

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO “CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS”

**CLARIFICAÇÃO DOS SUCOS DE ACEROLA E ABACAXI POR
ULTRAFILTRAÇÃO: Modelagem e Simulação do Fluxo de Permeado e
Determinação dos Mecanismos de *Fouling***

SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS

Profª Drª LEILA PERES

Orientadora

Profª Drª ELISABETE SCOLIN MENDES

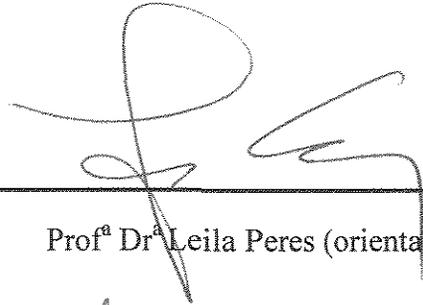
Co-orientadora

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

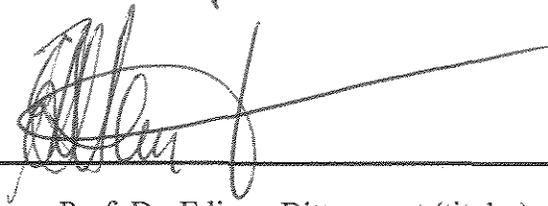
Campinas – São Paulo

Janeiro/2002

Tese de Doutorado defendida por Sueli Teresa Davantel de Barros e aprovada em 28 de janeiro de 2002 pela Banca Examinadora constituída pelos Doutores:



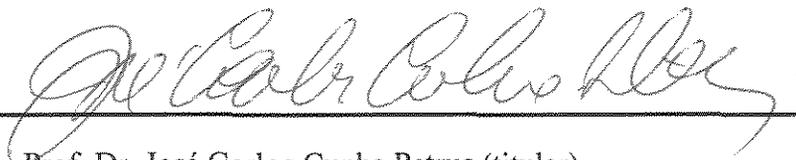
Profª Drª Leila Peres (orientadora)



Prof. Dr. Edison Bittencourt (titular)



Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade (titular)



Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus (titular)

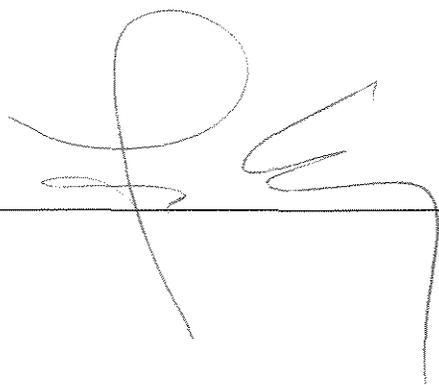


Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig (titular)

00019455

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por Sueli Teresa Davantel de Barros e aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de janeiro de 2002.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long vertical stroke, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr.ª Leila Peres
Orientadora

Dedico

**Às minhas filhas
Thais, Anne e Karla
E ao meu querido
esposo Carlos.**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar registrado os meus agradecimentos à todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial à:

- Departamento de Engenharia Química/UEM e à Universidade Estadual de Maringá por ter me concedido a oportunidade de realizar o doutorado.
- Departamento de Tecnologia de Polímeros da UNICAMP por me acolher.
- Profª Drª Leila Peres, pela orientação, atenção e apoio na execução deste trabalho.
- Profª Drª Elisabete Scolin Mendes pelo incentivo, apoio, sugestões, discussões e principalmente pela força e amizade demonstrados ao longo de todo este trabalho.
- Prof. Dr. Cid Marcos G. Andrade pelas sugestões e pela orientação na modelagem matemática, além da disponibilidade para discussões sobre a tese.
- Prof. Dr. Edson Bittencourt, Prof. Dr José Carlos Cunha Petrus e Prof. Dr. Salvador Massauger Roig pelas críticas e sugestões.
- Pessoal de apoio do DEQ/UEM: Luiza, Lauro, Pedro, Donizete, Milton, Solange e Luís.
- Colegas e amigos do departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.
- Alunos de iniciação científica que colaboraram com o andamento do trabalho, em especial à Vanessa.
- Minha família pela aceitação e paciência durante minhas ausências.
- Meu esposo Carlos pelas sugestões e discussões além do apoio, carinho e companhia.
- Principalmente, a Deus, que me inspirou, me deu fé e coragem para chegar até o fim.

Epígrafe

“Os ideais são como estrelas:

nunca as alcançaremos.

Porém, assim como marinheiros,

em alto mar,

traçaremos nosso caminho

seguindo-as”

(Jean Paul Sartre)

“Deu-lhe sucesso em suas fadigas e multiplicou os frutos de seu trabalho”

(Sabedoria 10, 10)

SUMÁRIO

NOMENCLATURA	xix
RESUMO	xxvii
ABSTRACT	xxix
1 – INTRODUÇÃO	1
1. 1 RELEVÂNCIA DO TRABALHO E OBJETIVOS.....	1
1. 2 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	4
1. 3 PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES.....	5
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2. 1 ACEROLA	7
2. 2 ABACAXI.....	9
2. 3 PROCESSAMENTO DE SUCOS DE FRUTAS	11
2. 4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS – ULTRAFILTRAÇÃO....	18
2. 5 APLICAÇÃO DA ULTRAFILTRAÇÃO NO PROCESSAMENTO DE SUCOS DE FRUTAS.....	27
2. 6 FENÔMENOS QUE LIMITAM O FLUXO DE PERMEADO.....	39
2. 7 MODELOS DE TRANSPORTE PARA OS PROCESSOS QUE UTILIZAM O GRADIENTE DE PRESSÃO COMO FORÇA MOTRIZ.....	44
2. 7. 1 Modelo de Hagen- Poiseuille	45

2. 7. 2 Modelo do filme	46
2. 7. 3. Modelo das resistências	52
2. 7. 4 Modelo da pressão osmótica	61
2. 7. 5 Modelo Matemático Relacionando o Fluxo de Permeado ao Fator de Concentração Volumétrica (F_c)	68
2. 8 EFEITOS DE PARÂMETROS IMPORTANTES SOBRE O DECLÍNIO DE FLUXO EM PROCESSOS DE ULTRAFILTRAÇÃO	69
2. 9 CONCLUSÕES PARCIAIS	74
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
3. 1 MATÉRIA-PRIMA.....	75
3. 2 EQUIPAMENTO DE ULTRAFILTRAÇÃO	76
3. 3 ENSAIOS PRELIMINARES	77
3. 3. 1 Influência da Hidrólise Enzimática na Viscosidade do Suco	77
3. 3. 2 Influência do Tratamento Enzimático no Processo de Ultrafiltração.....	79
3. 3. 2. 1 Metodologia para o estabelecimento das melhores condições para a hidrólise enzimática dos sucos	79
3. 3. 2. 2 Ultrafiltração	79
3. 3. 2. 3 Análises	80
3. 3. 3 Distribuição de Tamanhos de Partículas dos Sucos e Diâmetros Médio.....	80
3. 3. 4 Permeabilidade Hidráulica.....	81
3. 4. PRÉ – TRATAMENTOS	81
3. 5 ENSAIOS DE CLARIFICAÇÃO DOS SUCOS DE ACEROLA E ABACAXI ...	81

3. 5. 1	Influência da Pressão Transmembrana e da Temperatura no Fluxo de Permeado – Reciclo Total do Permeado e Retido	82
3. 5. 2	Influência da Velocidade Tangencial de Alimentação	83
3. 5. 3	Influência da Variação de Velocidade Tangencial e Teor de Polpa.....	84
3. 5. 4	Efeito da Concentração.....	84
3. 6	METODOLOGIA ANALÍTICA	85
3. 6. 1	Vitamina C	85
3. 6. 2	Cor e Turbidez.....	86
3. 6. 3	Teor de Polpa	86
3. 6. 4	Sólidos Totais.....	86
3. 6. 5	Sólidos Solúveis	86
3. 6. 5	pH	86
3. 6. 6	Acidez Total Titulável	86
3. 6. 7	Açúcares Redutores	86
3. 6. 8	Análise de Pectina	86
3. 6. 9	Viscosidade	87
3. 6. 10	Massa Específica	87
3. 7	LIMPEZA DAS MEMBRANAS.....	87
3. 8	MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS	88
3. 8. 1	Estudo do Modelo da Resistência	89
3. 8. 2	Análise do Declínio de Fluxo.....	90

3. 8. 2. 1 Lei da filtração para bloqueio completo.....	91
3. 8. 2. 2 Lei da torta de filtração	92
3. 8. 2. 3 Lei de filtração para o bloqueio intermediário	94
3. 8. 2. 4 Lei do bloqueio padrão.....	95
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
4. 1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DOS SÓLIDOS EM SUSPENSÃO DOS SUCOS DE ACEROLA E ABACAXI. DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO.....	97
4. 2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A VISCOSIDADE DOS SUCOS.....	99
4. 3 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO NA ULTRAFILTRAÇÃO	107
4. 3. 1 Efeito do Tratamento Enzimático na Pectina Total dos Sucos	107
4. 3. 2 Efeito do Tratamento Enzimático na Turbidez dos Sucos.....	110
4. 3. 3 Efeito do Tratamento Enzimático na Viscosidade dos Sucos.....	112
4. 3. 4 Influência do Tratamento Enzimático na Ultrafiltração com Membrana de Polissulfona Tipo Fibra Oca.....	115
4. 3. 5 Influência do Tratamento Enzimático sobre a Ultrafiltração com Membrana Tubular Cerâmica	127
4. 4 PERMEABILIDADE HIDRÁULICA.....	131
4. 5 EFEITO DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA, TEMPERATURA, VELOCIDADE TANGENCIAL, VARIAÇÃO, VELOCIDADE E DO TEOR DE POLPA, SOBRE O FLUXO DE PERMEADO	135
4. 5. 1 Efeito da Pressão Transmembrana	135

4. 5. 2 Efeito da Temperatura	147
4. 5. 3 Influência da Velocidade Tangencial	150
4. 5. 4 Efeito da Variação da Velocidade Tangencial e do Teor de Polpa	155
4. 6 ESTUDO DO MODELO DE RESISTÊNCIA PARA ULTRAFILTRAÇÃO DOS SUCOS DE ACEROLA E ABACAXI	161
4. 6. 1 Modelo da Resistência Considerando R_m Constante Durante a UF	161
4. 6. 2 Modelo da Resistência Considerando a Resistência Total da Membrana ..	165
4. 7 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO	169
4. 7. 1 Influência da Pressão e Temperatura sobre o Fluxo Permeado em Processo em Batelada (Reciclo Parcial)	169
4. 7. 2 Utilização dos Modelos das Resistências em Série na Previsão dos Fluxos Permeados dos Processos com Concentração	183
4. 8 ESTUDO DA DINÂMICA DO DECAIMENTO DE FLUXO.....	186
4. 8. 1 Simulação da Dinâmica de Decaimento de Fluxo.....	198
4. 9 ANÁLISE ENERGÉTICA DO PROCESSO	204
5 – CONCLUSÕES.....	209
5. 1 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO	215
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	217
7 – ANEXOS	231
ANEXO A. 1 - Formação de torta	231
ANEXO A. 2 - Lei da filtração para o bloqueio intermediário	233
ANEXO A. 3.-Lei do bloqueio de poros.....	235

NOMENCLATURA

- A área da membrana, m^2
- A' constante do número de Sherwood (Sh), adimensional
- A'' permeabilidade, $kg/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, $m^3/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$
- a área aberta, m^2
- a_0 área inicial da membrana, $\varepsilon_0 A$, Equação (3. 10), m^2
- a_1 coeficiente do virial, Equação (2. 30)
- a_2 coeficiente do virial, Equação (2. 30)
- a_3 coeficiente do virial, Equação (2. 30)
- a_0 constante obtida experimentalmente, Equação (2. 22)
- a_1 constante obtida experimentalmente, Equação (2. 22)
- a_{11} constante obtida experimentalmente, Equação (2. 22)
- a_2 constante obtida experimentalmente, Equação (2. 22)
- a_{12} constante obtida experimentalmente, Equação (2. 22)
- A, B e C constante utilizada na solução das equações diferenciais apresentadas no anexo A
- B constante da Equação (2. 44) que depende do sistema, $kg/(m^2 \cdot h)$
- B' constante na equação (3. 22), s^{-1}
- b índice de *fouling* que depende do sistema, $kg/(m^2 \cdot h)$
- B_m constante adimensional
- c concentração do soluto, % em peso
- C teor de polpa, % em volume
- C_i concentração inicial, % em volume
- C Concentração Mássica, $kg \cdot m^{-3}$, (Equação 2. 8, 2. 26, 2. 30)

C_b	concentração do soluto na alimentação, kg.m^{-3}
C_c	concentração do soluto no retido, kg.m^{-3}
C_m	concentração do soluto na superfície da membrana, kg.m^{-3}
C_p	concentração do soluto no permeado, kg.m^{-3}
D_e	coeficiente de difusão do soluto, m^2/s
\bar{D}_p	diâmetro médio das partículas, m
D_i	diâmetro da partícula de um determinado tamanho, m
d_g	diâmetro do grão do meio poroso, m
d_h	diâmetro hidráulico, m
E	constante da Equação (3. 11), s^{-1}
e	espessura, m
F_c	fator de concentração volumétrica, adimensional
G	$\alpha' k_c / (J_o R_o)$, parâmetro definido no texto, s.m^{-1}
J	fluxo de filtração de volume aparente, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J_o	fluxo permeado inicial, $\text{kg}/(\text{m}^2.\text{h})$, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J_f	fluxo permeado final, $\text{kg}/(\text{m}^2.\text{h})$, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J_v	fluxo permeado através da membrana, $\text{kg}/(\text{m}^2.\text{h})$, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J^*	fluxo crítico que não deve ser excedido se o <i>fouling</i> deve ser evitado, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
j_c	fluxo crítico na lei do bloqueio completo de poros modificada, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
j_i	fluxo crítico na lei do bloqueio de poros intermediário modificado, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
j_s	fluxo crítico na lei da torta de filtração modificada, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J_{lim}	fluxo assintótico para grandes períodos de tempo, $\text{kg}/(\text{m}^2.\text{h})$, $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

J_w	fluxo de permeado da água pura, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
K_b	constante da Equação (2. 43)
K'	constante, adimensional
K''	coeficiente de consistência, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$
$K_{n_i \text{ exp}}$	coeficiente que depende do mecanismo de <i>fouling</i> , obtido a partir dos dados experimentais
$K_{n_i \text{ ajust}}$	coeficiente que depende do mecanismo de <i>fouling</i> , obtido a partir do ajuste dos valores de K_{exp} , em função da temperatura e pressão, Equação (4. 5)
K_s	constante da Equação (3. 26)
K_i	constante da Equação (3. 27)
K_c	constante da Equação (3. 28)
K_s'	parâmetro de Hermia para filtração por bloqueio padrão
k	coeficiente de transferência de massa, m/s
k_c	constante da torta de filtração, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
k_i	definido pela Equação (3. 5), unidades dependem do mecanismo
L	comprimento, m
m	massa da torta por unidade de área, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
M	massa, kg
m_p	massa de permeado recolhido num determinado tempo, kg
m'	constante da Equação (2. 40)
n'	constante da Equação (2. 39)
n	índice de comportamento de escoamento
n_i	índice definido pela Equação (3. 5), unidades dependem do mecanismo de <i>fouling</i>

n_2	constante adimensional
N	índice de fluxo, adimensional
P	pressão, Pa, bar
P_{atm}	pressão atmosférica, Pa, bar
P_e	pressão na entrada da membrana, Pa, bar.
P_s	pressão na saída da membrana, Pa, bar
ΔP	pressão transmembrana ou diferença líquida de pressão através da membrana, Pa, bar
Δp	queda de pressão através da torta e da membrana, Pa, bar
Q	vazão volumétrica, m ³ /s, L/h
r	coeficiente de rejeição, adimensional
R	raio do canal, Equação (2. 4), m
R	resistência hidráulica total por unidade de área, m ⁻¹
R_0	resistência hidráulica total por unidade de área no tempo $t = 0$, m ⁻¹
R'_f	resistência devido ao <i>fouling</i> , (bar.m ² .h)/kg
R'_m	resistência interna total da membrana, (bar.m ² .h)/kg
R_a	resistência devido à adsorção, (bar.m ² .h)/kg
R_b	resistência devido ao bloqueio de poros, (bar.m ² .h)/kg
R_c	resistência da torta, (bar.m ² .h)/kg
Re	número de Reynolds, adimensional
R_f	resistência devido ao <i>fouling</i> na membrana, (bar.m ² .h)/kg, (Pa.m ² .s)/m ³
R_g	resistência devido a camada gel, (bar.m ² .h)/kg, (Pa.m ² .s)/m ³
R_m	resistência intrínseca da membrana limpa, (bar.m ² .h)/kg, (Pa.m ² .s)/m ³

R_p	resistência devido a camada gel/polarizada e limite, (bar.m ² .h)/kg, (Pa.m ² .s)/m ³
R_{pc}	resistência devido a polarização de concentração, (bar.m ² .h)/kg, (Pa.m ² .s)/m ³
$R_{p,re}$	resistência da camada polarizada reversível, (bar.m ² .h)/kg, (Pa.m ² .s)/m ³
$R_{p,ir}$	resistência da camada polarizada irreversível, (bar.m ² .h)/kg, (Pa.m ² .s)/m ³
R_T	resistência total, (bar.m ² .h)/kg, (Pa.m ² .s)/m ³
s	taxa de renovação da superfície
S	área de permeação, m ²
S	taxa de desgaste da torta por unidade de área, Equação (3. 16), kg.m ⁻² .s ⁻¹ , m ³ .m ⁻² .s ⁻¹
Sc	número de Schmidt, adimensional
Sh	número de Sherwood, adimensional
T	temperatura, °C
T_t	Retenção total, adimensional
t	tempo, s
u	velocidade tangencial, m.s ⁻¹ , Equação (2. 26)
v_f	velocidade de fluxo, m.s ⁻¹
v	velocidade tangencial, m.s ⁻¹
\vec{v}	vetor velocidade, m.s ⁻¹
V	volume de filtrado, m ³
X_i	fração de tamanhos das partículas (número de partículas de um determinado diâmetro/ número total de partículas)

