTRAÇÃO DE CHÁ BRANCO (*Camellia sinensis*) CLARIFICADO POR  
ULTRAFILTRAÇÃO

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos, Campus Avançado de Jandaia do Sul, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Luana Carolina Bosmuler Züge

JANDAIA DO SUL

2019

## TERMO DE APROVAÇÃO

ANNY CAROLINE DE OLIVEIRA


### EXTRAÇÃO DE CHÁ BRANCO (*Camellia sinensis*) CLARIFICADO POR ULTRAFILTRAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos no curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:



Profa Dra Luana Carolina Bosmuler Züge  
Curso de Engenharia de Alimentos, UFPR



Profa Dra Leomara Floriano Ribeiro  
Curso de Engenharia de Alimentos, UFPR



Prof Dr Daniel Angelo Longhi  
Curso de Engenharia de Alimentos, UFPR

Jandaia do Sul, 28 de Junho de 2019.

---

## Extração de Chá branco (*Camellia sinensis*) clarificado por ultrafiltração

Anny Caroline de Oliveira

### RESUMO

O chá (*Camellia sinensis*) tem sido cada vez mais consumido nos últimos anos devido aos seus benefícios para a saúde. Dentre os diferentes tipos de chás encontrados, os estudos sobre o chá branco são escassos na literatura. Das diversas formas de se obter uma bebida estável e segura para o consumidor, o uso da tecnologia de separação por membranas tem sido eficiente, por meio da clarificação. Diante disto, o objetivo deste trabalho foi realizar uma otimização da extração de chá branco seguida da clarificação por ultrafiltração, onde avaliou-se o efeito da pressão e da temperatura no processo e na perda de compostos fenólicos. A extração com maior rendimento de compostos fenólicos totais foi adicionada de coagulante quitosana, centrifugada e posteriormente clarificada por ultrafiltração utilizando membrana polimérica de Polissulfona com retenção nominal de 10 kDa. A partir dessa otimização foi verificado que uma possível condição ótima de trabalho ocorre com uma concentração de 3,75 gramas a cada 50 mL de água e uma temperatura de 84 °C. O processo de ultrafiltração se mostrou eficiente com elevada permeação de compostos fenólicos e redução da turbidez e da concentração de sólidos totais. O fluxo de permeado final apresentou valores entre 11,8 e 13,2 kg (h.m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>. O efeito resistivo total apresentou menores valores quando a membrana foi submetida a menores pressões. O modelo de renovação de superfície apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. Pode-se concluir, portanto, que os parâmetros estudados no processo de clarificação de chá branco por ultrafiltração não geraram efeitos significativos.

Palavras-chave: Infusão. Extrato aquoso. Compostos fenólicos. Clarificação. Processo de separação por membranas.

### ABSTRACT

Tea (*Camellia sinensis*) has been increasingly consumed in recent years because of its health benefits. Among the different types of tea found, studies on white tea are scarce in the literature. Of the various ways of obtaining a stable and safe beverage for the consumer, the use of membrane separation technology has been efficient through clarification. Therefore, the objective of this work was to optimize the extraction of white tea followed by clarification by ultrafiltration, where the effect of pressure and temperature in the process and the loss of phenolic compounds were evaluated. The extraction with higher yield of total phenolic compounds was added of chitosan coagulant, centrifuged and later clarified by ultrafiltration using polysulfone polymer membrane with nominal retention of 10 kDa. From this optimization it was verified that a possible optimal working condition occurs with a concentration of 3.75 grams per 50 mL of water and a temperature of 84 °C. The ultrafiltration process

proved to be efficient with high phenolic compounds transmission and reduction of turbidity and total solids concentration. The final permeate flux presented values between 11,8 and 13,2 kg (h.m)<sup>-1</sup>. The total resistive effect presented lower values when the membrane was submitted to lower pressures. The surface renewal model presented a good fit to the experimental data. It can be concluded, therefore, that the parameters studied in the process of white tea clarification by ultrafiltration did not generate significant effects.

Keywords: Infusion. Aqueous extract. Phenolic compounds. Clarification. Membrane separation process.

## 1 INTRODUÇÃO

O chá, produzido a partir das folhas da planta *Camellia sinensis*, é uma das bebidas mais consumidas no mundo (SOUSA et al., 2016). O aumento de sua popularidade nos últimos anos pode ser justificado por suas características específicas como sabor e aroma agradáveis, bem como aos seus efeitos benéficos para a saúde (KOMES et al., 2010; RAO et al., 2011), estudos demonstraram que o consumo de chá pode ajudar a prevenir diversos tipos de câncer e doenças cardiovasculares devido a presença de polifenóis, principalmente da família de flavonoides e ácidos fenólicos (YANG e WANG, 1993; HIGDON e FREI, 2003), como por exemplo catequinas, taninos e outros.

Entre os diferentes tipos de chá provenientes da *Camellia sinensis*, os quais se diferem conforme a forma de processamento do material vegetal (COGGON et al., 1973), o chá branco é um dos mais consumidos, porém os estudos acerca do mesmo são escassos na literatura. Esse tipo de chá possui uma proporção maior de brotos, os quais são cobertos com uma camada fina de cabelos prateados, caracterizando a coloração do chá (KARORI et al., 2007). Ao contrário dos chás preto e verde, o chá branco não é enrolado ou esmagado, mas é levemente fermentado, cozido rapidamente e suas folhas são secas naturalmente no ar para preservar a maioria dos polifenóis (CHENG, 2006).