Letras Gregas:

α_1	constante do número de Sherwood (Sh), adimensional
α_2	extensão do <i>fouling</i> , adimensional

α'	resistência específica da torta, m.kg^{-1}
α_t	extensão do <i>fouling</i> no tempo t, adimensional
α e β	constantes do apêndice B
α'' , β'' , γ'' e δ''	constantes da equação (4. 5)
β_1	constante do número de Sherwood (Sh), adimensional
Δx	comprimento do canal, m
$\Delta \pi$	Diferença de pressão osmótica, Pa
δ	grau de permeseletividade, adimensional, Equação (2. 32)
δ_c	espessura da camada limite de concentração, m
ε	Porosidade, adimensional
ϕ	índice de resistência, $(\text{m}^2.\text{h})/\text{kg}$
γ	taxa de cisalhamento, s^{-1}
η	viscosidade dinâmica ou aparente do solvente, Pa.s
η_o	viscosidade do fluido suspenso, Pa.s
η_a	viscosidade cinemática da alimentação, Pa.s, Equação (2. 23)
φ	tortuosidade, adimensional
λ	taxa de declínio de fluxo, min^{-1} , s^{-1}
μ	viscosidade dinâmica, fluido newtoniano, Pa.s
μ_w	viscosidade dinâmica da água pura, Pa.s
π	pressão osmótica, Pa, Bar
ρ	massa específica, kg.m^{-3}
ρ_{ret}	massa específica do retido, kg.m^{-3}
σ	área bloqueada por unidade de volume de filtrado, Equação (3. 9), m^{-1}
σ'	coeficiente de reflexão, Equação (2. 19), adimensional

τ	tensão de cisalhamento, Pa
τ_0	tensão de cisalhamento inicial, mPa
ω	fator circulatório, adimensional
ζ	taxa de <i>fouling</i> , adimensional

RESUMO

No processo tradicional de clarificação de sucos, utilizam-se filtros prensa e/ou terra diatomácea em grande quantidade, o que gera um alto custo com energia, mão de obra e um problema ambiental sério, que é a disposição final da terra diatomácea. A ultrafiltração, permite que a clarificação e o refinamento ocorram numa só etapa, reduzindo assim o tempo de processamento, permitindo então economia no processo, além de produzir um suco de qualidade superior. Este trabalho teve por objetivo estudar o processo de clarificação por ultrafiltração dos sucos de acerola e abacaxi.

Realizou-se inicialmente, um estudo da influência do tratamento enzimático sobre a viscosidade dos sucos e produtividade do processo de ultrafiltração, avaliando-se os efeitos do mesmo, sobre o fluxo permeado. Avaliou-se ainda, as condições operacionais e características de separação, utilizando-se membranas de fibra oca de polissulfona e cerâmica tubular, com reciclo total e parcial.

Os resultados obtidos, mostraram que o tratamento enzimático reduz as viscosidades dos sucos, causando um aumento no fluxo permeado, exceto no caso do suco de acerola permeando a membrana de fibra oca de polissulfona. O aumento de velocidade tangencial foi o fator que mais influenciou no aumento de fluxo de permeado. O aumento da temperatura e pressão causou aumento do fluxo permeado quando se operou à velocidade tangencial máxima, com reciclo total de permeado. Na situação de reciclo parcial de permeado, o aumento da temperatura e da pressão causou diversos efeitos sobre o fluxo permeado. A partir das análises físico-químicas dos produtos obtidos, estabeleceram-se as condições de operação que aliaram os maiores fluxos, à melhor qualidade do produto.

Usando-se o modelo das resistências em série para representar o fluxo permeado, foram desenvolvidas relações gerais entre o fluxo permeado, temperatura, velocidade tangencial e concentração. Os modelos modificados representaram adequadamente os fluxos, dentro das faixas de operação avaliadas. Os decaimentos dos fluxos permeados foram determinados (investigados) pelas expressões da teoria clássica da filtração, modificadas para fluxo tangencial e permitiram determinar os mecanismos de *fouling*, envolvidos durante o processo de ultrafiltração.

Palavras chave: Tratamento Enzimático, Clarificação, Ultrafiltração, Sucos de Frutas, Modelagem Matemática.

ABSTRACT

Clarified fruit juices are used in the manufacture of countless food products. The traditional clarification methods involve many batch filtration operations, which are laborious and time consuming, besides the environmental problem associated to the final disposition of the diatomaceous earth. The clarification of juices by ultrafiltration (UF) allows the clarification and refinement of the juice to be accomplished in a unique process, thus reducing the processing time and producing clarified juice of a superior quality. So, the objective of this work was the study of the acerola and pineapple juices clarification by ultrafiltration, using hollow fiber polysulphone and tubular ceramic membranes.

Initially, it was conducted a study in order to know the influence of enzymatic treatment on the juices viscosity and ultrafiltration on process performance (permeate flux and physical-chemical characteristics of the product). The influence of important operational parameters: transmembrane pressure, temperature, tangential velocity and pulp concentration were also evaluated, with total and partial recycle.

The obtained results showed that in general way the enzymatic treatment reduces the juices viscosity, thus increasing the permeate flux, except in the case of the ultrafiltration of acerola juice in hollow fiber polysulphone membrane. The increase of the tangential velocity influenced the permeate flux in all the cases. For the system operation at maximum tangential velocity, in total recycle, an increasing temperature and pressure have caused an increasing permeate flux. When partial recycle was used, the increasing in temperature and pressure caused different effects on the permeate flux. The best operation conditions were obtained taking in account good physical-chemical products properties, combined with the highest obtained permeate flux, at the lower energy consumption.

Using the resistances in series model, it was developed general relationships among the permeate flow, temperature, tangential velocity and pulp concentration. The resulting modified models have represented appropriately the permeate flow, in the range of the operational conditions evaluated. The permeate flux decreasing were evaluated using expressions from the classic filtration theory, modified for tangential flow. This allowed determination of the fouling mechanisms involved in the UF process.

Indexing Terms: Enzymatic treatment, Clarification, Ultrafiltration, Fruits Juices, Modeling.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 RELEVÂNCIA DO TRABALHO E OBJETIVOS

No Brasil, a industrialização de cítricos iniciou-se na década de 60, sendo que em 1963, iniciaram-se as exportações de suco de laranja concentrado e congelado e seus subprodutos. Em 1966 o Brasil atingiu a posição de maior exportador mundial de suco concentrado. No primeiro semestre de 1992 foram exportados cerca de 187 000 t de suco de laranja e 810 t de suco de abacaxi, dados da Associação das Indústrias Processadoras de Frutos Tropicais (ASTN), 1992. Atualmente o Brasil exporta 350 000 t de suco de laranja concentrado além de produzir e exportar suco de abacaxi e maracujá, purê de banana e produtos de acerola (DA MATTA, 1999).

A maior parte da produção de sucos de frutas no Brasil, tem sido feita através de métodos tradicionais de pasteurização, clarificação e concentração por evaporação, associados à adição de conservantes. Os métodos tradicionais envolvem muitas operações em batelada, as quais são laboriosas e consomem muito tempo, além de submeterem o suco a altas temperaturas, o que pode acarretar a perda de algumas substâncias responsáveis pelo aroma e sabor das frutas, pois estes apresentam baixo ponto de ebulição (CABRAL *et al.*, 1998), o que acarreta alterações sensoriais nas características do suco.

O interesse por produtos naturais, provocado principalmente pela modificação no estilo de vida atual, tem causado novas tendências de consumo. Os consumidores hoje procuram por novos produtos a base de sabores autênticos e de fácil acesso. Em função deste novo mercado, os fabricantes de bebidas têm procurado inovar, lançando produtos à base de sucos de frutas naturais, procurando maximizar o valor agregado. Na fabricação destes produtos o suco clarificado tem tido um papel primordial.

No processo tradicional de clarificação de sucos, é necessário inicialmente a utilização de enzimas, para degradar as substâncias responsáveis pela turbidez dos sucos. Na etapa da clarificação propriamente dita, se utilizam filtros prensa e/ou terra diatomácea em grande quantidade, o que gera um alto custo com energia, mão de obra e um problema ambiental sério, que é a disposição final da terra diatomácea.

Pesquisas realizadas desde 1970 têm mostrado que a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF) e a osmose inversa (OI) podem ser usadas com sucesso para substituir algumas dessas operações (CHERYAN, 1986, CHERYAN e ALVAREZ, 1995).

A microfiltração permite a esterilização a frio dos sucos de frutas (CABRAL *et al.*, 1998). A ultrafiltração permite que a clarificação e o refinamento ocorram numa só etapa, eliminando as etapas que requerem o uso de agentes de refinamento, enzimas, centrifugação e filtração com terra diatomácea, reduzindo assim o tempo de processamento de 12 à 36 horas para 2 à 4 horas, permitindo economia no processo, além de produzir um suco de qualidade superior. A qualidade do suco clarificado por UF e concentrado por OI é muito superior ao produzido pelos processos tradicionais além dos custos serem muito inferiores (DA MATTA, 1999).

Inicialmente, a ultrafiltração foi aplicada às indústrias cítricas brasileiras, somente com a finalidade de aumentar a eficiência da coluna de resina (utilizada na eliminação de componentes que conferem gosto amargo ao produto final), FREITAS (1995), uma vez que o suco clarificado não era interessante para o mercado consumidor.

Atualmente, devido às exigências desse mercado, a ultrafiltração está sendo empregada na produção de sucos clarificados de limão, laranja, tangerina, abacaxi, e outras frutas exóticas como a acerola. Os sucos clarificados têm sido utilizados na produção de refrigerantes, água mineral aromatizada, água mineral natural com suco de frutas naturais, chá em combinações com sucos de frutas do limão à laranja, do abacaxi ao pêssego, água mineral gaseificada com o sabor de frutas naturais, bebidas desportivas e isotônicas, bebidas enriquecidas e vitaminadas, cervejas com sucos de frutas, e bebidas à base de álcool (mercado consumidor externo).

Existem estudos sobre outros processamentos tais como: concentração de suco pelo uso de ultrafiltração e osmose inversa (SILVA, 1995, WATANABE *et al.*, 1979, ALVAREZ, 1997, BHATTACHARYA, 1997, MATSUURA, 1973), controle de polifenóis, espiridina e acidez do suco por UF, adsorção e/ou troca iônica (KENNETH, 1991 citado em FREITAS, 1995) e obtenção do “mel de laranja” a partir do permeado do suco, que é posteriormente concentrado até aproximadamente 70 °Brix, em evaporadores.

Na literatura, o número de informações sobre o comportamento de soluções contendo polissacarídeos (amido e pectina), como os sucos de frutas, que são processados por tecnologia de membranas, é bastante reduzido, constituindo-se em vasto campo a ser pesquisado.

O projeto e aplicações bem sucedidas de processos de separação com membranas requerem o desenvolvimento de modelos previsíveis quantitativos, os quais relacionam as propriedades dos materiais ao desempenho e eficiência de separação.

Em RAMOS (1994) argumenta-se que o desempenho real de uma membrana, apenas pode ser obtido através de avaliações industriais em longos períodos e que modelos teóricos seriam de mero interesse científico. Porém, afirma que investigações experimentais são importantes, e que o modelamento teórico do processo é necessário caso se deseje entender e prever, o desempenho das membranas. O ponto mais importante é, com certeza, capacidade de projetar e otimizar sistemas onde o equipamento de UF seja uma parte essencial. Na tentativa de se alcançar tal ponto, necessita-se dos modelos teóricos para se explicar o comportamento das membranas de UF. Neste sentido os objetivos deste trabalho foram:

1º) Avaliar a influência da viscosidade e tratamento enzimático, no fluxo de permeado, pela adição de enzimas ao suco a ser ultrafiltrado.

2º) Realizar o estudo dos efeitos da concentração de alimentação, pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial do fluxo principal, no comportamento do fluxo permeado de sucos de frutas, submetidos ao processo de clarificação por ultrafiltração.

3º) Desenvolver um modelo que descreva a influência sobre o fluxo de permeado, de parâmetros importantes tais como: as condições operacionais e características de separação das membranas (natureza química, porosidade), utilizando para isso duas membranas, uma cerâmica tubular e uma polimérica de fibra oca e dois sucos de constituições diferentes, acerola e abacaxi.

Optou-se pelos sucos de acerola e abacaxi por serem amplamente produzidos na região de Maringá, Estado do Paraná, além de apresentarem algumas características diferentes importantes, que interferem no processo de ultrafiltração. O suco de acerola é rico em vitamina C (cerca de 1700mg/100g), tem baixo teor de açúcares (aproximadamente 7 °Brix), muita pectina e pouca fibra, enquanto o suco de abacaxi tem pequena quantidade de vitamina C (cerca de 20mg/100g), alto teor de açúcares (aproximadamente 13 °Brix), pouca pectina, porém grande quantidade de fibras, e ambos apresentam pH muito próximos. As membranas utilizadas foram: cerâmica tubular e polissulfona de fibra oca, de tamanhos de poros equivalentes.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

No capítulo 2, são apresentados alguns aspectos sobre a clarificação convencional de sucos de frutas bem como uma atualização sobre os processos de clarificação com membranas, enfocando os principais problemas relacionados a ultrafiltração e efeitos de parâmetros importantes sobre o declínio de fluxo. São mostrados alguns modelos matemáticos que vêm sendo utilizados em projetos e aplicações industriais.

O capítulo 3 mostra os materiais e métodos utilizados para alcançar os objetivos propostos, baseados na fundamentação teórica e na revisão realizada no capítulo 2. São apresentados os desenvolvimentos dos modelos, utilizados na previsão dos fluxos de permeados estabelecidos e na previsão da dinâmica de decaimento de fluxo.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e simultaneamente se faz uma ampla discussão dos mesmos. Quanto a influência do tratamento enzimático sobre a ultrafiltração, verificou-se ser este importante no processamento dos sucos. São avaliados e comparados os efeitos da temperatura, pressão, velocidade e teor de polpa no processamento dos sucos em cada membrana, enfocando as principais diferenças quanto ao material da membrana, características dos sucos e regime de escoamento em cada uma delas. Com os resultados obtidos, elaborou-se um modelo matemático representativo dos fenômenos, capaz de prever os fluxos de permeado em função daqueles parâmetros, em regime permanente. A dinâmica de decaimento de fluxo e as influências das características dos sucos e das membranas, foram investigadas em processos com concentração, o que permite que uma previsão de tempo e fluxo de processamento para posterior utilização na elaboração de projetos de plantas de processamento de sucos. Fez-se ainda, uma análise energética do processo, com o propósito de se comparar o consumo de energia nas diferentes condições operacionais e das diferentes composições das membranas.

Os comentários e conclusões finais, bem como as sugestões para futuros trabalhos são apresentadas no capítulo 5.

1.3 PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES

- Estudo da influência do tratamento enzimático nos processos de clarificação por ultrafiltração dos sucos de acerola e abacaxi nas membranas de polissulfona tipo fibra oca e na membrana cerâmica tubular.
- Apresentação e estudo dos principais parâmetros que interferem nos processos de ultrafiltração de sucos de frutas.
- Avaliação e comparação dos efeitos do tipo de material que compõe as membranas, e do suco.
- Apresentação e discussão de um modelo de previsão do fluxo de permeado em regime permanente em função da temperatura, pressão, velocidade tangencial e teor de polpa, para o processamento por ultrafiltração dos sucos de acerola e abacaxi.
- Estudo da dinâmica de decaimento de fluxo, em processos de concentração.
- Simulação de processos de clarificação por ultrafiltração dos sucos de acerola e abacaxi, tratados enzimaticamente.
- Avaliação preliminar dos custos energéticos no processamento dos sucos de abacaxi e acerola em planta piloto, com membrana cerâmica tubular e de polissulfona de fibra oca, para futura instalação em propriedades rurais.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ACEROLA

A acerola (*Malpighia emarginata* DC, *Malpighia glabra* L, *Malpighia puniceifolia* L) ou cereja das Antilhas é uma fruta que tem despertado grande interesse dos produtores e da população em geral devido ao seu altíssimo teor de ácido ascórbico (vitamina C). Esta fruta pode apresentar valores entre 1,8 g a 4,0 g de vitamina C por 100 g de polpa, o que equivale à cerca de 60 vezes o valor dessa vitamina na laranja (FRANÇA e NARAIN, 1998; CLEIN, 1956; ASENJO, 1947). É rica ainda, em caroteno, tiamina, riboflavina, niacina, proteínas, e sais minerais, principalmente ferro, cálcio e fósforo. Tem atividade antioxidante que pode ser em parte devido a seu alto conteúdo de vitamina C.

Segundo NETO e SOARES (1994) citados em FERNANDES (1999), em nível mundial, as variedades de acerola são classificadas em doces e ácidas. Essas variações ficam entre 6,8 a 11,1 °Brix e 1 200 a 3 200 mg/100g de ácido ascórbico.

O cultivo de acerola vem se destacando no Brasil, que tornou-se recentemente um dos maiores produtores mundiais (ASSIS *et al.*, 2000), principalmente devido a adaptação da planta ao clima tropical e sub-tropical.

Hoje, a acerola vem sendo produzida em vários estados brasileiros. O estado do Paraná apresenta a maior área plantada do país (VISENTAINER *et al.*, 1997), com cerca de 1000 hectares em plena produção, seguido pelo Estado de São Paulo com 350 hectares e nos demais estados do Nordeste, o plantio varia de 300 a 600 hectares.

A plantação de acerola na região de Maringá, Estado do Paraná, embora pequena, vem recebendo incentivo de empresários, Universidades, Institutos de Pesquisa (PUPIM, 1991) e como resultado, houve o surgimento de viveiros na região, os quais fornecem mudas para cultivo e conseqüentemente a implantação de pequenas indústrias, que estão processando a acerola na forma de polpa integral, que tem sido utilizada na elaboração de sucos, geléias, balas e sorvetes, dentre outros produtos.

Devido ao alto teor de vitamina C, a acerola vem despertando o interesse de pesquisadores, que há mais de 5 décadas têm se dedicado a estudar suas características e

benefícios conferidos aos seres humanos, quando do seu consumo (ASENJO, 1947, CLEIN, 1956, ASENJO *et al.*, 1957, FITTING, 1958, BROWN, 1996, VISENTAINER *et al.*, 1997, FRANÇA, 1998, SANTOS *et al.*, 1998).

A vitamina C exerce uma função importante no aumento da resistência imunológica, favorecendo atividade antimicrobiana e agindo na reconstituição dos leucócitos em períodos de queda de resistência, sendo considerada fundamental coagente imunofarmacológico, na profilaxia e terapia de indivíduos imunocomprometidos.

MATSUURA (1994) realizou análises físico-químicas em suco de acerola obtido dos pomares da região de Campinas, Estado de São Paulo. Alguns dos resultados são apresentados na Tabela 2. 1.

FERNANDES (1999) caracterizou o suco de acerola obtido da região de Maringá e concluiu que a pectina do mesmo tem grande potencial para a produção de geléias e gomas, devido à sua alta capacidade de formação de gel.

A acerola é uma fruta perecível que requer manuseio delicado resistindo a poucos dias de estocagem e transporte. A única maneira de ser utilizada com eficiência é o seu consumo “in natura” nos locais de produção ou como subprodutos industriais. A preservação do suco de acerola, no Brasil, vem sendo feita por pasteurização, diluição da polpa congelada, associada a conservantes ou por concentração em processos com evaporadores.

Com o objetivo de melhorar a qualidade do produto industrializado, a EMBRAPA, através de seus pesquisadores CABRAL *et al.* (1998) realizaram estudos de esterilização a frio do suco de acerola por microfiltração e obtenção de suco clarificado concentrado, DA MATTA (1999), utilizando membranas de microfiltração seguida de osmose inversa.

Deve-se ressaltar a importância na clarificação do suco de acerola que poderia ser utilizado como um implemento de vitamina C a ser acrescentado a outros sucos ou alimentos, na fabricação de refrigerantes, águas aromatizadas, essências naturais, fabricação de geléias, xaropes, néctares, balas, licores, sorvetes, compotas, conservas, cápsulas de vitamina C, produtos liofilizados, além de outros produtos.

Tabela 2.1 Características Físico-Químicas do Suco Integral de Acerola

Análises	Resultados
pH	3,46
Brix (20 °C)	7,5
Acidez Total Titulável*	0,87
Brix/Acidez	8,6
Açúcares Redutores (%)	3,32
Açúcares Não Redutores (%)	1,16
Açúcares Totais (%)	4,48
Ácido Ascórbico (mg/100g)	1364
Fibras (%)	0,49
Sólidos Totais (%)	9,63
Teor de Polpa (%)	67,5
Densidade	1,06
Gordura (%)	0,11
Pectina (%)	0,59

* equivalente em ácido málico
 Fonte: MATSUURA (1994)

2.2 ABACAXI

Segundo HULME (1971) citado em CARVALHO (1994), o abacaxi, *Ananas comosus* (L.) Merril, é uma fruta abundante nas regiões tropicais e sub-tropicais, de polpa sucosa e ligeiramente ácida, muito apreciada e consumida “in natura” nas regiões produtoras, bem como nos países que a importam, uma vez que é uma fruta que pode ser colhida em diferentes estágios de maturação, permitindo-se assim que chegue em boas condições de conservação ao consumidor. É industrializado principalmente na forma de

compota (abacaxi em calda) podendo ser fatiado ou em pedaços. Outros derivados também são encontrados no mercado tais como geléias e sucos (concentrados e simples).

O abacaxi tem sido consumido em poucos países, entre eles os Estados Unidos, Canadá, França, Reino Unido, Suíça e Brasil, porém existem outros mercados promissores como a Alemanha, Japão e Itália. Na Tabela 2. 2 é apresentada a composição química de algumas variedades de abacaxis.

TABELA 2. 2 Composição química de variedades de abacaxi Pérola e Smooth Cayenne cultivados no Brasil e Flórida (EUA) e Smooth-Cayenne

Composição	Smooth Cayenne		Pérola	
	EUA	Brasil	EUA	Brasil
pH	-	3,70	-	4,15
° Brix	-	18,20	-	16,20
Acidez (mg/100mL)	-	0,47	-	0,35
Açúcares Redutores (Glicose)g/100mL	3,17	5,35	4,33	5,06
Açúcares não Redutores (sacarose)g/100mL	7,51	-	8,27	-
Açúcares Totais, g/100mL	-	16,17	-	15,01
Sólidos Totais, g/100mL	12,93	-	15,60	-
Cinzas, g/100mL	0,38	-	0,49	-

Fonte: HULME (1971) citado em CARVALHO (1994)

O suco de abacaxi tem sido produzido como um sub-produto da industrialização, sendo processado a partir da casca, extremidades, coração e dos frutos rejeitados.

Em relação aos sucos de laranja, maracujá e outros, a produção, consumo e exportação do suco de abacaxi tem sido considerada muito pequena (CARVALHO *et al.*, 1998), porém, existe um potencial muito grande a ser explorado na produção de sucos clarificados para serem usados na formulação de outros produtos, como refrigerantes e sorvetes em geral. Neste sentido, CARVALHO (1994) desenvolveu sua tese de mestrado com o objetivo de obter um suco clarificado a partir dos processos de microfiltração e ultrafiltração. Este suco foi testado para o preparo de refrigerantes e foi realizada sua avaliação sensorial e físico-química.

No Brasil as variedades mais utilizadas na produção de suco de abacaxi são a Smooth Cayenne e Pérola, sendo a primeira a mais utilizada industrialmente devido à acidez acentuada.

2.3 PROCESSAMENTO DE SUCOS DE FRUTAS

A produção e comercialização de diferentes tipos de sucos de frutas, visa atender às necessidades e exigências do mercado consumidor, uma vez que, para cada um deles devem ser mantidos certos padrões. Por exemplo, no suco de laranja, a turbidez é desejável, enquanto que para os de uva e maçã devem ser normalmente límpidos. A turbidez nos sucos é devido à presença de substâncias em suspensão neles contidas, tais como lipídios, amido, celulose, taninos e principalmente pectinas.

Os sucos de frutas contém colóides, que são parte da própria fruta ou podem ser formados através de microrganismos durante o amadurecimento. A quantidade de colóides presentes em sucos de frutas está entre 100-1 000 mg/l. O exame de colóides no suco, após a prensagem, mostra que eles são basicamente polissacarídeos, tais como pectinas e amidos, contendo moléculas em solução verdadeira e partículas em suspensão, variando, principalmente, entre 0,1 e 100 μm (PETRUS, 1997). As partículas entre 0,1 e 2,0 μm são mantidas em suspensão graças a mútua repulsão de suas cargas e pela estabilização coloidal, importante devido à presença dos polissacarídeos, como a pectina, amido e gomas. As partículas maiores decantam após um período de poucas horas.

De maneira geral, a pectina pode ser definida como um polissacarídeo que forma o material estrutural das paredes celulares dos vegetais, juntamente com a celulose e hemicelulose.

Pectinas são polímeros lineares essencialmente compostos de pontes de α -1,4 D – unidades de ácido galacturônico, caracterizadas por metilação (-CH₃ -) de seus grupos carboxílicos (-COOH), (GIORNO *et al.*, 1998). As propriedades espessantes das pectinas foram compreendidas devido à presença de outros açúcares (galactose, arabinose, e rhamnose) como grupos laterais ao longo da cadeia do ácido galacturônico. Por causa destas propriedades, as pectinas são responsáveis pela turvação e alta viscosidade dos sucos de frutas. Foi observado por DRIOLI e CALABRÓ (1994) que soluções com a mesma quantidade de polpa, têm sua viscosidade aumentada com o aumento da concentração de pectinas, enquanto que com a mesma quantidade de pectina, têm a viscosidade inalterada, mesmo se o conteúdo da polpa for aumentado por um fator 6. Este resultado sugere que interações de pectina-açúcares são responsáveis pelas altas viscosidades dos sucos.

A turbidez dos sucos tem diversas origens e mesmo aqueles já clarificados, a desenvolvem durante o período de estocagem. Como a pectina e o amido são os polissacarídeos mais importantes responsáveis pela turbidez, devem ser removidos para assegurar limpidez ao produto, quando esta for desejada.

As proteínas e os polifenóis, na forma isolada ou em associação, também são importantes para a turbidez dos sucos de frutas, na produção de névoa e formação de sedimentos pós-clarificação. Essas proteínas têm pequena massa molecular, variando entre 16 000 e 24 000 Daltons e apresentam alto ponto isoelétrico pH 5,2 – 8,0 (NAGE, 1993 citado em PETRUS, 1997).

Em sucos com teor elevado de compostos fenólicos, pigmentos como as antocianinas tendem a ser removidos quase em sua totalidade, através da co-precipitação com as proteínas e podem ser removidos por filtração. Compostos fenólicos simples como o ácido clorogênico, têm pouca afinidade pelas proteínas. Entretanto, sob ação do calor ou oxigênio, eles podem se polimerizar em taninos que contribuem para a turbidez, isoladamente ou, também, através de complexos estáveis com proteínas.

A necessidade do mercado da obtenção de sucos clarificados, minimizando as perdas de suas características organolépticas e nutricionais levou pesquisadores a estudarem processos de clarificação.

A clarificação se dá através dos seguintes processos:

Processos físicos: decantação, centrifugação e filtração.

Processos bioquímicos: utilização de enzimas como as pectinases, amilases, celulasas e arabanases.

Processos químicos: agentes de refinamento como PVPP (polivinilpolipirrolidona), terra diatomácea e gelatina.

Para se obter melhores resultados, estes processos podem ser utilizados em associação.

Partículas maiores que 100 μm , podem decantar rapidamente e outras, na forma de dispersão coloidal, devem ser removidas por centrifugação ou filtração convencional. Entretanto, é muito difícil ou mesmo impossível remover partículas em dispersão coloidal com dimensões da ordem de 0,01 a 0,1 μm , através destes processos. Normalmente, se utilizam agentes coadjuvantes na filtração, como terra diatomácea e gelatina, após tratamento enzimático (pectinases, amilases e celulasas), para coagulação e decantação de polissacarídeos.

O processo convencional de clarificação de sucos de frutas, além de demorado (12-36 horas) requer coadjuvantes de filtração e diversas etapas que acabam envolvendo muitos equipamentos e muita movimentação do produto, com conseqüente elevação dos custos e possibilidade de perda de qualidade.

Na última década, algumas indústrias implantaram o sistema de ultrafiltração com o objetivo de substituir as etapas de centrifugação, filtração e decantação. Segundo JONSSON (1990) existem muitas plantas instaladas para clarificação de suco de maçã, sucos de uva, pêra, abacaxi e cítricos.

Na indústria cítrica a área de membranas instaladas já passava de 1.400m² (dados dos produtores de cítricos) em 1994 (FREITAS, 1995). O uso de membranas, combinado com coluna de adsorção, no processamento de suco de laranja, pode ser utilizado na obtenção de:

- suco primário concentrado: quando a matéria prima está fora do padrão especificado pela indústria;
- suco secundário concentrado;
- suco clarificado: suco fornecido como matéria-prima na preparação de “drinks” de frutas e refrigerantes.

As vantagens da ultrafiltração quando comparada ao processo convencional de clarificação de suco são: maior rendimento na recuperação de sucos, redução nos custos operacionais, de materiais, diminuição do tempo de processamento e dos resíduos acumulados durante esta etapa (BLANCK e EYKAMP, 1986, citados por FREITAS, 1995).

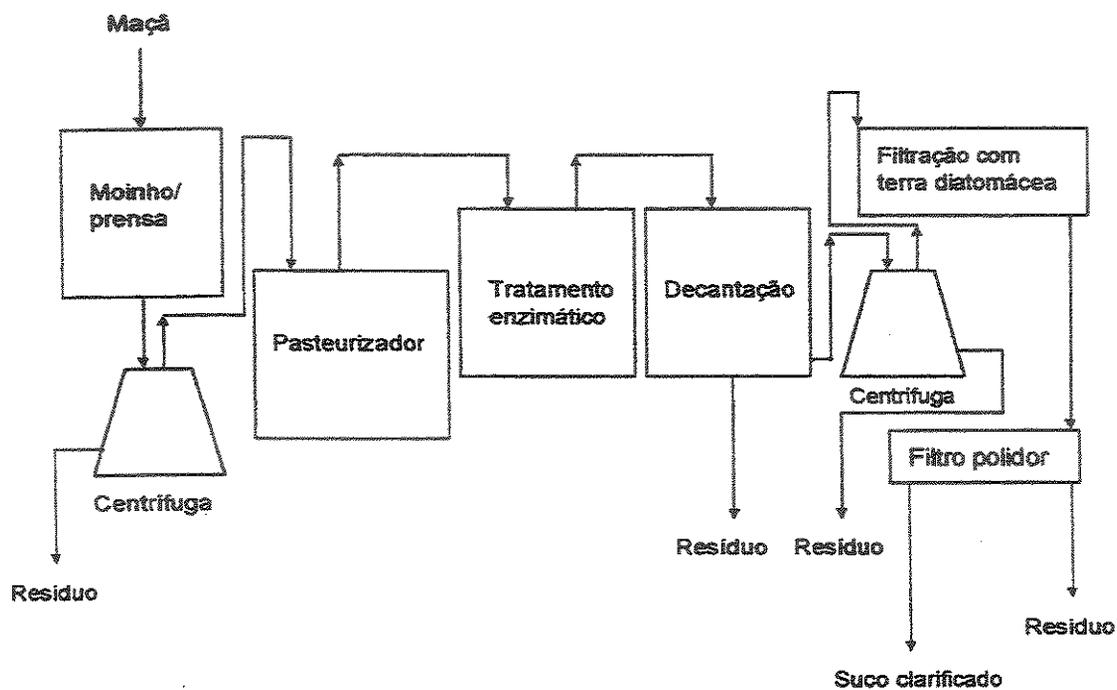
Segundo CHERYAN e ALVAREZ (1995) citados em NOBLE e STERN (1995) a planta de UF de suco de maçã da Cadbury – Schweppes (1995) processando 500 000 litros por dia, economiza U\$ 350 000 por ano, devido à eliminação de mais de 350 000 kg por ano de terra diatomácea, a uma maior redução na mão de obra e a um aumento de 4 % em produtividade.

CHERYAN e ALVAREZ (1995) e KOSEOGLU *et al.* (1990) mostram uma comparação entre os processos tradicional e por ultrafiltração, para clarificação do suco de maçã, Figura 2. 1. Podemos notar que com o uso da ultrafiltração, o processo de clarificação do suco fica, consideravelmente simplificado. Após a extração, o suco é pasteurizado para redução da contagem bacteriana, inativação das enzimas e gelificação da pectina e principalmente do amido. É submetido, em seguida, à ação de enzimas, como pectinase e/ou celulase, durante 1-2 horas a 50-55 °C, e imediatamente ultrafiltrado.

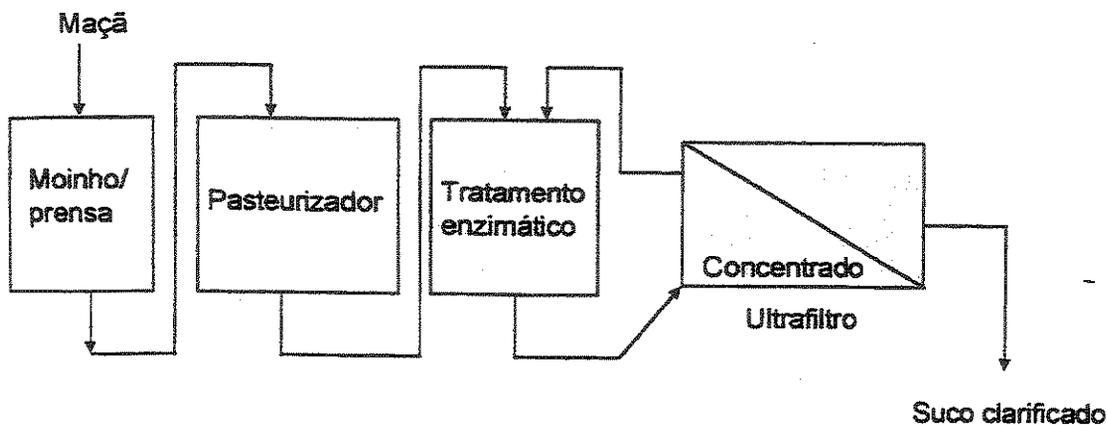
VRIGNAUD (1983) citado em CARVALHO (1994) também comparou o método tradicional, que utilizava enzimas, com a UF, para o suco de maçã. Além da supressão das etapas do tratamento enzimático, resfriamento, floculação, decantação e filtração, o processo de clarificação foi diminuído de 28 à 35 horas para 1 hora e 30 minutos. O rendimento aumentou e melhorou a qualidade do suco, em termos de limpidez e estabilidade, características organolépticas e inexistência de microrganismos esporulados.

VEYRE (1984) comparou as características do suco de maçã clarificado pelo processo tradicional e pelo processo de ultrafiltração Carbosep, Tabela 2. 3. Verificou que o suco ultrafiltrado era mais colorido e estável com o tempo, ao contrário do suco tradicional

que tem tendência ao escurecimento. Os testes de degustação se revelaram mais favoráveis ao suco clarificado por ultrafiltração.