São diversas as formas em que os chás estão disponíveis para o consumidor, seja embalado em porções individuais, pronto para ser diluído, pronto para beber, aromatizado e outros. E, para que seus compostos bioativos sejam estáveis e seus benefícios sejam máximos, são necessários diversos estudos que assegurem as melhores formas de preparo dessa bebida. Para isso, a tecnologia de

filtração por membranas vem sendo utilizada com sucesso para clarificação de vários tipos de sucos de frutas, de alguns tipos de vinhos e de chás (DOMINGUES, 2011; ULBRICHT et al., 2009) seja aumentando sua limpidez ou então melhorando a concentração e estabilização da bebida. Nesse tipo de tecnologia o solvente e moléculas de baixa massa molecular percolam através da membrana (chamado de permeado) e moléculas maiores são retidas pela membrana, que posteriormente são recuperadas e ocasionam uma concentração da solução (GEANKOPLIS, 2003).

Das diferentes formas de filtrações por membranas existentes, a ultrafiltração (UF) é a que promove maior limpidez, pois é a que possui o menor tamanho de poro, variando entre 1 e 100 nm.

Diante disto, o objetivo do presente trabalho foi o de estudar a extração de chá branco clarificado por meio de membrana polimérica de ultrafiltração onde avaliou-se o efeito da pressão e da temperatura no processo e na perda de compostos fenólicos.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 AMOSTRA**

Foi adquirido 1,5 kg de folhas de chá branco, provenientes da planta *Camellia sinensis*, no comércio local da cidade de Maringá - PR, Brasil, as quais são vendidas a granel secas e trituradas.

Para a realização dos testes de otimização da extração, as folhas foram moídas em moinho de bolas da marca SOLAB e modelo SL-38, embalados a vácuo e estocados em local seco e arejado.

### **2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FOLHAS DO CHÁ**

As análises de umidade e cinzas das folhas de chá branco foram realizadas conforme técnicas da AOAC (CUNNIFF, 1995). Na qual a umidade é realizada em estufa a 105 °C até obtenção de peso constante e as cinzas em mufla a 550 °C.

### 2.3 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Na maioria das infusões, quanto maior a temperatura melhor é a eficiência da extração. Porém, em temperaturas extremas os compostos fenólicos se degradam (SOUSA, 2016). Já a proporção amostra-solvente de acordo com Oliveira (2014) precisa ser pequena para que ocorra uma alta transferência de massa. Assim, foi realizada a otimização da extração aquosa de compostos fenólicos através de um planejamento fatorial rotacional, com pontos axiais e dois pontos centrais, optando-se por dois fatores de controle (temperatura e concentração de amostra).

A massa de chá branco determinada no delineamento experimental foi adicionada a um volume de 50 mL de água destilada e levada ao aquecimento sob agitação mecânica por meio de um agitador magnético com aquecimento da marca SOLAB, modelo SL-91, até o atingimento da temperatura referente ao ensaio realizado. A partir disso essa temperatura era controlada por meio de um termômetro por um período de 60 minutos. Após esse tempo, o extrato foi filtrado para eliminação dos sólidos residuais e as preparações obtidas foram imediatamente congeladas para análises posteriores.

A TABELA 1 descreve o delineamento experimental contendo os níveis codificados e reais dos fatores de controle.

TABELA 1 – NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS DOS FATORES DE CONTROLE.

Fatores de controle	Níveis codificados e reais dos fatores de controle				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
X <sub>1</sub> (Temperatura em °C)	55,86	60	70	80	84,14
X <sub>2</sub> (Massa em gramas para cada 50 mL de água)	1,98	2,5	3,75	5	5,52

FONTE: A autora (2019).

Para avaliar o processo de extração do delineamento experimental foi quantificado a concentração de compostos fenólicos totais e dos sólidos totais e solúveis. Posteriormente esses resultados foram analisados através do programa Statistica, versão 7, utilizando o teste de Tukey com nível de significância de 5 %.

## 2.4 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA O PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO

De acordo com os resultados obtidos pelo processo de otimização, os extratos aquosos de chá branco foram preparados, também sob agitação mecânica, utilizando-se 1 L de água destilada no preparo dos extratos. Posterior aos 60 minutos de extração, foi realizada a filtração do extrato e iniciou-se os pré-tratamentos.

## 2.5 PRÉ-TRATAMENTOS

Depois de terminada a extração do chá branco, dois procedimentos foram realizados como pré-tratamento: adição de quitosana e centrifugação (Solab, Centrífuga SL-700). Ambos os procedimentos foram realizados com o objetivo de reduzir a quantidade de sólidos solúveis, e conseqüentemente diminuir a formação de *fouling* na membrana, e assim clarificar o extrato antes que se iniciasse os ensaios de ultrafiltração.

Primeiramente, uma solução de 10 g L<sup>-1</sup> foi preparada hidrolisando-se a quitosana (Polymar) em uma solução de ácido acético 5 % (v v<sup>-1</sup>) sob agitação em agitador magnético por 5 horas. Foi então acrescentado esse coagulante na infusão de chá branco, obtendo uma concentração de 40 ppm, também utilizado por Sousa (2016), e mantido sob agitação por 20 minutos, tempo suficiente para o processo de coagulação de acordo com RAO et al. (2011).

Após a agitação, o chá foi mantido em repouso por 2 horas e centrifugado a 6000 rpm por 20 minutos, sendo posteriormente separado o sobrenadante do precipitado. Esse chá foi então mantido sob refrigeração até o início do processo de clarificação por ultrafiltração.