(a)



(b)

FIGURA 2. 1 Processos de clarificação do suco de maçã por (a) processo tradicional e (b) por ultrafiltração. Fonte: PETRUS (1997)

KOSEOGLU *et al.* (1990) cita que a ultrafiltração economiza 50 000 dólares por ano com o auxiliar de filtração, reduz o consumo de enzimas em 50%, aumenta o rendimento de 5-7% e melhora a qualidade do produto final no processamento de suco de maçã.

WILSON E BURNS (1983) compararam o processamento do suco de kiwi usando o tratamento térmico e a ultrafiltração e concluíram que em termos de estabilidade do produto, ambos os métodos produzem o mesmo resultado, que foi considerado bom pelos autores.

TABELA 2. 3 Comparação das características do suco de maçã clarificado pelo processo tradicional e pelo processo de ultrafiltração Carbosep (VEYRE,1984)

Características	Clarificação Tradicional	Clarificação por Ultrafiltração Carbosep
Densidade	1,04437	1,04488
Açúcares Totais(g/l)	98,7	94,3
Frutose(g/l)	67,8	60,0
Glicose(g/l)	15,6	18,7
Sacarose(g/l)	15,3	15,6
Taninos(g/l)	1,21	1,99
Sólidos Totais (%)	11	11,2
Acidez Total(g H ₂ SO ₄ /l)	2,80	2,05
Cor	0,492	0,881
Turbidez	0,057	0,029

YU *et al.* (1986) concentraram o suco de maracujá por ultrafiltração e evaporação. O suco de maracujá foi pré-tratado com pectinase, centrifugado, e pasteurizado. O suco resultante foi processado por UF até 20 °Brix. Os pré-tratamentos causaram aproximadamente 20 % de perdas, porém proporcionaram mais de 50 % de aumento no

fluxo. A UF recuperou muitos constituintes importantes de sabor e aumentou a taxa de evaporação. Resultados da avaliação sensorial indicaram que o sabor do suco reconstituído era inferior ao suco fresco, mas os dois sucos não apresentaram diferenças significativas nos demais aspectos.

GASSAYE *et al.* (1991) apresentam a comparação do processo tradicional e por membrana, da clarificação do suco de abacaxi. Neste estudo ressalta-se a importância do tratamento enzimático para modificar o conteúdo de macromoléculas do suco, constituídas principalmente de pectinas. Constatou-se uma melhora sensível do fluxo de permeado com o suco tratado previamente com enzimas.

Os pré-tratamentos utilizando enzimas conferem um aumento acentuado aos fluxos de permeado obtidos nos processos de clarificação por UF dos sucos de frutas. A diminuição do fluxo se deve ao entupimento da membrana por complexos de altas massas moleculares como as pectinas. As enzimas pectinase, celulase e hemicelulase são muito usadas no processamento de sucos para aumentar o rendimento dos mesmos, degradando polissacarídeos estruturais que interferem na extração, filtração, clarificação e concentração de sucos.

As enzimas são proteínas especializadas na catálise de reações biológicas. Elas estão entre as biomoléculas mais notáveis devido à sua extraordinária especificidade e poder catalítico, que são muito superiores aos dos catalisadores produzidos artificialmente, (LEHNINGER, 1976).

A ação catalítica das enzimas é semelhante à dos catalisadores inorgânicos, uma vez que elas não são consumidas na reação. Contudo, o que distingue uma enzima de um catalisador inorgânico, é a sua capacidade de catalisar uma reação sob condições suaves, como em soluções aquosas à temperatura e pressão normais, com diminuição do risco de desnaturação térmica dos compostos termolábeis, redução das necessidades energéticas e dos efeitos corrosivos.

Segundo ALVAREZ *et al.* (1997) as pectinas dificultam o processo de clarificação, podendo causar uma turbidez secundária em sucos, não devendo estar presente em sucos clarificados.

Para degradar pectinas e polissacarídeos, um tratamento enzimático do suco cru é realizado, normalmente com enzimas tais como pectinases e amilases. Pectinases

hidrolizam pectinas e causam a formação de complexos proteicos que floculam. O suco resultante tem uma quantidade mais baixa de pectinas e também uma viscosidade mais baixa o que é vantajoso para o processo de ultrafiltração.

CHAMCHONG e NOOMHORM (1991) avaliaram o efeito do pH e do tratamento enzimático sobre a microfiltração e ultrafiltração do suco de tangerina e determinaram as melhores condições para o pré-tratamento, além das condições operacionais ideais para a obtenção do permeado mais claro por UF.

Cor e turbidez de processos convencionais de clarificação de suco de maçã, utilizando bentonita-gelatina, foram comparadas ao suco clarificado usando a ultrafiltração com e sem pré-tratamento enzimático pectinolítico por CONSTELA e LOZANO (1995). Os resultados indicaram qualidade favorável ao suco clarificado por UF, considerando-se 30 semanas de estocagem a 37,5°C. No entanto, o pré-tratamento aumentou tanto a cor inicial, como a taxa de escurecimento.

FERNANDES (1999) comparou o produto clarificado do suco de acerola com 2% de polpa, obtido da ultrafiltração com membrana de acetato de celulose em espiral, sem enzimas e com a enzima pectolítica Citrozym Ultra - L e verificou que o tratamento prévio aumentou o fluxo de permeado sem prejuízo da qualidade do produto final, além de facilitar o processo de limpeza da membrana.

DA MATTA *et. al.* (1999) usaram as enzimas Pectinex Ultra SP-L e Citrozym LS, para tratar o suco de acerola, obtendo uma redução na viscosidade aparente de 45 % com a primeira enzima e 31 % com a segunda, para uma concentração de enzima de 0,01 %. Utilizando a enzima Pectinex Ultra SP-L à concentração de 0,01 %, obtiveram um aumento de fluxo médio de permeado de 98 % para membrana de microfiltração, de 35 % para a membrana de ultrafiltração.

2. 4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS - ULTRAFILTRAÇÃO

A filtração é definida como a separação de dois ou mais componentes, de um fluxo de fluido. Em termos usuais convencionais, ela se refere à separação sólido-fluido, onde se

força o fluido a atravessar um material poroso que retém o sólido. O fluido a ser separado pode ser líquido ou gasoso.

A filtração por membranas estende esta aplicação ainda mais, para incluir a separação de solutos dissolvidos em correntes fluidas.

A membrana, atua como uma barreira seletiva. Permite a passagem de certos componentes, e retém outros, de uma mistura. Como consequência, tanto a fase que permeia, como a fase retida, são enriquecidas em um ou mais componentes.

LAKSMINARAYANAI AH (1984), citado por CHERYAN (1986) definiu membrana como uma “fase que age como uma barreira para prevenir o movimento mássico, mas permite restringir e/ou regular a passagem de uma ou mais espécies através dela”. Por esta definição uma membrana pode ser gasosa, líquida ou sólida ou uma combinação delas.

A filtração por membranas pode ocorrer de forma estática “dead-end” ou tangencial, também chamada dinâmica “cross-flow”, Figura 2. 2.

Na filtração convencional “dead-end” o fluido escoava perpendicularmente através da membrana filtrante, fazendo com que os solutos se depositem sobre a superfície (torta), sendo necessário a interrupção do processo para limpeza e substituição da membrana.

Na filtração tangencial “cross-flow” a solução de alimentação flui paralelamente à membrana e o fluxo de permeado, perpendicularmente, o que permite o escoamento de grandes volumes de fluidos, pois este tipo de escoamento, a altas velocidades, tem o efeito de arrastar os sólidos que tendem a se acumular sobre a superfície da membrana. Como ocorre menor acúmulo do material retido sobre a superfície da membrana, a mesma tem menor tendência ao entupimento, e a produção pode ser mantida em níveis acima dos que são possíveis para o mesmo sistema, operando em fluxo estático.

Segundo EYKAMP citado em NOBLE e STERN (1995), a ultrafiltração é convencionalmente em fluxo tangencial, com o fluxo principal paralelo ao meio filtrante.

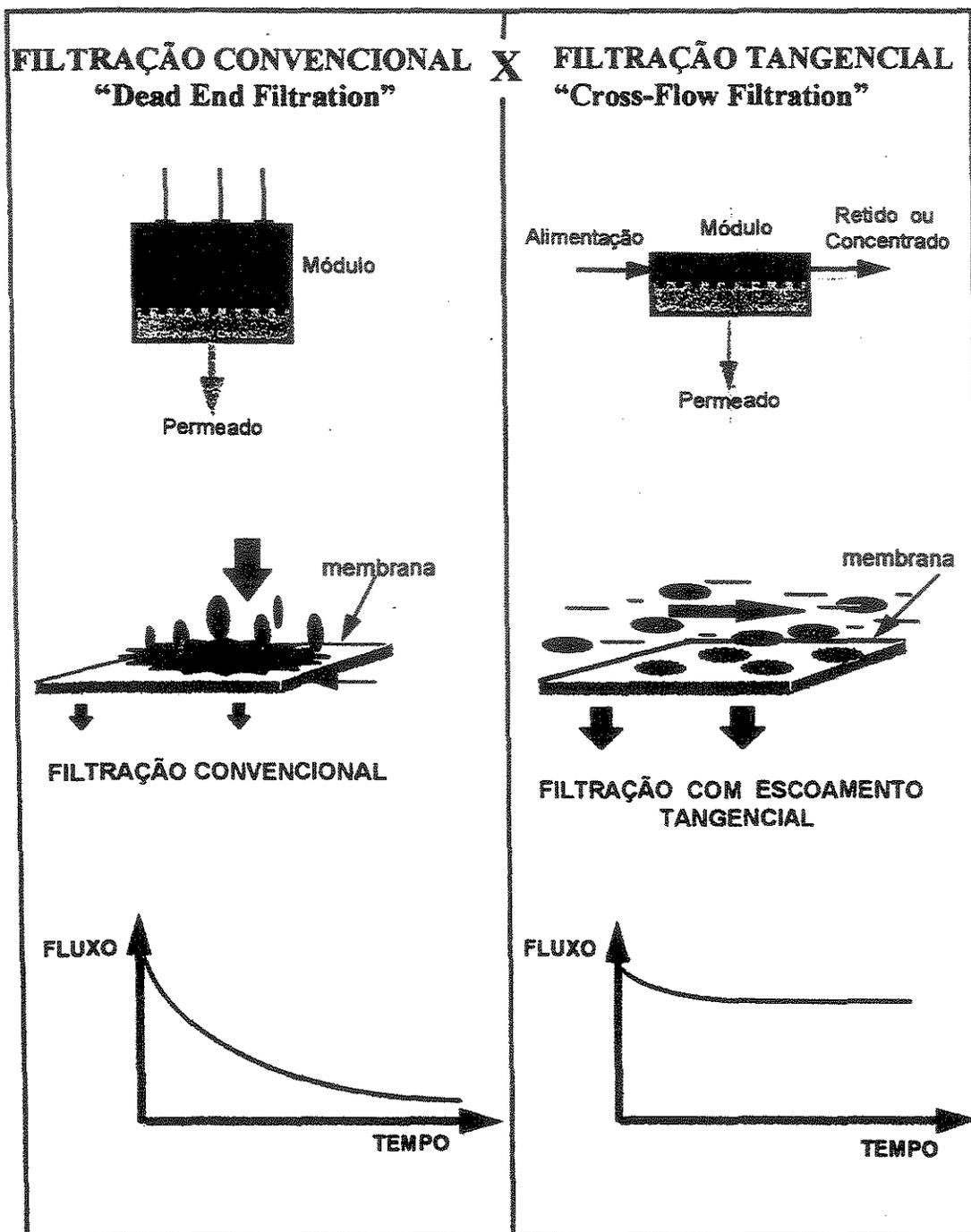


FIGURA 2. 2 Processos de filtração estática “dead-end” e tangencial “cross-flow”. Fonte: HABERT (1997)

Os processos de separação por membranas podem ser classificados quanto ao princípio de operação e fenômenos envolvidos, ou então, como mostrado na Tabela 2. 4, através da força motriz promotora da separação.

TABELA 2. 4 Força motriz responsável pelo processo de separação com membranas

Processos com Membranas	Força Motriz na Separação
Osmose Inversa	Diferença de pressão
Ultrafiltração	Diferença de pressão
Microfiltração	Diferença de pressão
Pervaporação	Diferença de pressão (vácuo)
Diálise	Diferença de Concentração
Eletrodiálise	Diferença de Potencial elétrico

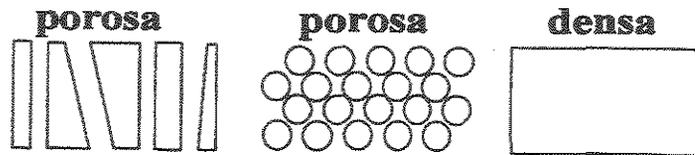
Fonte: Habert (1997)

Pode-se observar que exceto pela eletrodiálise, na qual a força motriz é a diferença de potencial elétrico, nos demais processos a força motriz é o gradiente de potencial químico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria atérmicos, o gradiente de potencial químico é expresso em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial. Nos processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, uma solução de alimentação pressurizada escoia tangencialmente sobre a superfície de uma membrana semi-permeável, onde solvente e solutos menores que o tamanho dos poros da membrana passam através dela como permeado ou filtrado. Os solutos maiores são retidas pela membrana, numa solução denominada retido ou concentrado (PAULSON, 1984).

Em função das aplicações a que se destinam as membranas, apresentam diferentes estruturas. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema, é que vão definir tratar-se de uma membrana porosa ou densa. A Figura 2. 3 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais. Tanto as membranas densas, como as porosas, podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina (espessura em torno de 1µm), mais

fechada (com poros ou não), chamada de “pele”, suportada por uma estrutura porosa. Quando ambas regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta.

Membranas Isotrópicas (simétricas)



Membranas Anisotrópicas (assimétrica)



FIGURA 2. 3 Representação esquemática da seção transversal do diferentes tipos de morfologias de membranas. Fonte: HABERT (1997)

Em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana, pode ocorrer pelo mecanismo convectivo ou difusivo. A morfologia define também os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (Figura 2. 4).

Assim, em processos que utilizam membranas porosas, a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana (exemplo: microfiltração, ultrafiltração e diálise). Além disso, as espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da ultrafiltração e

microfiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo.

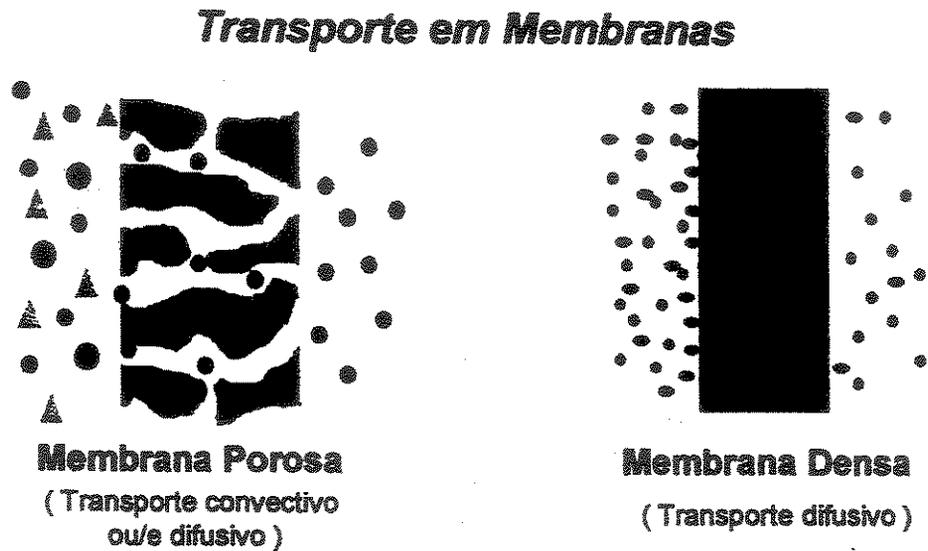


FIGURA 2. 4 Transporte em Membranas Densas e Porosas

O material que se utiliza na fabricação das membranas, aliado a sua morfologia, determinam as propriedades que se deseja que elas encerrem (permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência química).

As membranas podem ser preparadas a partir de materiais poliméricos e não poliméricos.

Poliméricos:

⇒ Acetato de celulose

⇒ Polissulfona (PS)

⇒ Polietersulfona (PES)

⇒ Poliacrilonitrila

⇒ Polietirimida (PEI)

⇒ Policarbonato

⇒ Poli álcool vinílico

⇒ Polidimetil siloxano

⇒ Poliuretana

⇒ Elastômero de copoli
(etileno/propileno/dieno)
(EPDM)

⇒ Copoli (etileno/acetato
de vinila)(EVA)

Não Poliméricos:

⇒ Cerâmicas

⇒ Grafite

⇒ Metais

As membranas de acetato de celulose são classificadas, de acordo com a evolução tecnológica, como de primeira geração. As primeiras foram desenvolvidas por LOEB e SOURIJAN citados por CHERYAN (1986) para a dessalinização da água do mar e apresentam restrições em relação à temperatura ($T < 50^{\circ}\text{C}$) e pH (3 a 8), além da sensibilidade a microorganismos e a agentes sanitizantes.

As membranas classificadas como de segunda geração são as de polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona e poliolefina, e apresentam uma resistência maior à temperatura ($T < 75^{\circ}\text{C}$) e pH (2 a 12); boa resistência a compostos clorados (até 200 ppm) e resistência à compactação mecânica (PAULSON, 1984).

Segundo HABERT (1997) os polímeros são uma classe de materiais extremamente versáteis (plásticos, fibras, elastômeros, ...), obtidos por síntese (polimerização de monômeros) ou por extração de produtos naturais. Os polímeros orgânicos são mais empregados em membranas. Os sistemas poliméricos são formados de macromoléculas (usualmente com Massa Molar acima de 20 000 Daltons) com apreciáveis forças intermoleculares (garantem coesão, facilidade de formar filmes auto suportáveis, e boas propriedades mecânicas). As cadeias macromoleculares são compostas da junção covalente de "n" unidades constitutivas ("meros") que conferem a sua identidade química e sua flexibilidade (capacidade de deformação, elasticidade).

A noção de mobilidade segmental das cadeias é importante de ser ressaltada pois, dependente da flexibilidade da cadeia, e permite interpretar o movimento difusional de outras moléculas pequenas que difundem-se numa membrana polimérica densa. Neste modelo, o meio, matriz polimérica, tem as cadeias entrelaçadas e em permanente agitação, melhor descrita pela mobilidade segmental (como são longas, não se distingue mais localmente a identidade das cadeias individuais, fazendo-se referência à mobilidade de segmentos de cadeia). As moléculas penetrantes, que difundem sob a ação de uma determinada força motriz, se acomodam em vazios (volumes livres), cujo tamanho e frequência de aparecimento depende desta agitação das cadeias.

As membranas de terceira geração são as não poliméricas. As membranas cerâmicas são as mais populares para as aplicações comerciais. Consistem basicamente de óxidos de silício ou de alumínio, zircônio e titânio. Alumina, zirconia e sílica são representantes clássicos desta categoria. Apresentam a vantagem de serem quimicamente

inertes, possuem alta resistência mecânica, suportando altas pressões (20 bar), sem perder as propriedades de permeação. Além disso, toleram todo o intervalo de pH (0 a 14) e temperaturas superiores a 400 °C. Podem ser usadas para altos níveis de concentração, o que não ocorre com as membranas de primeira e segunda geração que não resistem à solicitação mecânica devido à compactação (MAUBOIS, 1980 citado por FREITAS, 1995).

Comercialmente as membranas são fabricadas na forma plana ou cilíndrica. HABERT *et al.* (1997) apresentam as técnicas de fabricação usadas no preparo das mesmas. Estas membranas são usadas em módulos específicos desenvolvidos para contemplar uma melhor eficiência de escoamento da solução de alimentação.

As membranas planas são empregadas em módulos de placa e quadro, e espiral, enquanto as cilíndricas são usadas em módulos tubulares, capilares e fibra oca.

A Tabela 2. 5 (HODEMBERG, 1991 citado em HABERT, 1997) traz uma comparação entre as configurações de membranas de fluxo tangencial.

Os processos com membranas mais comuns são os que utilizam membranas microporosas como a microfiltração e ultrafiltração e membranas densas como a osmose inversa (hiperfiltração). Não são observadas diferenças significativas entre os processos de microfiltração e ultrafiltração, a não ser pelo menor diâmetro dos poros das membranas de ultrafiltração, fator de concentração de macromoléculas, e faixa de pressão transmembrana usada como força motriz.

A diferença entre estes três processos em função do tamanho das partículas e/ou moléculas a serem separadas é mostrada na Figura 2. 5.

A ultrafiltração tem sido utilizada na recuperação de tintas coloidais utilizadas na pintura de veículos, recuperação de proteínas do soro de queijo, produção de queijo, recuperação da goma na indústria têxtil, concentração de gelatina, recuperação de óleos e substituindo a microfiltração, na clarificação de sucos de frutas.

TABELA 2. 5 Comparação entre configurações de membranas

Característica	Espiral (a)	Espiral (b)	Fibra oca	Tubular	Quadro e placas
Custo	Baixo	Baixo Médio	Baixo	Alto	Alto
Densidade de empacotamento*	Alto	Moderado	UF – alta OR – muito alta	Baixa	Moderado
Capacidade de pressão	Alta	Alto	UF – baixa OR – alta	UF – baixa OR – média	Alta
Membrana (escolha)	Vários	Vários	Poucas	Poucas	Várias
Resistência ao entupimento	Regular	Bom	UF – boa OR – fraca	Muito boa	Regular
Limpeza	Regular	Boa	UF - boa	Boa	Regular

Fonte : HODEMBERG,1991

(a) Membranas Tradicionais

(b) Modificada segundo HODEMBERG,1991.

UF – ultrafiltração

OR – osmose reversa

* relação área da membrana/volume ocupado

Tamanho	Peso Molecular	Exemplo	Processo com Membrana (faixa de pressão)
100 μm		Pólen	Microfiltração (0,5 – 2 atm)
10 μm		Amido	
		Células de sangue	
		Bactéria típica	
1 μm		Bactéria pequena	
0,1 μm		DNA, vírus	Ultrafiltração (1 – 7 atm)
0,01 μm	100 000	Albumina	
0,001 μm	10 000	Vitamina B ₁₂	
	1000	Glicose	Osmose Inversa (7 –80 atm)
0,0001 μm		Água	
		NaCl	

FIGURA 2. 5: Exemplos de componentes separados por MF, UF e OR. Fonte: CHERYAN (1986)

2.5 APLICAÇÃO DA ULTRAFILTRAÇÃO NO PROCESSAMENTO DE SUCOS DE FRUTAS

As características sensoriais dos sucos de frutas dependem das substâncias que compõem o sabor e o aroma dos mesmos. Estas são substâncias voláteis, termosensíveis e

largamente afetadas pelo processamento térmico. Com relação à qualidade nutricional, dada principalmente pelas vitaminas presentes na fruta, ocorre o mesmo. Nesta área então, o uso da tecnologia de membranas torna-se bastante interessante, pois os processos com membranas ocorrem freqüentemente à temperaturas baixas ou ambientes.

A literatura contém inúmeros artigos e patentes sobre as aplicações das membranas no processamento de sucos de frutas (KOSEOGLU *et al.*, 1990; CROSS, 1989; KIRK *et al.*, 1983; YU *et al.*, 1986; KOSEOGLU *et al.*, 1991; HERNANDEZ *et al.*, 1992; CAPANNELLI *et al.*, 1992; etc.). Na indústria de sucos destaca-se a clarificação do suco de maçã, já em 1977, HEATHERBELL comparou o suco clarificado obtido pelo processo convencional ao suco obtido pela UF. Neste trabalho o suco centrifugado foi ultrafiltrado através de membranas de fibra oca Romicon (XM-50). Essencialmente todo material polissacarídeo, tal como pectina e amido, que são responsáveis pela turbidez e formação de sedimentos, foram seletivamente removidos sem afetar outros constituintes do suco.

KIRK *et al.* (1983) aplicaram o processo de ultrafiltração para clarificar o suco de pêra e obtiveram um suco claro de cor âmbar. Foram utilizadas três membranas de fibra oca, de tamanhos de corte molecular diferentes (50 000, 30 000 e 10 000 Daltons) e concluiu-se que o tamanho médio dos poros das membranas tinha pouca influência sobre a cor do suco permeado e sobre os parâmetros ótimos do processo.

Em 1984, VEYRE utilizou membranas minerais CARBOSEP na clarificação do suco de maçã, sendo suas conclusões já sido apresentadas no item 2. 3.

YU *et al.* (1986) investigaram a distribuição de aromas do suco de maracujá e a habilidade da ultrafiltração na recuperação dos compostos aromáticos do suco. Eles observaram que a retenção de açúcares e ácidos, em geral foi muito baixa mas que as membranas de UF retiveram alguns importantes compostos voláteis e sugeriram a concentração do permeado por outros meios, assim como a mistura do retido ao permeado para obtenção do suco concentrado.

Suco de maçã fresco foi clarificado numa unidade piloto de UF por RAO *et al.* (1987). Foram utilizadas membranas de polissulfona e poliamida em módulos tipo quadro e placas e tambor à vácuo. A manutenção de odores voláteis ativos no permeado da membrana de poliamida, foi maior do que na de polissulfona e maior para o módulo de quadro e placas.

Para produzir sucos clarificados a partir de purê de maçã, THOMAS *et al.* (1987) trataram o mesmo com várias quantidades de enzimas de liquefação comercial (de 0 a 0,066 %) por 2 horas a 50 °C e ultrafiltraram através de membrana de óxido metálico. Todos os tratamentos com enzima reduziram a viscosidade de 70-80 % em 1 hora, e o fluxo em estado estacionário aumentou com a maior concentração de enzimas.

PADILLA e MCLELLAN (1989) avaliaram a qualidade e estabilidade do suco de maçã clarificado usando membranas de fibra oca de 10, 50, 100 e 500 kDalton (massa molecular de corte ou MWCO). Suco ultrafiltrado foi testado quanto à estabilidade inicial, presença de amido, pH, acidez total, sólidos totais, sólidos solúveis, turbidez, caramelização, cor, fenóis totais, e atributos sensoriais. Turbidez, caramelização, fenóis totais e cor sensorial foram diferentes, dependendo do MWCO usado. Amostras foram estocadas a 18 °C e 43 °C por 6 meses e avaliadas mensalmente. A 18 °C não houve mudanças significativas, mas a 43 °C diferenças iniciais devido ao aumento na turbidez, caramelização e cor, tanto quanto o decréscimo na limpidez com o tempo, foram significantes.

CROSS (1989) descreveu o processo *Fresh Note* (patente), que é utilizado na concentração do suco de laranja e fez uma projeção de custos para várias tecnologias de concentração, concluindo que o processo *Fresh Note* é o que obtem a melhor produção por um menor custo.

KOSEOGLU *et al* (1990) além de processar o suco de laranja, também processaram o *grapefruit*, combinando a ultrafiltração com a osmose inversa na concentração do suco.

CHAMCHONG e NOOMHORM (1991) clarificaram o suco de tangerina por microfiltração com fluxo tangencial e por ultrafiltração, usando membranas planas de polissulfona com massa molar média de corte de 25, 50, 100 kDalton (ultrafiltração) e diâmetro médio de poros de 0,1 µm e 0,2 µm (microfiltração). O suco foi pré-tratado com poligalacturonase e ajuste de pH. O suco tratado foi clarificado em uma unidade de laboratório, com área de filtração efetiva de 14 cm². As condições de filtração foram: pressão transmembrana de 93 a 194 kPa, velocidade tangencial de 0,96 a 3,5 m/s e 25 °C. O desempenho da membrana foi avaliada em termos de fluxo volumétrico e claridade (% transmitância) do permeado.

O pré tratamento do suco por poligalacturonase e ajuste de pH=2 com HCl resultou num sobrenadante mais claro do que o obtido só com o tratamento enzimático. O fluxo aumentou com a pressão transmembrana e com a velocidade tangencial. O fluxo a 194 kPa e 3,5 m/s foi de 69 L/(m² .h) A limpidez do permeado foi melhor à pressões transmembranas mais altas e baixas velocidades, devido ao efeito da camada de polarização e ao *fouling* do soluto sobre a superfície da membrana, que agiu como um filtro dinâmico secundário.

ITOUA *et al.* (1991) examinaram as possibilidades de produção, por microfiltração tangencial, do suco de abacaxi clarificado, com fluxos aceitáveis do ponto de vista industrial e ainda no mesmo ano, avaliaram a produção de suco de abacaxi de alta qualidade, claro e estéril, usando membranas orgânicas e minerais. A microfiltração tangencial permitiu eliminar a turbidez do suco num tempo relativamente curto, mantendo a relação °Brix/acidez característica desta fruta exótica e assegurando uma boa conservação dos compostos globais do abacaxi.

Sucos de vegetais também foram produzidos, utilizando a tecnologia de membranas (KOSEOGLU *et al.*, 1991). Os processos de UF e OI foram combinados para processar sucos extraídos de quatro vegetais: aipo, cenouras, pepinos e tomates. O processo separou o suco em três frações: polpa; uma solução sensível ao calor contendo compostos de moléculas pequenas, tais como aromas, ácidos e açúcares; e uma dispersão insensível ao calor contendo a maior parte da cor, proteínas e outras moléculas e micróbios. A fração insensível ao calor era pasteurizada, para inativar enzimas e micróbios, e então recombinadas com as frações contendo sabores e aromas.

HERNADEZ *et al.* (1992) ultrafiltraram o suco de laranja em membranas de fibra oca. Os sólidos suspensos, polpa no suco, foram completamente separados com uma membrana de massa molar média de corte de 50 kDalton. A membrana reteve a maioria da pectina, e a viscosidade do permeado (soro do suco) foi apreciavelmente reduzida. A concentração do permeado por evaporação alcançou mais que 75 °Brix. Nenhuma atividade da pectinesterase foi detectada no permeado. Alguns compostos de aroma, particularmente hidrocarbonetos, permaneceram no retido. Componentes aromáticos oxigenados tais como alcóois, ésteres e aldeídos permaneceram no permeado.

JOHNSON *et al.* (1996) também estudaram a perda de compostos voláteis durante a ultrafiltração do suco de laranja e subsequente evaporação. Concluíram que álcoois e ésteres predominaram no permeado, enquanto terpenos (d-limoneno e valencence) e aldeídos não polares (octanol e decanol) estavam mais presentes no retido do sistema de UF. Uma essência da fase aquosa foi recuperada do permeado, durante a concentração por evaporação. A eficiência de recuperação de compostos individuais foi de 3 a 13 % quando concentrado por evaporação e depois permeado e menor que 5 % quando concentrando todo o suco.

CAPANNELLI *et al.* (1992) obtiveram um suco clarificado de boa qualidade, a partir do suco fresco de laranja e limão, utilizando diferentes tipos e configurações de membranas. A polpa, pectina e óleos essenciais foram quase que totalmente retidos pelas membranas.

Em 1994, CAPANNELLI *et al.* apresentaram os resultados da continuidade do trabalho anterior, utilizando uma planta piloto. Ultrafiltraram-se os sucos de laranja e limão, à concentrações constantes, usando membranas cerâmicas e poliméricas de configuração tubular. As membranas cerâmicas resultaram em fluxos de permeado mais altos, para baixos números de Reynolds, do que as membranas poliméricas, sugerindo assim maior eficiência energética para a aplicação industrial da membrana cerâmica, do que da polimérica.

MANGAS *et al.* (1997) empregaram a técnica da filtração tangencial (micro e ultrafiltração), usando membranas inorgânicas para clarificar o suco de maçã. Mudanças na composição de polifenóis foram monitorados, durante o processo de clarificação, por meio de um HPLC (*High Performance Liquid Chromatographic*).

SULAIMAN *et al.* (1998) descreveram o fluxo de permeado limitante do suco de carambola, durante a clarificação por ultrafiltração. Na configuração de fluxo convencional usando membranas de 25 kDalton de massa molar de corte, à 30 °C, para uma faixa de concentrações variando de 0,46 a 6,5 % em peso.

CABRAL *et al.* (1998) aplicaram a microfiltração para esterilização a frio do suco de acerola, visando manter as características sensoriais e nutricionais do suco. Os experimentos foram realizados em um sistema tubular com membranas de polietersulfona (0,3 µm de diâmetro médio de poro), em diferentes pressões transmembrana, a 30 °C

durante 2 horas. As análises realizadas no suco, antes e após a microfiltração, demonstraram uma queda na viscosidade aparente do suco obtido, em decorrência da ausência de pectina no permeado, e uma pequena diminuição no teor de sólidos solúveis. Variações nos teores de vitamina C de apenas 4 % foram obtidos. A partir de análises microbiológicas pode-se constatar que todos os sucos obtidos (permeados da microfiltração) “podem ser considerados estéreis”.

GOKMEN *et al.* (1998) prepararam membranas através da técnica de inversão de fases, usando um sistema quaternário de PES/PVP/NMP/H₂O em diferentes composições, para clarificar o suco de maçã. O efeito do tratamento de laccase foi investigado. Os produtos resultantes permaneceram estáveis em cor e claridade à 50 °C por 6 semanas. O tratamento de laccase aumentou a porcentagem de remoção de polifenóis do suco de maçã, no entanto o produto foi mais suscetível a alteração de cor e formação de névoas durante a estocagem.

Sucos de maçã despectinizados, usados como controle e tratados com ácido ascórbico, foram ultrafiltrados por FUKUMOTO *et al.* (1998) através de membranas cerâmicas tubulares por MF e UF. Sob condições ótimas (8 m/s, 414 KPa e 50 °C), a membrana de UF resultou em mais alto fluxo de permeado em estado estacionário e menor *fouling* do que as membranas de MF, para ambos os sucos utilizados. As propriedades físicas e sensoriais dos sucos de maçã das membranas de UF e MF foram similares e as variações durante a estocagem comparáveis.

CARVALHO *et al.* (1998) utilizaram suco concentrado de abacaxi reconstituído à 12 °Brix, obtendo sucos clarificados por ultrafiltração e microfiltração com membranas cerâmicas (0,22 µm e 50 kDalton) e de polissulfona (50 kDalton) e avaliaram os efeitos físico-químicos nos mesmos, em relação a um suco controle. Os sucos clarificados foram usados na formulação de refrigerantes. Os melhores índices de recuperação e os maiores fluxos de permeado foram obtidos com a membrana cerâmica de 0,22 µm. A composição dos sucos clarificados obtidos é mostrada na Tabela 2. 6. Os refrigerantes obtidos não apresentaram diferenças significativas entre si.

FERNANDES (1999) realizou um estudo de clarificação por ultrafiltração do suco de acerola da região de Maringá. Obteve resultados satisfatórios em termos de recuperação de vitamina C e açúcares, principalmente quando utilizou um pré tratamento com enzimas.

Algumas características do suco com e sem tratamento enzimático e do suco permeado são mostradas na Tabela 2. 7.