## 2.6 ULTRAFILTRAÇÃO

O equipamento de ultrafiltração utilizado nos experimentos foi produzido pela PALL Corporation, modelo SLP-1053, com membrana de Polissulfona (PS), área de 0,12 m<sup>2</sup> e retenção nominal de 10 kDa. A FIGURA 1 apresenta o sistema de ultrafiltração utilizado.

FIGURA 1 – SISTEMA DE ULTRAFILTRAÇÃO



FONTE: A autora (2019).

A alimentação deste processo foi o chá depois de passado pelos dois pré-tratamentos e padronizado com água destilada para uma concentração de sólidos solúveis de 2,5 °Brix. Os ensaios de ultrafiltração foram realizados a partir de um delineamento experimental  $2^2$  com duplicata do ponto central. Os níveis e valores dos fatores de controle são descritos na TABELA 2.

TABELA 2 – NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS DOS FATORES DE CONTROLE.

Fatores de controle	Níveis codificados e reais dos fatores de controle		
	-1	0	+1
X <sub>1</sub> (Temperatura em °C)	14,00	22,00	30,00
X <sub>2</sub> (Pressão em psi)	5,75	8,25	10,75

FONTE: A autora (2019).

## 2.7 FLUXO DE PERMEADO (J)

A medida do fluxo de permeado foi realizada com auxílio de uma balança, com determinação da massa no tempo de 0 a 15 minutos de processo. O fluxo de permeado foi calculado de acordo com a Equação 1, descrita por Ushikubo, Watanabe e Viotto (2006a) e para cada ensaio foi obtida uma curva de fluxo de permeado versus tempo.

$$J = \frac{m_p}{tA_p} \quad (1)$$

Onde,  $m_P$  é a massa de permeado obtida no tempo  $t$  e  $A_P$  é a área de permeação.

## 2.8 DETERMINAÇÃO DAS RESISTÊNCIAS

As resistências foram determinadas utilizando o modelo das resistências em série.

A resistência total pode ser definida pela Equação 2, proposta por Ushikubo, Watanabe e Viotto (2006b).

$$R_T = R_F + R_P + R_M \quad (2)$$

Onde,  $R_F$  é a resistência devido ao *fouling*,  $R_P$  é a resistência devido à polarização por concentração e  $R_M$  é a resistência hidráulica da membrana.

De acordo com Jiraratananon e Chanachai (1996), o fluxo de permeado na ultrafiltração pode ser descrito em função da pressão transmembrana e da resistência total, conforme a Equação 3:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (3)$$

Onde,  $\Delta P$  é a pressão transmembrana,  $\mu$  é a viscosidade da solução e  $R_T$  é a resistência total.

A resistência hidráulica da membrana ( $R_M$ ) limpa ou nova pode ser determinada pela Equação 4 (JIRARATANANON, CHANACHAI,1996) antes do início de cada ensaio, colocando água destilada pela membrana antes do uso (membrana limpa).

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu_w R_M} \quad (4)$$

Onde,  $J_w$  é o fluxo permeado de água pura e  $\mu_w$  é a viscosidade da água pura.

## 2.9 MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DO FLUXO DE PERMEADO

Diversos modelos são encontrados na literatura para descrever a curva do fluxo de permeado. Na Equação 5 observa-se um modelo baseado na teoria de renovação de superfície, citado por Koltuniewicz (1992):

$$J = J_F + (J_0 - J_F) \exp^{-\lambda t} \quad (5)$$

Onde,  $J_0$  e  $J_F$  correspondem ao fluxo de permeado inicial e o fluxo de permeado após a estabilização, respectivamente.  $\lambda$  é a taxa de declínio do fluxo de permeado e  $t$  é o tempo. No presente estudo  $J_F$  foi considerado como a média dos 3 últimos fluxos de permeado final.

Foi utilizado o programa Origin 8.0 para determinação do parâmetro  $\lambda$ , assim como para estimar o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

## 2.10 PROCEDIMENTO DE LIMPEZA

A fim de manter as características iniciais do equipamento e da membrana, e evitar a formação de *fouling*, são necessários procedimentos de limpeza a cada vez em que um ensaio é realizado baseados nas condições estabelecidas pelo fabricante.

Essa limpeza do sistema de filtração foi feita primeiramente com circulação de água destilada, esse passo foi realizado 3 vezes, a cada vez adicionou-se 1 L de água destilada na alimentação e foi descartado tanto o permeado como o concentrado. Posteriormente uma solução de 500 ppm de hipoclorito de sódio era recirculada por volta de 5 minutos, deixada em contato por aproximadamente 1 hora e, após esse tempo, enxaguada com água destilada. A seguir o sistema era preenchido com uma solução de hidróxido de sódio (0,01 M), deixado em repouso por 9 horas e enxaguado também com água destilada. Por fim o módulo era novamente preenchido com solução de hipoclorito de sódio (500 ppm) e deixado em repouso por mais 1,5 hora até seu enxágue final.

Após este procedimento, foi avaliado se o fluxo inicial de água pela membrana era restabelecido e, se a mesma poderia ser reutilizada.