Tabela 2. 6 Composição do suco de abacaxi reconstituído e após ultrafiltração/microfiltração (CARVALHO, 1994)

Parâmetros	Suco Reconstituído	Membrana de Polissulfona 50 kDalton	Membrana Cerâmica 0,2 μ m	Membrana Cerâmica 50 kDalton
pH	3,73	3,73	3,73	3,73
Brix	12,00	10,30	11,30	10,30
Acidez ác cítric (g/100mL)	0,47	0,42	0,44	0,40
Açúcares Red glucose (g/100mL)	3,11	2,82	2,80	2,77
Açúcares não Red Sacarose (g/100mL)	7,99	5,93	7,31	7,05
Açúcares Totais (g/100mL)	10,95	8,75	10,12	9,82
Densidade, 15 °C	1,3498	1,3486	1,3491	1,3484
Índice de Refração a 20°C	1,0456	1,0412	1,0450	1,04
Sólidos Totais (g/100mL)	11,36	11,06	10,83	10,97
Cinzas (g/100mL)	0,28	0,27	0,27	0,26
Cor (440nm)	3,12	0,13	0,15	0,10
Taninos (mg/100mL)	8,60	2,51	6,30	5,16
Turbidez (650nm)	932,50	70,84	133,57	73,90
Pectina (mg/100mL)	0,058	0,004	0,020	0,0051

Tabela 2. 7 Características do suco de acerola integral, do suco tratado com enzimas, submetido ao processo de ultrafiltração. Membrana de acetato de celulose em espiral , 30 kDalton (FERNANDES, 1999)

Análises	Suco Integral	Suco Tratado com enzimas	Permeado do suco tratado (75 PSI 38,5 °C)
pH	3,5	3,5	3,5
Brix	7,5	7,2	4,11
ATT (%)	0,83	0,80	0,80
Brix/ATT	9,03	9,00	5,13
Aç. Red (%)	3,3	4,90	4,01
AA(mg/100mL)	2 024	2 600	1 538
Teor polpa (%)	2,0	2,0	0
Sólidos Totais (%)	8,5	8,5	2,3
Densidade 26 °C (g/ml)	1,1	1,1	1,1
Ac.galact. (mg/100mL)	18,1	74,0	5,01
Turbidez	840	840	199
Absorv (%T)	4,056	4,056	2,836
Viscosidade	1,23	1,21	1,10

VAILLANT *et al* (2001) clarificaram os sucos pré tratados enzimaticamente de seis frutas tropicais, usando uma membrana cerâmica de microfiltração de 0,2 μ m. Verificaram que existe uma relação de redução de volume (VRR) em que os custos de produção são mínimos. Após atingida a VRR ótima, diferente para cada fruta, o retido é totalmente reincorporado à linha de produção de suco com polpa. O suco proveniente da

extração é previamente tratado enzimaticamente, e alimenta o processo de clarificação, o qual atinge um fluxo de permeado constante e a VRR ótima. A concentração da alimentação é sempre mantida constante pela contínua introdução de suco novo e retirada do concentrado. O suco proveniente da corrente de retido é reintroduzido na linha de maceração enzimática, pois apresenta atividade enzimática remanescente, além do que a própria membrana tem atividade enzimática pois retém enzimas. Este processo se implantado, não gera efluentes nem subprodutos e pode ser incorporado aos sistemas convencionais de produção de sucos concentrados com polpa, sendo uma ótima alternativa na produção de suco clarificado, competitivo com os processos convencionais.

No Brasil algumas indústrias de suco de laranja como a Citrovita, Frutesp e Cargil utilizam a ultrafiltração como uma etapa de clarificação do suco secundário, combinada com colunas de adsorção e/ou troca iônica para obter um suco de qualidade superior ao processado tradicionalmente (FREITAS, 1996).

O fator limitante em muitas práticas de UF de soluções macromoleculares é o declínio de fluxo de permeado com o tempo. Essa redução no fluxo ocorre devido a três tipos de fenômenos: i) concentração polarizada; ii) redução na força motriz resultante do aumento da pressão osmótica na superfície da membrana e iii) processo de incrustação *fouling*.

O comportamento do fluxo de permeado, na clarificação do suco de maçã por UF, foi avaliado quanto a influência da concentração do fluxo tangencial, por HEATHERBELL *et al.*(1977). Observou-se que existe uma relação linear entre o fluxo de permeado e o log da concentração do retido, fluxo de permeado e log da concentração de pectina no retido, e fluxo de permeado e viscosidade do retido e também foram avaliadas a composição e qualidade do suco ultrafiltrado.

A influência da pressão transmembrana (ΔP) sobre o fluxo de permeado também foi estudada (RAO *et al.*, 1987) para sucos de maçã despectinizados e pectinizados e observou-se a condição de $\Delta P=145$ kPa como a que oferece ótimo desempenho de UF tanto para um, como para outro caso. A influência dos parâmetros do processo (pressão transmembrana, velocidade tangencial linear e temperatura) no comportamento do fluxo de permeado, para o suco de pêra clarificado por UF, foi estudado (KIRK *et al.*, 1983). Foram avaliadas três membranas de fibra oca de massas molares médias de corte diferentes. O

fluxo de permeado alcançou um máximo na pressão transmembrana média de 157 kPa, com uma velocidade de 0,15 m/s à 50 °C, após este valor de pressão houve um declínio no fluxo de permeado que decresceu linearmente com o logaritmo da concentração.

Estudo semelhante foi realizado para a clarificação de suco de maçã de baixo conteúdo de pectina (ALVAREZ *et al.*, 1996).

No processo de ultrafiltração do suco de maracujá, CHIANG e YU (1987), constataram que os principais componentes responsáveis pelo entupimento da membrana são depósitos sobre a mesma, de pectinas, açúcares, ácidos cítricos, hemicelulose, e celulose. Segundo SNIR *et al.* (1996) a UF de sucos cítricos é complicada pela natureza complexa dos mesmos, os quais incluem pectinas, proteínas e outros constituintes de parede celular, já RIEDL *et al.* (1998) atribuem à interação entre taninos e gelatinas, presentes em alta concentração em soluções, como a chave para a formação da camada de entupimento, na clarificação do suco de maçã.

Com o propósito de investigar a natureza dos depósitos na superfície da membrana que causam o declínio do fluxo durante a UF do suco de maracujá CHIANG e YU (1987) avaliaram através de análises químicas e microscopia eletrônica de varredura, a composição do material que causava o *fouling* em membrana tubular de UF. O material depositado sobre a membrana era composto basicamente de pectinas, açúcares, ácido cítrico, hemicelulose, e celulose. O material obtido da água de enxágue, após a clarificação do suco de maracujá, era concentrado em roto-evaporador e então seco por liofilização. A amostra seca era analisada para carboidratos, pectinas, ácidos orgânicos, hemicelulose e celulose.

DOKO *et al.* (1991) observaram uma dramática queda de fluxo de água, de 313 L/(h.m²) para 91 L/(h.m²), após a UF de suco de abacaxi, a despeito das condições favoráveis de lavagem, pré-tratamento e processos de fracionamento seletivo das amostras. As modificações, principalmente devido ao *fouling*, da integridade de membranas de 10 kDalton de massa molar de corte, relativas a concentração, foram investigadas.

CAPANNELLI *et al.* (1992) estudaram a ultrafiltração dos sucos de laranja e limão, usando três configurações e tipos diferentes de membranas (poliméricas: polissulfona (PSF), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e cerâmica: α -alumina). Um clarificado de boa qualidade foi obtido: a polpa, pectina e óleos essenciais foram completamente retidos.

Os fluxos de permeado foram reativamente baixos quando comparados a outros tipos de sucos de frutas, e para uma ampla faixa de condições de trabalho foram independentes do tipo da membrana e do seu tamanho de corte molecular. Fotos obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram uma camada fibrosa (camada gel polarizada) sobre a membrana, constituindo uma segunda membrana, chamada membrana dinâmica que provavelmente seria responsável pela mudança nas características hidrodinâmicas da membrana e, conseqüentemente, pela queda do fluxo de permeado. Foram feitas análises físico-químicas do permeado e concentrado, a fim de determinarem-se quais os componentes presentes no suco.

Como continuidade do trabalho, os mesmos autores, em 1994, verificaram uma forte dependência do fluxo de permeado, em relação à velocidade tangencial de alimentação, mas quase nenhuma da força motriz, à pressões transmembranas médias, maiores do que 0,2 MPa. Devido às diferentes estruturas superficiais e rugosidades, estes depósitos têm diferentes propriedades para membranas cerâmicas e poliméricas, causando um comportamento de tubo rugoso para as membranas poliméricas e de tubo liso para as membranas cerâmicas. Como consequência, têm-se fluxos de permeados maiores a baixos números de Reynolds em membranas cerâmicas, do que em poliméricas, indicando assim a possibilidade de maior eficiência de energia para aplicações industriais de membranas cerâmicas, do que poliméricas.

CONSTELA e LOZANO (1995) avaliaram o efeito da velocidade tangencial de escoamento e da razão volume/concentração (VCR), sobre a faixa de 0 à 1,6 kgf/cm² de pressão transmembrana. O fluxo de permeado mostrou um comportamento assintótico e independente da pressão, aumentando com a velocidade e o VCR.

FREITAS (1996) desenvolveu um estudo experimental de clarificação, usando suco de laranja comercial pasteurizado, através do processo de ultrafiltração. Foram estudados os efeitos da pressão transmembrana e da temperatura sobre o fluxo de permeado. O valor do fluxo permeado aumentou com o valor de pressão transmembrana até 370 kPa, acima deste valor o fluxo manteve-se constante. Os valores de fluxo de permeado na temperatura de 50 °C, aumentaram de $3,69.10^{-4}$ para $7,84.10^{-4}$ kg/(m².s). Comparou-se ainda o efeito da pressão transmembrana, para a corrente de alimentação cada vez mais concentrada. Observou-se que não é necessário um ajuste desse parâmetro, já que o fluxo de permeado máximo, não se alterou com a concentração do retido.

TODISCO *et al.* (1996) avaliaram teórica e experimentalmente os efeitos do *fouling* sobre o fluxo de permeado na clarificação do suco de laranja por microfiltração. Para minimizar os efeitos do *fouling*, o suco foi microfiltrado numa planta em escala de laboratório variando a velocidade axial e a pressão transmembrana. O decaimento observado foi modelado usando as expressões modificadas das equações de HÉRMIA (1982). O mecanismo foi identificado pela determinação dos parâmetros, de acordo com o procedimento de otimização por regressão não-linear. Os mecanismos dos fluxos variaram de acordo com o número de Reynolds e as pressões transmembranas aplicadas.

JIRARATANANON *et al.* (1996) avaliaram os efeitos de variáveis operacionais sobre o fluxo de permeação e resistências para a ultrafiltração de suco de maracujá. Os experimentos foram feitos em um módulo de laboratório de membranas de polissulfona de fibra oca. Os resultados mostraram que o fluxo aumentou com a temperatura, de 30 para 40 °C e decresceu à 50 °C. Foi também observado que o fluxo aumentou com o aumento das taxas de escoamento e decresceu com o aumento da concentração de alimentação.

JIRARATANANON *et al.* (1997) estudaram a formação de uma membrana dinâmica auto-formada sobre um suporte cerâmico poroso. Suco de abacaxi foi usado com uma concentração de 12 °Brix e foi avaliada a influência da pressão transmembrana e da velocidade tangencial. Os resultados obtidos foram então comparados aos da ultrafiltração nas mesmas condições, com membrana de alumina de 50kDalton. O fluxo de permeado aumentou com a velocidade tangencial e decresceu quando a pressão aplicada foi reduzida. A resistência interna devido ao *fouling* (R_f) foi significativa, afetando os valores de fluxo e rejeição, sendo aproximadamente 70 % da resistência total. Na UF, na qual a membrana com o menor poro foi usada (50 kDalton), R_f foi somente 20 % da total, mas R_p , a resistência da camada polarizada, foi maior que 60 % da resistência total.

GIORNO *et al.* (1998) estudaram a otimização da despectinização e clarificação do suco de maçã em reatores com membranas. O desempenho dos sistemas com membranas foi investigada, em termos de fluxo de permeado e grau de despectinização. Os efeitos de vários parâmetros tais como: pressão transmembrana, velocidade tangencial, mistura alimentada, etc, sobre o *fouling* da membrana foram avaliados. O mecanismo de *fouling* do suco despectinizado foi o de bloqueio de poros e do suco integral, o da torta de filtração. O fluxo permeado aumentou com o acréscimo da percentagem de enzimas, na mistura alimentada.

2. 6 FENÔMENOS QUE LIMITAM O FLUXO DE PERMEADO

O fluxo de permeado é uma variável crítica na determinação da eficiência do processo de ultrafiltração, sendo desejável a máxima taxa de permeação, com o mínimo consumo de energia. Neste sentido, inúmeros pesquisadores têm se dedicado a estudar as influências de variáveis que afetem o fluxo de permeado.

Na ultrafiltração, o declínio do fluxo de permeado em função do tempo de processamento de uma solução multi-componente, quando comparado com água pura, pode estar associado a fenômenos como a camada de polarização de concentração, compactação e/ou incrustação na membrana (*fouling*).

Durante a ultrafiltração, soluto é trazido à superfície da membrana por transporte convectivo, e uma porção do solvente é removida do fluido. Isto resulta numa alta concentração local de soluto na superfície da membrana quando comparada à concentração da corrente principal, sendo que os solutos são parcialmente ou completamente rejeitados pela membrana. Este aumento da concentração de soluto é conhecido, segundo CHERYAN (1986), como “polarização de concentração” e é responsável pelo acentuado desvio no fluxo, quando comparado ao fluxo de água pura.

Analogamente à camada limite de velocidade, haverá uma camada limite de concentração, que separa a região de concentração mais alta, próxima da parede, da concentração mais baixa, uniforme, na corrente principal do líquido. Esta camada limite de concentração será mais fina que a camada limite de velocidade, considerando que a transferência de massa por difusão molecular, é geralmente mais lenta que o processo de transferência de quantidade de movimento. Como resultado do transporte convectivo do soluto para a membrana, o aumento do soluto causa um acentuado gradiente de concentração na camada limite de concentração, o que causa uma transferência de volta do soluto à corrente principal de escoamento, devido aos efeitos de difusão. O estado estacionário pode ocorrer quando ocorre o equilíbrio entre os dois fenômenos.

O escoamento do fluido na corrente principal influencia a transferência de volta do soluto acumulado, à corrente principal, mantendo assim esta camada limite fina. O nível desta polarização de concentração é função direta, das condições hidrodinâmicas de escoamento da solução de alimentação, no interior do módulo contendo a membrana. Para

uma mesma pressão de operação transmembrana (ΔP) quanto maior a velocidade de escoamento tangencial da alimentação menor será a polarização de concentração. Supõe-se que aumentando a pressão transmembrana (ΔP) solutos são conduzidos à superfície da membrana por transporte convectivo e uma porção do solvente é removida do fluido, ocasionando a acomodação ou repulsão de solutos devido às cargas elétricas das moléculas na superfície filtrante, ocorre um fluxo temporário maior, resultando no acúmulo de uma espessa camada de solutos e partículas na superfície da membrana. O aumento da espessura provoca um fluxo de permeado invariante com a ΔP , devido a formação da camada de gel sobre a superfície da membrana, também conhecida como membrana dinâmica ou camada de polarização.

O fenômeno de polarização de concentração se estabelece rapidamente podendo provocar uma queda inicial significativa de fluxo permeado, como indicado na Figura 2. 6

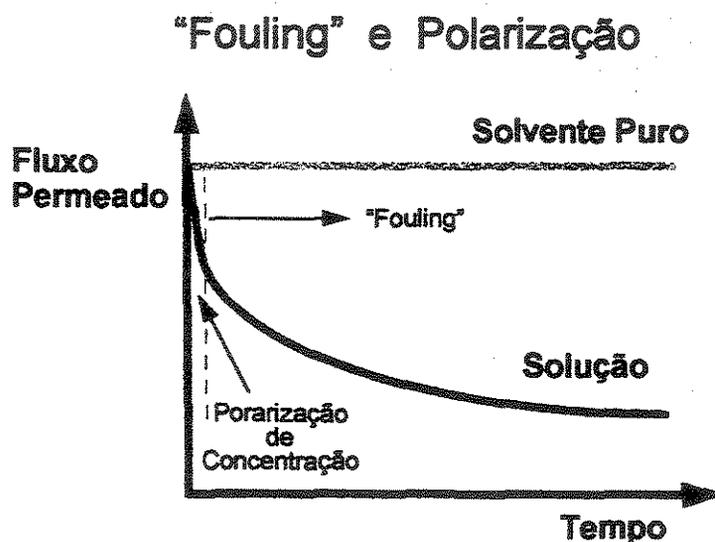


Figura 2. 6 Queda do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas. Fonte: HABERT (1997)

Caso não venham a ocorrer problemas de adsorção do soluto na membrana ou um eventual entupimento de seus poros, a polarização de concentração pode ser considerada como um fenômeno reversível, ou seja, caso o sistema volte a ser alimentado pelo solvente puro o fluxo permeado do solvente é totalmente recuperado. Isso no entanto, não é regra geral. Na realidade pode ocorrer, mas em casos muito especiais que dependem,

fundamentalmente, das características do soluto, da membrana e das condições de operação do sistema.

Na maioria dos casos o que se observa é um decréscimo contínuo do fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos devem estar ocorrendo, além da simples e inevitável polarização de concentração. Dentre eles devem ser destacados os seguintes:

- **Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana ou/e no interior de seus poros.** Interações físico-químicas entre o material acumulado e a membrana e entre as próprias espécies que constituem este material são de tal monta, que os efeitos de transferência de massa pela retrodifusão ou do arraste de partículas, face à hidrodinâmica do escoamento, se tornam desprezíveis.

- **Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão.** Trata-se da ação mecânica de bloqueamento de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo de sua morfologia. Em membranas assimétricas este fenômeno é superficial uma vez que as menores dimensões de poros estão na superfície. Nas membranas simétricas é possível que o bloqueamento ocorra no interior da membrana.

- **Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma espécie de torta.** No caso de soluções de macromoléculas (proteínas, polissacarídeos, etc.) pode-se atingir uma concentração, na interface membrana/solução, suficientemente elevada, de modo a ocorrer a gelificação do soluto nesta região (formação da camada gel). Solutos de baixo peso molecular como sais, por exemplo, podem atingir o limite de solubilidade e precipitarem na superfície da membrana.