## 2.11 DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS DOS EXTRATOS AQUOSOS DE CHÁ

A determinação dos sólidos totais dos chás foi realizada pela secagem do extrato de chá em uma estufa durante 24 horas a 80 °C. E a concentração de sólidos totais foi calculada utilizando a Equação 6:

$$\text{Sólidos totais (\%)} = \frac{\text{massa depois da secagem}}{\text{massa total inicial}} \times 100 \quad (6)$$

A concentração de sólidos solúveis, expresso em graus Brix (°Brix), foi determinada por leitura direta em refratômetro de bancada, marca Edutec e modelo ABBE, conforme normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

## 2.12 CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DOS EXTRATOS AQUOSOS DE CHÁ

Para a determinação da concentração de compostos fenólicos totais dos extratos aquosos de chá foi utilizado a metodologia descrita por Swain e Hills (1959) modificada. Tomou-se 0,5 mL de cada amostra, 0,5 mL do reagente *Folin Ciocalteu* (Merck) e adicionaram-se 8 mL de água destilada. A solução foi homogeneizada e, após 3 min, acrescentou-se 1 mL de solução saturada de NaCO<sub>3</sub>. Assim, depois de 60 minutos de repouso, foram realizadas as leituras em triplicata das absorvâncias em espectrofotômetro UV-visível (Coleman 33 D) a 720 nm. Foi utilizado como padrão o ácido gálico, nas concentrações de 2, 5, 10, 15 e 20 mg mL<sup>-1</sup>, para construir uma curva de calibração. A partir da reta obtida, realizou-se o cálculo da concentração de fenólicos totais, expresso em mg de ácido gálico 100 g<sup>-1</sup> de amostra úmida.

## 2.13 pH DOS EXTRATOS AQUOSOS DE CHÁ

O pH das amostras foi determinado utilizando-se um medidor de pH de bancada (mPA-210, Tecnopon), previamente calibrado com solução tampão.

## 2.14 TURBIDEZ DOS EXTRATOS AQUOSOS DE CHÁ

As medidas de turbidez das amostras foram realizadas em turbidímetro da marca DEL LAB e modelo DLI-2500. E as respostas foram expressas em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as análises realizadas inicialmente, a umidade presente nas folhas de chá branco foi de  $5,34 \pm 0,07$  g 100 g<sup>-1</sup> e o conteúdo mineral de  $5,29 \pm 0,06$  g 100 g<sup>-1</sup>. Firmino (2011) obteve resultados semelhantes no teor de umidade em amostras de chá verde a granel, variando de 4,42 a 10,66 g 100 g<sup>-1</sup>, e de cinzas totais de 5,37 a 9,78 g 100 g<sup>-1</sup>.

### 3.1 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Os resultados da quantificação de sólidos totais, sólidos solúveis e da concentração de compostos fenólicos do delineamento experimental proposto encontram-se na TABELA 3.

TABELA 3 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS SOLÚVEIS E CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO CHÁ BRANCO.

Massa (g)/50mL	Temperatura (°C)	Sólidos totais (%)	Sólidos solúveis (°Brix)	Concentração de Fenólicos Totais (mg <sub>EAG</sub> /mL chá)
3,75	55,86	2,38	3,15	3,63 <sup>e</sup> ± 1,41
2,5	60,00	1,38	2,00	2,49 <sup>g</sup> ± 0,20
5	60,00	2,66	5,15	5,00 <sup>b</sup> ± 0,09
1,98	70,00	1,21	2,10	2,35 <sup>g</sup> ± 0,02
3,75	70,00	2,05	3,15	4,02 <sup>d</sup> ± 0,05
3,75	70,00	1,99	3,00	4,37 <sup>c</sup> ± 0,12
5,52	70,00	3,13	4,30	5,97 <sup>a</sup> ± 0,08
2,5	80,00	1,76	2,10	3,15 <sup>f</sup> ± 0,12
5	80,00	3,22	4,15	6,17 <sup>a</sup> ± 0,06

3,75	84,14	3,09	4,30	6,18 <sup>a</sup> ±0,09
------	-------	------	------	-------------------------

FONTE: A autora (2019).

NOTA: Os valores médios seguidos pela mesma letra numa mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Analisando os dados, nota-se que a concentração de sólidos totais e de sólidos solúveis aumenta conforme o aumento da concentração do chá na infusão.

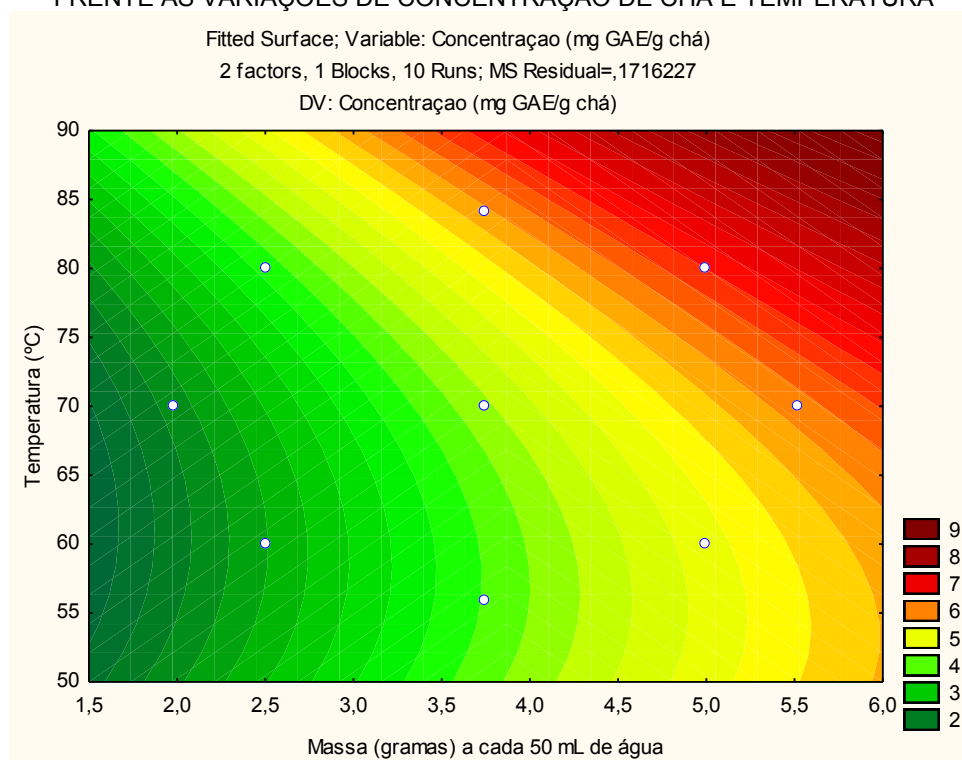
A partir das análises estatísticas realizadas do delineamento experimental da otimização da concentração de fenólicos totais, verificou-se que os parâmetros significativos a 95 % de confiança são os termos lineares de concentração e temperatura. Analisando a TABELA 3 observa-se que os níveis dos fatores de controle escolhidos provocaram bruscas variações no conteúdo de compostos fenólicos extraídos das folhas de chá branco, gerando dessa forma, uma variação de 61,97 % entre o maior e o menor teor. Como já era esperado, o extrato com menor concentração de compostos fenólicos foi aquele em que a extração foi realizada com uma menor concentração de massa de chá (1,98 g para 50 mL de água).

Assim, com os coeficientes de regressão foi construído o modelo para a concentração de compostos fenólicos totais. Desconsiderando os parâmetros não significados, a equação pode ser descrita pela Equação 7:

$$CF = 10,386 + 0,839*m - 0,347*T \quad (7)$$

O gráfico de contorno, apresentado na FIGURA 2, elaborado a partir do modelo de regressão indica que existe um aumento na extração de compostos fenólicos quando a concentração de massa de chá é maior e temperaturas elevadas. Assim, a partir da função gerada pelo modelo estatístico, foi fornecida a seguinte condição ótima de extração: 10,14 gramas de chá a 45,40°C. Entretanto, como esta condição está fora da faixa estudada e Perva-Uzunalic et al. (2006) estudaram o comportamento dos compostos fenólicos presentes em chá verde para diferentes temperaturas e observaram que em temperaturas maiores que 70°C a concentração de compostos fenólicos é maior. Além de autores como Kumar et al. (2012) e Sousa (2016) sugerirem proporções de folhas para a água de no máximo 1:25 devido ao elevado gosto amargo para os consumidores, optou-se pela condição experimental estudada que obteve uma das maiores concentrações de compostos fenólicos: 3,75 g a 84,14°C.

FIGURA 2 - GRÁFICO DE CONTORNO PARA O CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS FRENTE ÀS VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE CHÁ E TEMPERATURA



FONTE: A autora (2019).

### 3.2 CLARIFICAÇÃO POR ULTRAFILTRAÇÃO

Depois de realizadas as infusões e os pré-tratamentos, o processo de clarificação por ultrafiltração foi efetuado e, conforme a FIGURA 3, resultou em um permeado de elevada limpidez comparado com a alimentação e o concentrado.

FIGURA 3 – FRAÇÕES DO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO



FONTE: A autora (2019).

Analisando a diferença das medidas de pH entre as frações que compõe cada ensaio, descritas na TABELA 4, constata-se que os valores de pH para o concentrado não divergiram drasticamente dos valores encontrados para alimentação e permeado.

TABELA 4 – RESULTADO DAS MEDIDAS DE pH DAS FRAÇÕES OBTIDAS NA ULTRAFILTRAÇÃO

Ensaio	Pressão (psi)	Temperatura (°C)	pH Alimentação	pH Permeado	pH Concentrado
1	5,75	14	5,12	5,22	4,95
2	5,75	30	5,12	4,98	4,94
3	8,25	22	5,40	5,14	5,07
4	8,25	22	5,40	5,05	4,99
5	10,75	14	5,12	4,65	4,95
6	10,75	30	4,95	4,95	4,96

FONTE: A autora (2019).

A turbidez das frações do extrato de chá obtidas através do processo de ultrafiltração estão descritos na TABELA 5.

TABELA 5 – RESULTADO DAS MEDIDAS DE TURBIDEZ DAS FRAÇÕES OBTIDAS NA ULTRAFILTRAÇÃO

Ensaio	Pressão (psi)	Temperatura (°C)	Turbidez Alimentação (NTU)	Turbidez Permeado (NTU)	Turbidez Concentrado (NTU)
1	5,75	14	19,40 <sup>c,x</sup> ± 1,37	0,04 <sup>a,y</sup> ± 0,00	18,57 <sup>c,x</sup> ± 1,08
2	5,75	30	19,40 <sup>c,x</sup> ± 1,37	0,04 <sup>a,y</sup> ± 0,00	17,97 <sup>c,x</sup> ± 0,90
3	8,25	22	31,70 <sup>b,x</sup> ± 2,46	0,04 <sup>a,z</sup> ± 0,01	27,10 <sup>b,y</sup> ± 0,40
4	8,25	22	37,07 <sup>a,x</sup> ± 2,80	0,04 <sup>a,y</sup> ± 0,00	36,37 <sup>a,x</sup> ± 1,84
5	10,75	14	21,43 <sup>c,x</sup> ± 1,30	0,04 <sup>a,z</sup> ± 0,00	18,93 <sup>c,y</sup> ± 1,22
6	10,75	30	26,80 <sup>b,x</sup> ± 0,56	0,04 <sup>a,z</sup> ± 0,01	25,27 <sup>b,y</sup> ± 0,59

FONTE: A autora (2019).