A este conjunto de fenômenos, em sua maioria de natureza irreversível, dá-se o nome de *fouling*. Alguns autores incluem a polarização de concentração dentro do *fouling*. Assim, embora de difícil tradução para o português, o *fouling* pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capaz de provocar uma queda no fluxo permeado, quando se trabalha com uma solução ou suspensão. A extensão do fenômeno do *fouling* depende da natureza da solução problema, sua concentração, tipo de membrana e distribuição de tamanho de poros, qualidade da água, características hidrodinâmicas e de superfície da membrana. A ocorrência do *fouling* afeta o desempenho da membrana pela deposição de

uma nova camada sobre a superfície da membrana ou pelo bloqueio parcial ou completo dos poros o que acarreta a mudança efetiva da distribuição do tamanho de poros ou da massa molar média de corte da mesma.

Os vários modos de bloqueios de poros são uma função do tamanho e forma sólido/soluto em relação à distribuição de tamanho de poros da membrana. Segundo GIORNO *et al.* (1998):

O **bloqueio completo de poros**, ocorre quando as partículas são maiores do que o tamanho dos poros da membrana, as partículas que chegam à superfície da membrana bloqueiam obstruindo o poro completamente. O efeito na transferência de massa devido a redução da área da membrana depende da velocidade tangencial, que pode provocar um aumento de fluxo permeado, aumentando-se a pressão transmembrana aplicada.

O **bloqueio parcial dos poros**, ocorre quando partículas sólidas ou macromoléculas que chegam ao poro, o selam. As partículas podem também se agrupar na forma de ponte na entrada do poro obstruindo-o, mas não completamente.

Quando as partículas ou macromoléculas que não entram nos poros formam uma torta na superfície da membrana, ocorre o *fouling* devido à **formação de torta**. A resistência total é composta da resistência da torta e da membrana, suposta constante.

O **bloqueio interno dos poros** ocorre quando as espécies entram nos poros e também são depositadas ou adsorvidas, reduzindo o volume destes. As irregularidades das passagens dos poros causam uma forte fixação das partículas, fechando-os. Neste caso, a resistência da membrana aumenta como consequência da redução do tamanho dos poros. Além disso, se o bloqueio interno dos poros ocorre, o *fouling* se torna independente da velocidade e não se alcança um valor limite para o fluxo, quer dizer que $J_{lim}=0$.

Para processos de engenharia é útil classificar o *fouling* como *fouling* dos poros em profundidade (bloqueio completo ou parcial dos poros), fechamento dos poros e formação de torta. Os modos são ilustrados na Figura 2. 7.

A operação do sistema com velocidades tangenciais elevadas (altos números de Reynolds) e pressão transmembrana não muito elevada, deve minimizar o *fouling*, uma vez que ambas as providências tendem a minimizar os fenômenos acima mencionados. O aumento de velocidade provoca uma diminuição da espessura da camada limite de

polarização, aumentando o fluxo de retrodifusão e, como consequência, diminui a concentração na interface com a membrana. Assim, a membrana ficará menos polarizada. Como os fenômenos de adsorção e de eventual precipitação do soluto sobre a membrana dependem, fundamentalmente, da concentração do soluto na interface membrana/solução, eles serão minimizados. O fato de se trabalhar em pressões não muito elevadas e, portanto, com fluxos permeados menores, pode parecer uma incoerência. No entanto, os resultados, principalmente para longos tempos de operação, podem ser surpreendentemente melhores. Em condições menos polarizadas, o *fouling* é bem menor e o fluxo permeado se estabiliza mais rapidamente e em valores superiores aos dos fluxos “estáveis”, quando se trabalha em condições mais severas de pressão transmembrana. O fluxo inicial no caso de pressões maiores é mais elevado, mas este cai, mais rapidamente com o tempo de operação.

Em UF, o incremento do fluxo de permeado, J_v é linearmente menor do que o incremento na diferença de pressão transmembrana (ΔP). A eficiência de incrementos na diferença de pressão transmembrana declina continuamente e $dJ_v/d(\Delta P)$ vai a zero. Então um fluxo limite J_{lim} , é obtido à diferença de pressão transmembrana finita.

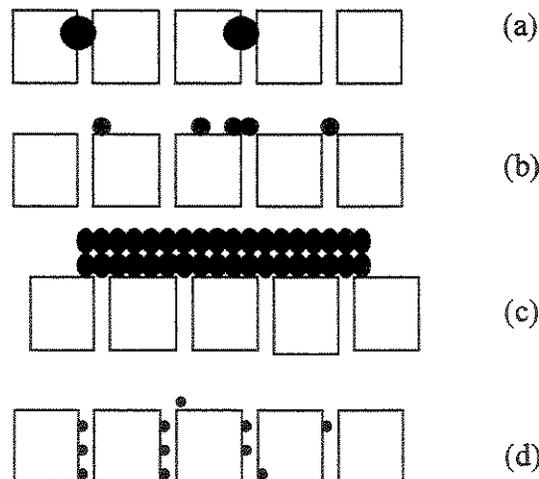


Figura 2. 7 Mecanismos de *fouling* na membrana: (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio parcial de poros; (c) torta de filtração; (d) bloqueio interno de poros. FIELD citado em SCOTT e HUGHES (1996)

2. 7 MODELOS DE TRANSPORTE PARA OS PROCESSOS QUE UTILIZAM O GRADIENTE DE PRESSÃO COMO FORÇA MOTRIZ

O projeto e aplicações bem sucedidas de processos de separação com membranas requerem o desenvolvimento de modelos previsíveis quantitativos, os quais relacionam propriedades dos materiais à performances de separação. Os fatores que controlam a performance dos processos de separação com membranas, cuja força motriz é a diferença de pressão, têm sido extensivamente revisados (BOWEN e JENNER, 1995; FIELD, R. W., citado em SCOTT, K. e HUGHES, R., 1996; BITTER, J. G. A., 1991).

KIMURA (1992) fez uma extensa revisão descrevendo o fenômeno de transporte nos processos com membranas (UF, MF, OR, diálise e pervaporação). Neste trabalho o autor ressalta as duas espécies de fenômenos de transporte em processos com membranas. Fenômenos que ocorrem dentro e fora da membrana, ou seja, aqueles que levam em conta os efeitos da camada limite do lado de fora das membranas e/ou aqueles de polarização de concentração, e aqueles que consideram os efeitos de *fouling* na membrana.

Para se analisar com maior precisão o problema da polarização de concentração, deve-se entender o fenômeno de transporte na interface membrana-soluto. No passado, esforços foram feitos para desenvolver modelos que previssem a polarização de concentração e seus efeitos sobre o fluxo transmembrana. Para fins de modelagem, usualmente um fino canal (placas paralelas) ou membranas tubulares são consideradas como um elemento modelo. Na maioria dos casos, o desenvolvimento do modelo começa com as equações fundamentais de escoamento de fluido e continuidade do soluto, que são dadas por (BIRD *et al.*, 1975):

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \bar{\nabla} \bar{v} \quad (2.1)$$

$$\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = -\nabla P - \mu \nabla^2 \bar{v} \quad (2.2)$$

$$\frac{Dc}{Dt} = D_e \nabla^2 c \quad (2.3)$$

ILIAS e GOVIND (1993) resolveram as equações anteriores usando o método de diferenças finitas, para modelar a polarização de concentração num sistema de UF tubular. O modelo inclui os efeitos da pressão osmótica e rejeição dos solutos na superfície da membrana, queda de pressão axial e resistência da camada gel. Este modelo fornece um entendimento fundamental da dinâmica de vários parâmetros operacionais, sobre a polarização de concentração e fluxo transmembrana.

Alguns modelos matemáticos têm sido propostos para representar o comportamento do fluxo do permeado e do soluto através da membrana. A seguir, serão apresentados alguns dos principais modelos e uma revisão da aplicação ou modificações dos mesmos.

2. 7. 1 Modelo de Hagen- Poiseuille (Freitas, I. C. ,1995)

Assumindo a camada de gel desprezível, escoamento laminar e tamanho uniforme de poros, o fluxo laminar de permeado através desses poros, para um fluido newtoniano em estado estacionário (BIRD *et al.*,1975), é dado pela equação abaixo:

$$J = \frac{\varepsilon R^2 \Delta P}{8\mu \Delta x} \quad (2. 4)$$

onde:

J – fluxo de permeado através da membrana (L/m².h);

R – raio do canal (m);

ΔP – pressão transmembrana (kPa);

μ - viscosidade do fluido permeante (kg/m.s);

Δx – comprimento do canal (m);

ε - porosidade superficial da membrana (adim.).

De acordo com este modelo, o fluxo é diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada e inversamente proporcional à viscosidade do solvente. Então, aumentando-se a diferença de pressão entre os dois lados da membrana e/ou a temperatura

da solução, aumentará o fluxo de permeado, desde que as condições necessárias para manter a mínima polarização de concentração, sejam mantidas. No caso, em que essa camada deva ser considerada, o fluxo torna-se independente da pressão. O fluxo através dos poros em termos da equação de Hagen-Poiseuille, não incorpora nenhuma característica da membrana, a não ser o diâmetro dos poros. A resistência ao fluxo permeado pode ser representada por $R = 8\Delta x / \varepsilon R^2$.

2. 7. 2 Modelo do Filme

Segundo FIELD, R. W, citado em SCOTT. e HUGHES (1996) para as membranas de MF,UF e OI os parâmetros mais importantes são o fluxo através da membrana e termos que caracterizam a rejeição de solutos. Para um soluto particular, pode-se definir um coeficiente de rejeição r

$$r = 1 - C_p / C_C \quad (2. 5)$$

Onde C_p é a concentração do soluto no permeado e C_C é a concentração no retido. O valor de r é influenciado pelo fenômeno da polarização de concentração (materiais em solução, são acumulados na interface membrana/solução, enquanto o permeado passa pela membrana).

Uma membrana pode ser considerada como uma barreira seletiva entre duas fases. A Figura 2. 8 é uma representação esquemática de uma membrana semi-permeável, a qual, sob influência de uma força motriz, permite a passagem do componente A, preferencialmente. Há um fluxo convectivo do componente A, para e através da membrana. O componente B é também transportado através da membrana pelo mesmo fluxo convectivo. No entanto, a concentração do componente B no permeado, é menor do que na alimentação. O componente B se acumula do lado da alimentação (pois a membrana é seletiva, deixando passar mais de um soluto do que do outro) sobre a membrana, e sua concentração atinge um valor maior do que da corrente principal, este gradiente de concentração promove um fluxo “recorrente difusivo” do componente B para a corrente principal de alimentação.

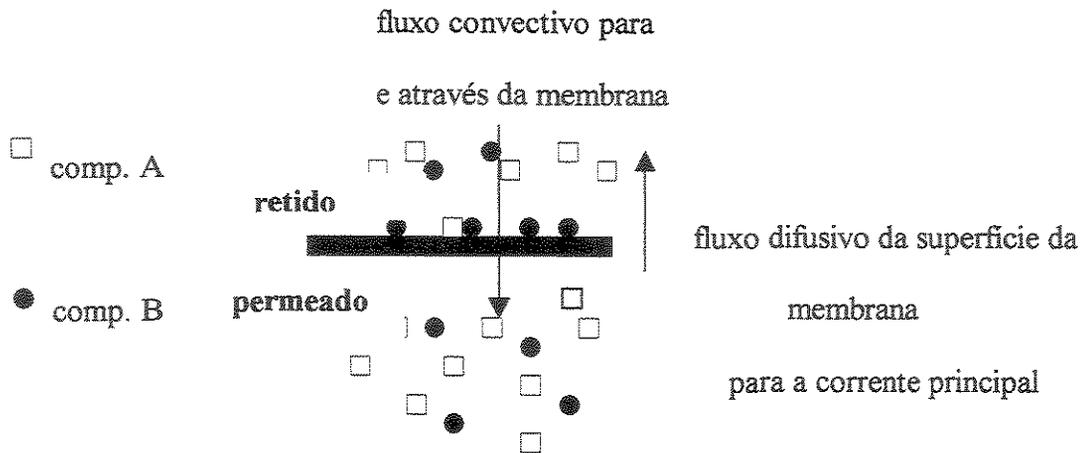


Figura 2. 8 Fluxo convectivo e difusivo perpendicular à superfície da membrana

No estado estacionário., o qual é alcançado após alguns minutos, as equações abaixo representam os fluxos relevantes (fluxo é um vetor com unidades de vazão por unidade de área) :

$$\left(\begin{array}{l} \text{Fluxo Convectivo de A} \\ \text{através da camada limite} \\ \text{de concentração para a} \\ \text{membrana} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Fluxo Convectivo de A} \\ \text{através da Membrana} \end{array} \right) \quad (2.6)$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{Fluxo Convectivo de B} \\ \text{através da camada limite} \\ \text{de concentração para a} \\ \text{membrana} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Fluxo Convectivo através} \\ \text{da membrana +} \\ \text{fluxo difusivo de B} \\ \text{da superfície da membrana} \\ \text{para a corrente (retrodifusão)} \end{array} \right) \quad (2.7)$$

O perfil de concentração resultante é ilustrado na Figura 2. 9 :

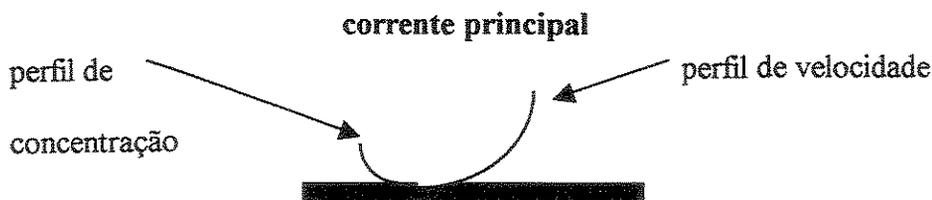


Figura 2. 9 Perfis de velocidade e concentração adjacentes à superfície da membrana

Tomando a concentração num ponto qualquer dentro da camada limite de concentração, como sendo C , assumindo a massa específica como constante e aplicando a equação (2. 7) para o elemento considerado, se obtém:

$$J_v C_p = J_v C - D_e \left(\frac{dC}{dy} \right) \quad (2. 8)$$

onde:

D_e = coeficiente de difusão do soluto

C_p = concentração do soluto no permeado

Integrando de $y = 0$, onde $C = C_m$ (concentração de soluto na superfície da membrana) até $y = \delta_c$ (contorno da camada limite de concentração), onde $C = C_b$ (concentração na alimentação), obtêm-se:

$$J_v = \left(\frac{D_e}{\delta_c} \right) \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (2. 9)$$

D_e/δ_c = coeficiente de transferência de massa, k (medido a fluxo zero)

O coeficiente de transferência de massa é a medida do grau, pelo qual moléculas se difundem através da membrana, do retido ao permeado. É determinado por correlações empíricas e depende em primeiro lugar do tipo de escoamento, se, laminar ou turbulento, em segundo lugar, a polarização de concentração pode conduzir a altos valores de C_m , a que provoca um aumento da viscosidade próximo à superfície da membrana, então, um valor de correção de viscosidade deve ser levado em conta, ao se avaliar o coeficiente de transferência de massa. Em terceiro lugar, a falta de conhecimento das propriedades físicas do soluto, tais como o coeficiente de difusão, mostram que o melhor caminho para se estimar k é através da plotagem de dados experimentais, utilizando a equação (2. 9), obtendo-se k da inclinação de J_v versus $\log C_b$. Considerando C_p desprezível quando a membrana apresentar rejeição muito alta de solutos, obtém-se a seguinte equação:

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_m}{C_b} \right) \quad (2.10)$$

A equação (2. 10) é muito usada em análises de fluxo de ultrafiltração, uma vez que neste processo a rejeição de macromoléculas é muito alta, especialmente quando a camada gel é formada sobre a superfície da membrana.

Segundo CONSTELA e LOZANO (1996) as correlações empíricas baseadas nas analogias de transferência de calor e massa (BIRD *et al.*, 1975) podem ser usadas.

$$Sh = A' Re^{\alpha_1} Sc^{\beta_1} \quad (2. 11)$$

Onde Sh , Re e Sc são os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt, respectivamente, e os parâmetros A' , α_1 e β_1 dependem das condições de fluxo e geometria do sistema. É sabido que sucos de frutas não despectinizados são pseudoplásticos por natureza e seu comportamento reológico pode ser bem descrito pelo modelo da lei da potência:

$$\eta = K^n \gamma^{n-1} \quad (2. 12)$$

onde η é a viscosidade aparente; K^n é o coeficiente de consistência; γ é a taxa de cisalhamento; e n é o índice de comportamento de escoamento. Os números adimensionais da equação (2. 11) devem ser modificados para levarem em conta este comportamento reológico:

$$Sh = \frac{kd_h}{D_e} \quad (2. 13)$$

$$Re = \frac{8d_h v^{2-n} \rho_{ret}}{K^n} \left(\frac{n}{6n+2} \right)^n \quad (2. 14)$$

$$Sc = \frac{d_h^{1-n} v^{n-1} K^n}{8\rho_{ret} D_e} \left(\frac{6n+2}{n} \right)^n \quad (2. 15)$$

onde ρ_{ret} =densidade do retido; v =velocidade do fluido; D_e =coeficiente de difusão do soluto e d_h =diâmetro hidráulico.

Neste modelo, a concentração na camada gel é assumida ser constante e dependente apenas da espécie de soluto e não das condições experimentais, tais como velocidade de alimentação e pressão. Baseia-se na teoria do filme, sendo usada para modelar o fluxo independente da pressão, onde o sistema é controlado pela taxa de transferência de massa.

O modelo de filme trata explicitamente do fenômeno da polarização de concentração. As questões relativas ao *fouling*, no entanto, são consideradas, indiretamente, e se revelam nos valores do fluxo de permeado e do coeficiente de rejeição da membrana, ou seja, na concentração de soluto no permeado.