NOTAS: As letras a, b e c indicam diferença estatística pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade na vertical, já as letras x, y e z indicam diferença estatística pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade na horizontal.

De acordo com a TABELA 5 verifica-se que o permeado em todos os ensaios apresentou uma baixíssima turbidez quando comparado com a alimentação, conferindo assim uma elevada limpidez. Esta diminuição da turbidez no concentrado frente aos valores da alimentação, mesmo que não significativa, pode ser justificada pelo efeito de *fouling*, no qual componentes da mistura que são responsáveis pelo aumento na turbidez ficam retidos no concentrado, ou ainda nos poros da membrana durante a ultrafiltração (FERREIRA, 2014).

As concentrações de sólidos totais, assim como as concentrações de compostos fenólicos totais da alimentação, permeado e concentrado, encontram-se nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

TABELA 6 – RESULTADO DAS ANÁLISES DE DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS OBTIDAS NA ULTRAFILTRAÇÃO

Ensaio	Pressão transmembrana (psi)	Temperatura (°C)	Sólidos totais (%) Alimentação	Sólidos totais (%) Permeado	Sólidos totais (%) Concentrado
1	5,75	14	2,48	1,70	1,76
2	5,75	30	2,48	1,75	1,87
3	8,25	22	2,08	1,49	1,97
4	8,25	22	2,08	1,40	1,92
5	10,75	14	2,48	1,03	1,98
6	10,75	30	2,08	1,43	1,76

FONTE: A autora (2019).

TABELA 7 – RESULTADO DAS ANÁLISES DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DA ALIMENTAÇÃO E DEMAIS FRAÇÕES OBTIDAS NA ULTRAFILTRAÇÃO

Ensaio	Pressão transmembrana (psi)	Temperatura (°C)	CFT (mg <sub>EAG</sub> /mL) Alimentação	CFT (mg <sub>EAG</sub> /mL) Permeado	CFT (mg <sub>EAG</sub> /mL) Concentrado
1	5,75	14	3,41 <sup>a,x</sup> ± 0,02	2,49 <sup>a,z</sup> ± 0,06	2,85 <sup>b,y</sup> ± 0,13
2	5,75	30	3,41 <sup>a,x</sup> ± 0,02	2,75 <sup>a,z</sup> ± 0,12	3,09 <sup>ab,y</sup> ± 0,02
3	8,25	22	3,27 <sup>b,x</sup> ± 0,01	2,04 <sup>b,y</sup> ± 0,21	3,32 <sup>ab,x</sup> ± 0,31
4	8,25	22	3,27 <sup>b,x</sup> ± 0,01	1,96 <sup>b,y</sup> ± 0,17	3,10 <sup>ab,x</sup> ± 0,23
5	10,75	14	3,41 <sup>a,x</sup> ± 0,02	2,74 <sup>a,z</sup> ± 0,12	3,04 <sup>ab,y</sup> ± 0,06
6	10,75	30	3,27 <sup>b,x</sup> ± 0,01	2,69 <sup>a,y</sup> ± 0,14	3,48 <sup>a,x</sup> ± 0,16

FONTE: A autora (2019).

NOTAS: As letras a, b e c indicam diferença estatística pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade na vertical, já as letras x, y e z indicam diferença estatística pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade na horizontal.

Sousa (2016) também constatou que a concentração de sólidos totais e de compostos fenólicos reduzem quando é acrescentado o coagulante quitosana, evidenciando que o pré-tratamento foi um eficiente agente clarificante.

Analisando a TABELA 7, constata-se que a rejeição de compostos fenólicos com a realização da ultrafiltração foi entre 17,74 % e 40,06 %. Entretanto, Chandini et al. (2013) estudaram a clarificação do chá preto por meio de membranas de ultrafiltração com porosidade variável de 25 a 500 kDa e pressão de 5 bar e verificaram um percentual de rejeição de 56,65 a 83,40 %, acima do dobro encontrado neste estudo.

Os valores de fluxo de permeado inicial e após a estabilização estão descritos na TABELA 8. Assim como as curvas de fluxo de permeado estão na FIGURA 4.

TABELA 8 – VALORES DE FLUXO DE PERMEADO INICIAL E FLUXO FINAL PONTUAL DE PERMEADO

Ensaio	Pressão transmembrana (psi)	Temperatura (°C)	J <sub>0</sub> (kg /h.m <sup>2</sup> ) <sup>1</sup>	J <sub>p</sub> (kg /h.m <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>
1	5,75	14	23,4	11,8
2	5,75	30	38,1	12,8
3	8,25	22	30,0	12,9

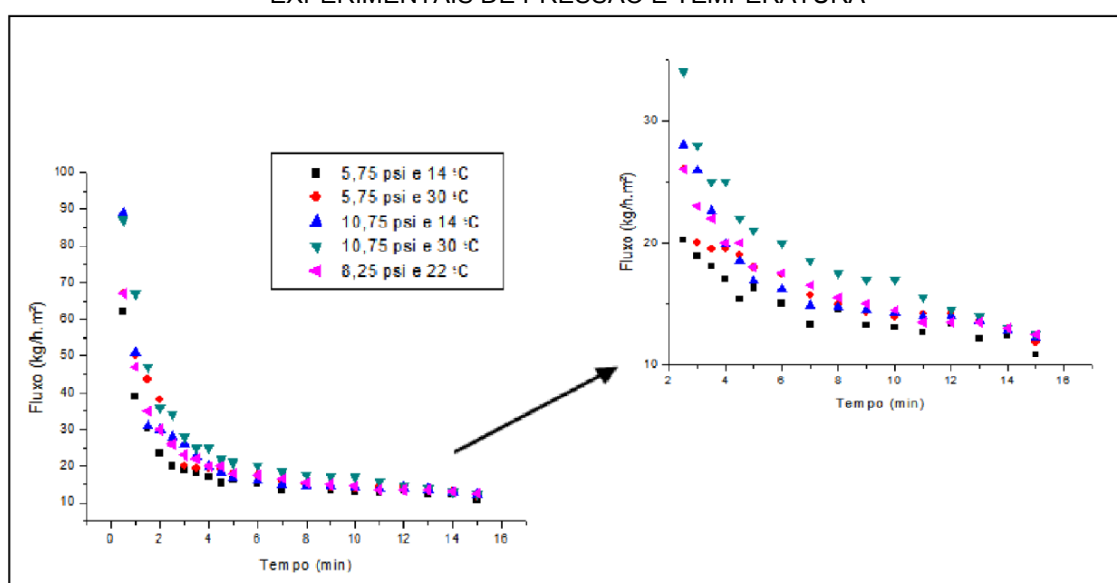
Ensaio	Pressão transmembrana (psi)	Temperatura (°C)	$J_o$ (kg /h.m <sup>2</sup> ) <sup>1</sup>	$J_p$ (kg /h.m <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>
4	8,25	22	36,0	13,2
5	10,75	14	30,0	13,0
6	10,75	30	29,0	12,5

FONTE: A autora (2019).

<sup>1</sup> $J_o$ : Fluxo de Permeado Inicial: calculado pela massa de permeado recolhida no intervalo entre os dois primeiros intervalos de tempo a partir de 2 minutos de processo.

<sup>2</sup> $J_p$ : Fluxo Final Pontual de Permeado: calculado pela média da massa de permeado recolhida no intervalo entre os três últimos intervalos de tempo

FIGURA 4 – CURVAS DE FLUXO DE PERMEADO (J) DOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE CHÁ BRANCO SUBMETIDO A DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO E TEMPERATURA



FONTE: A autora (2019).

Fica evidenciado que os fluxos de permeados apresentaram uma queda em função do tempo. De acordo com a FIGURA 4 os maiores valores de fluxo de permeado são fornecidos pelos experimentos executados a pressão transmembrana de 10,75 psi. Porém, as diferenças na magnitude de pressão e temperatura do sistema de ultrafiltração não influenciaram nos valores de fluxo de permeado inicial e estabilizado.

Sousa (2016) e Rao et al. (2011) obtiveram valores de fluxo estabilizado semelhantes aos deste estudo em ultrafiltrações de chá verde:  $9,98 \text{ kg (h m}^2\text{)}^{-1}$  e  $12,5 \text{ kg (h m}^2\text{)}^{-1}$ , respectivamente.

Na TABELA 9 são apresentados os valores das resistências de cada ensaio, calculadas de acordo com o modelo das resistências em série.

TABELA 9 – VALORES DE RESISTÊNCIA DA MEMBRANA E DE RESISTÊNCIA TOTAL OBTIDOS ATRAVÉS DO MODELO DE RESISTÊNCIAS EM SÉRIE

Ensaio	Pressão transmembrana (psi)	Temperatura (°C)	R <sub>M</sub> (10 <sup>13</sup> .m <sup>-1</sup> )	R <sub>T</sub> (10 <sup>13</sup> .m <sup>-1</sup> )
1	5,75	14	0,22	1,21
2	5,75	30	0,22	1,13
3	8,25	22	0,23	1,57
4	8,25	22	0,23	1,63
5	10,75	14	0,22	2,03
6	10,75	30	0,22	2,00

FONTE: A autora (2019).

De acordo com os resultados das resistências da membrana, verifica-se que houve uma pequena variação entre os experimentos, uma vez que a média apresentada por esta resistência foi de  $0,22 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$  com desvio padrão de  $0,05 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ . Habert et al. (2006) e Diel (2010) concluíram que a resistência hidráulica da membrana é uma característica inerente à membrana e por isso ela se mantém constante em quase todos os processos.

A resistência total foi maior para ensaios realizados a pressões transmembrana maiores, sendo que a diferença entre a menor e a maior resistência total apresentada no presente estudo foi de 44,33 %. Ferreira (2014) também obteve valores de R<sub>T</sub> maiores para pressões mais altas em ultrafiltração de erva mate.

Na TABELA 10 são apresentados a taxa de declínio de fluxo de permeado e o coeficiente de determinação para cada ensaio a partir do tempo de processo de 2 minutos, devido ao volume morto presente no módulo antes do início da ultrafiltração.

TABELA 10 –  $\lambda$  E R<sup>2</sup> (AJUSTADO) OBTIDOS PELO MODELO DE RENOVAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Ensaio	Pressão transmembrana (psi)	Temperatura (°C)	$\lambda$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> ajustado (%)
1	5,75	14	0,19	86,55
2	5,75	30	0,28	76,72
3	8,25	22	0,20	87,37
4	8,25	22	0,19	86,57
5	10,75	14	0,20	80,73
6	10,75	30	0,18	85,85

FONTE: A autora (2019).

$\lambda$  = Taxa de declínio de fluxo de permeado.

Verifica-se que todos os ensaios apresentaram elevadas taxas de declínio ( $\lambda$ ), todos com valores maiores que  $0,18 \text{ min}^{-1}$ , o que significa que a queda de fluxo de permeado no início dos experimentos foi significativa.

Constenla e Lozano (1997) estudaram a ultrafiltração do suco de maçã com membrana de polisulfona (50 kDa), onde foi verificada taxa de declínio entre  $0,01432 \text{ min}^{-1}$  e  $0,06962 \text{ min}^{-1}$ .

#### 4 CONCLUSÕES

A condição escolhida para a extração foi a que obteve maiores concentrações de compostos fenólicos dentro da faixa estudada: 3,75 g de chá a cada 50 mL de água e temperatura de infusão de 84 °C.

O processo de ultrafiltração se mostrou eficiente para a clarificação do chá branco, uma vez que o permeado apresentou um aspecto de elevada limpidez, uma redução de mais de 99% na turbidez e de mais de 28% na concentração de sólidos totais.

Os dois parâmetros estudados (pressão e temperatura) não apresentaram muitas diferenças durante o processo de acordo com os resultados obtidos.

#### REFERÊNCIAS

- ASOLINI, F.C.; TEDESCO, A. M.; CARPES, S. T.; FERRAZ, C.; ALENCAR, S. M. Atividade antioxidante e antibacteriana dos compostos fenólicos dos extratos de plantas usadas como chás. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n.3, p.209-15, 2006.
- CHANDINI, S. K., RAO, L. J., SUBRAMANIA, R. Membrane Clarification of Black Tea Extracts. **Food Bioprocess Technol**, v.6, p. 1926-1943, 2013.
- CHENG, T. O. All teas are not created equal: the chinese green tea and cardiovascular health. **International Journal of Cardiology**, v.108, n.3, p.301-08, 2006.
- COGGON, P. et al. The biochemistry of tea fermentation: oxidative degallation and epimerization of the tea flavonol gallates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 21, p.727-33, 1973.
- CONSTENLA, D. T.; LOZANO, J. E. Hollow fibre ultrafiltration of apple juice: macroscopic approach. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 30, p. 373-378, 1997.
- CUNNIFF, P. A. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 16th ed. Virginia: AOAC, 1995.

DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre, 2010.

DOMINGUES, R. C. C. **Clarificação de suco de maracujá por microfiltração: Análise experimental e modelagem matemática**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Uberlândia, 2011.

FERREIRA, R. R. **Obtenção de extrato aquoso de erva mate (*Ilex paraguariensis*) clarificado por ultrafiltração**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Curitiba, 2014.

FIRMINO, L.A. **Avaliação da qualidade de diferentes marcas de chá verde (*Camellia sinensis*) comercializadas em Salvador-Bahia**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. Salvador, 2011.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles: (includes unit operations)**. 4th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Professional Technical Reference, p. 1026, 2003.

HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**, 1º edição, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.

HIGDON, J.V.; FREI, B. Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.43, n.1, p.89-143, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. 3 ed. São Paulo: IAL. 1985.

JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of Membrane Science**, v. 111, n. 1, p. 39-48, 1996.

KARORI, S.M. et al. Antioxidant capacity of different types of tea products. **African Journal of Biotechnology**, v.6, p.2287-96, 2007.

KOLTUNIEWICZ, A. Predicting permeate flux in ultrafiltration on the basis of surface renewal concept. **Journal of Membrane Science**, v. 68, p. 107-118, 1992.

KOMES, D., HORZIC, D., BELSCAK, A., GANIC, K. K., & VULIC, I. Green tea preparation and its influence on the content of bioactive compounds. **Food Research International**, v.43, p.167-76, 2010.

KUMAR, A.; THAKUR, B. K.; DE, S. Selective Extraction of (-) Epigallocatechin Gallate from Green Tea Leaves Using Two-Stage Infusion Coupled with Membrane Separation. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 2568 –2577, 2012.

OLIVEIRA, D. S. **Nova metodologia para extração de compostos fenólicos de vinho tinto e avaliação da estabilidade dos extratos obtidos.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2014.

PERVA-UZUNALIC, A., SKERGET, M., KNEZ, Z., WEINREICH, B., OTTO, F., GRUNER, S. Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine. **Food Chemistry** 96, p.597 – 605, 2006.

RAO, L.; HAYAT, K.; LV, Y.; KARANGWA, E.; XIA, S.; JIA, C.; ZHONG, F.; ZHANG, X. Effect of Ultrafiltration and Fining Adsorbents on the clarification of green tea. **Journal of Food Engineering**, v. 102, p. 321-326, 2011.

SOUSA, L. dos S. **Extração e purificação dos compostos fenólicos presentes nas folhas de *Camellia sinensis*.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Uberlândia, 2016.

SWAIN, T.; HILLS, W. The phenolic constituents of *Prunus domestica* L.: the quantitative analysis of phenolic constituent. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 19, n. 1, p. 63-68, 1959.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of umbu (*Spondiastuberosa* Arr. Cam.) juice using polypropylene membrane, **Desalination**, v. 200, n. 1, p. 549-551, 2006a.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Effects of operating conditions and enzyme treatment on fouling and polarized layer formation during umbu (*Spondiastuberosa* Arr. Cam.) juice microfiltration. **Desalination**, v. 200, n. 1, p. 546-548, 2006b.

ULBRICHT, M., ANSORGE, W., DANIELZIK, I., KONIG, M., SCHUSTER, O. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. **Separation and purification Technology**, v.68, p. 335-342, 2009.

YANG, S.C.; WANG, Z. Tea and cancer. **Journal of the National Cancer Institute**, Bethesda, v.85, n.13, p.1038- 1049, 1993.