As propriedades físicas variam com a concentração e estas variações têm sido estudadas por inúmeros pesquisadores, incluindo HOWELL *et al.*(1996). Neste trabalho ele revê a teoria da existência do fluxo e concentração limitante na UF de macromoléculas e estende aos fluidos não-newtonianos que seguem o modelo da lei da Potência. AIMAR e FIELD (1992) apresentaram uma teoria para descrever o fenômeno do fluxo limitante em processos com membranas. O estudo baseado na teoria do filme, mostra que a variação da viscosidade com a concentração, alcança pela própria natureza, o fluxo limitante. Comparando-se a relação com outra previamente utilizada entre fluxo-concentração, obteve-se excelente ajuste. O modelo seguiu a relação log-normal sobre a faixa para a qual foi aplicado, sem necessidade de assumir uma condição hipotética, tal como uma camada gel.

STAROV (1993) desenvolveu um modelo do processo de concentração e purificação, simultâneas, de soluções macromoleculares contendo contaminantes de baixa massa molecular. Este processo ocorre com ajuda da UF. As macromoléculas são retardadas pela membrana, formando uma camada gel, e os contaminantes filtrados através da torta formada. Uma descrição matemática da formação da camada gel e da rejeição dos contaminantes, como função da concentração das macromoléculas e dos contaminantes, é sugerida. Os parâmetros físico-químicos básicos determinaram que todos os fatores do processo, são interações potenciais entre a membrana e os contaminantes por um lado, e do gel e dos contaminantes, por outro.

GADDIS (1992) desenvolveu um modelo onde os efeitos da pressão e tensão superficial e conseqüentemente da velocidade de fluxo tangencial, são considerados sobre o fluxo da UF. A dependência viscosa sobre a concentração e taxa de tensão foi prevista.

Foi mostrado que há uma posição ao longo da membrana, onde uma série de problemas ocorrem a baixos valores de concentração. A solução difusiva aproximada e a conservação da massa impedem o crescimento da concentração na zona difusiva, relacionada à dependência viscosa sobre a concentração, o que fixa um valor de

concentração máxima e mostra que uma região a jusante, tem fluxo reduzido. Embora seja certo que a camada resistiva é altamente concentrada em soluto, o valor relativamente baixo da concentração máxima, é aquele identificado com a suposta condição gel. Isto explica a incongruência entre as concentrações extrapoladas, para a concentração da parede.

A solução prediz a dependência do fluxo de todo o canal, em relação à suposta pressão. Foi mostrado que um conjunto de experimentos ajustaram-se bem aos previstos.

VON MEIEN e NÓBREGA (1994) realizaram um conjunto de experimentos usando membranas de polisulfona planas e fibra oca e soluções aquosas de dextrana. As condições nas quais os experimentos foram realizados, permitiram negligenciar fenômenos de adsorção e *fouling*. Nestas condições, a formação da camada gel não ocorre para o sistema soluto-solvente escolhido, logo o fluxo limite é devido somente à polarização de concentração. Na região de fluxo limitante, conforme a pressão transmembrana aplicada aumenta, observa-se um aumento no coeficiente de rejeição, para todas as condições de operação.

Para se descrever este fenômeno, um modelo matemático foi desenvolvido levando em conta a influência da concentração do soluto sobre o coeficiente de transferência de massa na camada polarizada, perto da membrana. Os resultados obtidos se ajustaram bem aos dados experimentais. Uma análise do modelo mostra que, a variação exponencial da viscosidade da solução com a concentração do soluto, tem um papel importante no comportamento da rejeição observada.

ZYDNEY (1997) desenvolveu um rigoroso modelo matemático do modelo do filme estagnado. A análise demonstra que o logaritmo da força motriz, concentração, é um resultado direto da variável de transformação $\frac{\partial W}{\partial C} = \frac{1}{C - C_p}$, onde se definiu uma nova variável W , que permite avaliar o coeficiente de transferência de massa da solução, no modelo do filme estagnado, do correspondente problema de transporte de massa para o escoamento, sobre o limite não poroso. A aproximação necessária para avaliar k deste modo, é equivalente a assumir que a extensão da polarização de concentração, não é consistente com resultados desenvolvidos previamente para sistemas geométricos e condições limites específicos.

BADER e VEENSTRA (1996) testaram três modelos de polarização de concentração, usando dados de UF apresentados por GEKAS e OLUND. Os dados consistem de testes de 8 membranas de UF, representando diferentes materiais poliméricos e massas moleculares de corte, com soluções a 0,5% em peso de dextrana T 10 à 25°C e pressão transmembrana de 0,5 MPa, sob condições turbulentas. Foram testados os modelos da teoria do filme modificado, o modelo de filme original e o modelo da correlação de Sherwood. A analogia de Chilton-Colburn é o fundamento comum destes modelos.

O modelo da teoria do filme modificada, demonstrou ser capaz de correlacionar e prever melhor, qualitativamente, a rejeição de dados de UF, sob condições de escoamento turbulento, do que o modelo da teoria do filme original e do modelo da correlação de Sherwood.

BHATTACHARYA (1997) obteve relações gerais para o número de Sherwood para OI e UF em fluxo cruzado, incluindo efeitos de sucção para diferentes geometrias de escoamento. A sucção através da membrana porosa apresentou um efeito significativo sobre o coeficiente de transferência de massa.

2. 7. 3. Modelo das Resistências

Na filtração de um solvente puro, através de uma membrana porosa, o fluxo do permeado é proporcional à diferença de pressão aplicada e inversamente proporcional à sua viscosidade. Neste caso, as leis de Darcy, de Hagen-Poiseuille ou de Carman-Kozeny são aplicadas:

$$J_v = \frac{Q}{S} = \frac{B_m \Delta P}{\Delta x \mu} \quad (2. 16)$$

A relação $(B_m/\Delta x \mu)$ pode ser escrita como o inverso da resistência oferecida pela membrana, CHERYAN (1986). Então a equação (2. 16) reduz-se à:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m} \quad (2. 17)$$

Quando filtra-se uma solução multi-componente, a resistência da membrana é uma pequena parte da resistência total. Segundo HABERT (1995) as principais formas de

fouling incluem a adsorção, interações químicas, formação de torta e bloqueio de poros. Para se levarem em conta todos estes efeitos, pode-se representar a equação por:

$$\text{Fluxo} = \frac{\text{Força Motriz}}{\text{Viscosidade} \cdot \text{Resistência Total}} \quad (2.18)$$

No caso da ultrafiltração, ou mesmo da microfiltração, poderia ser expresso por:

$$J_v = \frac{\Delta P - \sigma' \cdot \Delta \pi}{\eta \times R_{Total}} \quad (2.19)$$

onde:

$\Delta \pi$ - pressão osmótica,

$\Delta P - \sigma' \Delta \pi$ é a força motriz que causa o deslocamento do fluido (KEDEM e KATCHALSKY, 1974),

σ' é o coeficiente de reflexão, indica o grau de permeseletividade da membrana. Quando $\sigma = 1$ o soluto é totalmente retido e quando $\sigma' = 0$ ele é totalmente permeado.

$R_{total} = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc}$, sendo:

R_m , a resistência intrínseca da membrana;

R_a , a resistência devido à adsorção;

R_b , a resistência devido ao bloqueio de poros;

R_g , a resistência devido à camada gel e

R_{pc} , a resistência devido ao fenômeno de polarização de concentração.

As resistências acima ainda podem ser agrupadas em três:

R_m , resistência da membrana;

$R_f = R_a + R_b$, resistência devido ao *fouling*;

$R_p = R_{pc} + R_g$, resistência devido a camada gel/polarizada e camada limite.

A resistência total ao escoamento do permeado será dada pela soma da resistência intrínseca da membrana ($R'_m = R_m + R_f$), e da resistência devido ao fenômeno da polarização de concentração (R_p), e a equação de fluxo pode ser escrita:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R'_m + R_p} \quad (2.20)$$

Esta equação torna possível mostrar os diferentes parâmetros que influenciam a performance da filtração. A resistência hidráulica (R'_m) é característica da membrana a ser estudada e corresponde à resistência intrínseca da membrana. Segundo ILIAS e GOVIND (1993) resultados numéricos, obtidos a partir de sua modelagem matemática, foram comparados com dados experimentais previamente publicados e mostraram que um modelo da polarização de concentração baseado na permeabilidade constante da membrana (usualmente obtida do fluxo da água pura), grosseiramente superestima o comportamento do fluxo. Se o efeito da camada gel é incluído, o modelo pode prever o fluxo de permeado real muito bem. Portanto, segundo os autores, ao se modelar a ultrafiltração deve-se tomar cuidado em usar a apropriada permeabilidade da membrana. A comumente usada permeabilidade intrínseca da membrana, que é geralmente constante, pode não descrever corretamente o comportamento do fluxo em UF. A natureza do fluxo, interações soluto-superfície, e formação da camada gel controlam a permeabilidade efetiva, que varia axialmente ao longo do comprimento da membrana.

Quando uma membrana polimérica é posta sob pressão, as cadeias poliméricas são reorganizados e a estrutura é mudada, resultando numa porosidade menor, o que aumenta a resistência da membrana e eventualmente diminui o fluxo. PERSSON *et al.* (1995) determinaram a influência da pressão sobre a permeabilidade da água, para algumas membranas de UF, úmidas e secas. As membranas foram comprimidas mecanicamente de 0 a 0,6 MPa hidrostáticamente, e os fluxos de água comparados. A valores de pressão correspondentes, o tratamento mecânico diminuiu o fluxo de permeado, muito mais que a compressão hidrostática. As membranas de acetato de celulose, exibiram comportamento mais elástico do que viscoso, as membranas de polissulfona, o contrário. O fluxo nunca era restaurado após a compactação, e a redução do fluxo, aumentou com o aumento da pressão de compressão.

AIMAR *et al.* (1986) estudando a adsorção de albumina de soro bovino, para pH 2,0 à 4,7 e 7,2, e uma faixa de concentração de 0,1 a 50 g/L, sem pressão aplicada, obtiveram relações da resistência hidráulica da membrana, medindo-se o fluxo de água à 2.10^5 Pa por duas horas, antes da adsorção e após limpeza com água destilada por 15

minutos, como uma função do tempo de contato e concentração de proteínas, por analogia com as leis de adsorção.

A resistência devido ao *fouling* ou colmatagem (R_f) resulta em resistência suplementar à filtração e pode ter muitas causas diferentes. Em função das forças interfaciais de naturezas diversas (forças eletrostáticas, de Van der Waals, de solvatação) e das condições de operação, incluindo aí o pH do meio que altera a força iônica e as interações entre macromoléculas, podem ocorrer condições favoráveis à formação de uma camada de gel, que irá oferecer uma resistência adicional à da polarização de concentração, representada por R_g . Por outro lado, dependendo do tamanho das espécies presentes e da morfologia da membrana é possível que ocorra o entupimento de alguns de seus poros, alterando a resistência da membrana. Este aumento de resistência é denotado por R_b . Finalmente em função das propriedades físico-químicas da membrana e dos solutos pode ocorrer um processo de adsorção na superfície da membrana e na parede de seus poros. A consequência novamente, é um aumento na resistência da membrana. Esta resistência adicional é representada por R_a e, no caso particular de proteínas, pode assumir valores bastante altos. A resistência devido à torta que se forma sobre a superfície da membrana (R_{pc}) é uma função da concentração e composição da matéria suspensa, tanto quanto das condições hidráulicas aplicadas.

Tipicamente, o fluxo inicialmente aumenta linearmente com a pressão e então se torna independente da mesma. Este efeito é comumente atribuído ao acúmulo das proteínas rejeitadas na superfície da membrana – “polarização de concentração”. Portanto, a maior resistência ao fluxo permeado na região independente da pressão é a permeabilidade da camada de polarização/gel, R_p .

R_p será proporcional à quantidade de resistência hidráulica específica da camada depositada. Sendo a camada depositada compressível, R_p é uma função da pressão, de modo que $R_p = \phi \Delta P$ e a equação (2. 20) pode ser escrita como:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R'_m + \phi \Delta P} \quad (2. 21)$$

onde ϕ é uma constante para cada combinação particular membrana/soluto.

O modelo dado pela equação (2. 21), conceitualmente, ajusta dados da relação fluxo e pressão. Quando a pressão aplicada ΔP é baixa, o fluxo de permeado J_v é controlado pela resistência intrínseca (R'_m), e em valores altos de ΔP ($R'_m \ll R_f$), o fluxo se tornará independente da pressão e se aproximará do limite de $1/\phi$. O ϕ então se tornará função da concentração e da velocidade de alimentação, o que afetará as características de transferência de massa no sistema. CHIANG e CHERYAN (1986) verificaram esta dependência ultrafiltrando leite desnatado, com membranas de fibra oca. Verificaram que a temperatura exercia pouco efeito sobre o fluxo e portanto a excluíram como parâmetro na modelagem do problema, e de acordo com os mesmos, a equação (2. 21) se torna:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R'_m + (a_0 + a_1V + a_2C + a_{11}V^2 + a_{12}VC)\Delta P} \quad (2. 22)$$

os parâmetros R'_m , a_1 , a_2 , a_{11} , a_{12} foram obtidos experimentalmente, V é a velocidade linear, C é a concentração de proteínas e ΔP a pressão transmembrana. Os resultados se ajustaram muito bem ao modelo e mostraram que esforços para maximizar o fluxo deveriam se concentrar na redução da resistência da camada de polarização/gel.

MASCIOLA *et al.* (2001) usando a aproximação da resistência em série para modelar o fluxo de permeado, desenvolveram uma relação geral entre o fluxo de permeado, pressão transmembrana, velocidade tangencial e viscosidade cinemática para ultrafiltração tubular de emulsão sintética de água-óleo. A resistência ao *fouling* foi 63 % da resistência intrínseca total, no entanto a polarização de concentração foi o fator predominante no controle da resistência. Uma forma implícita do índice de resistência ϕ , foi postulado baseado nas interações observadas entre ϕ , velocidade tangencial (v) e viscosidade cinemática da alimentação (η_a), e o modelo das resistências em série foi modificado para também descrever as interações entre o fluxo permeado e as condições operacionais.

$$J_v = \frac{\Delta P}{R'_m + (-1,4 + 0,92v - 0,15v^2 + 4,9\eta_a - 3,1v\eta_a + 0,48v^2\eta_a)\Delta P} \quad (2. 23)$$

CHERYAN (1986) apresentou uma modificação simples do modelo das resistências que leva em conta a situação em que a relação entre o fluxo (J_v) e a diferença de pressão (ΔP) não é linear, neste caso a equação (2. 20) foi modificada, para obter-se a

linearização da curva, o modelo da resistência foi ajustado inserindo um índice n_2 . A equação (2. 24) passa a representar este modelo, que não explica o desvio da linearidade. É utilizado para determinações das constantes experimentais. Neste modelo R'_f representa o *fouling* devido inclusive à polarização de concentração.

$$J_V = \left(\frac{1}{R_m + R'_f} \right) \Delta P^{n_2} = A'' \Delta P^{n_2} \quad (2. 24)$$

FREITAS *et al.* (1995) usando a equação da resistência modificada dada por CHERYAN (1986), equação (2. 24), determinaram o valor de R_m e de R'_f e n_2 para o processo de clarificação por UF do suco de laranja.

BENNASAR e LA FUENTE (1987) usando uma membrana de grãos de alumina, que correspondia exatamente ao modelo usado por Carman-Kozeny (1938) para descrever a teoria clássica de filtração expressaram a resistência ao *fouling* na membrana em função das características de seus meios porosos, das condições de operação e das propriedades das substâncias. Utilizaram a equação de Poiseuille e a expressaram na forma do fluxo de permeado (equação 2. 19) em função dos parâmetros: da membrana, do depósito, da solução e de operação, onde:

ΔP é a força motriz = diferença de pressão,

R_T é a resistência total = soma das resistências,

e η a viscosidade aparente, $\sigma' = 1,0$.

Resistências:

-Resistências da membrana (R_m)

$$R_m = r_m e_m = \frac{\omega_m \psi_m^2 (1 - \varepsilon_m)^2}{\varepsilon_m^3 d_{g(m)}^2} e_m \quad (2. 25)$$

-Resistência do *fouling* externo (R_e)

$$R_e = 18.10^2 K' \underbrace{\frac{\omega_e \psi_e^2 (1-\varepsilon_e)^2}{\varepsilon_e^3 d_{g(e)}^2}}_{\text{Meio Poroso}} \underbrace{\frac{v_f D_h^{0,25}}{u^{1,75}}}_{\text{Condições Hidrodinâmicas}} \underbrace{\frac{n_s^{0,75} C_d [1+T_t (F_c - 1)]}{\rho_s^{1,75}}}_{\text{Solução}} \quad (2.26)$$

-Resistência ao entupimento interno (R_i)

$$R_i = \left[\underbrace{72 K' \frac{\omega_i \psi_i^2 (1-\varepsilon_i)}{\varepsilon_i^3 d_{g(i)}^2 \rho'}}_{\text{Meio Poroso (entupimento)}} \underbrace{v_f t_f C_d (1-T_f)}_{\text{Condição Hidrodinâmica}} \right] \underbrace{\left(\frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{1}{\varepsilon_e} \right)}_{\text{Meio Poroso (Membrana+depósito)}} \quad (2.27)$$

onde:

- C Concentração Mássica, kg.m^{-3}
- d_g Diâmetro do grão do meio poroso, m
- d_h Diâmetro hidráulico, m
- e Espessura, m
- F_c Fator de concentração volumétrica, adimensional
- J Fluxo de filtração de volume aparente, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- K' Constante, adimensional
- L Comprimento, m
- M Massa, kg
- ΔP Diferença de pressão, Pa
- R Resistência hidráulica total por unidade de área, m^{-1}
- T Tempo, s
- T_t Retenção total, adimensional

U	Velocidade tangencial, $m.s^{-1}$
v_f	Velocidade de fluxo, $m.s^{-1}$
V	volume, m^3
ε	Porosidade, adimensional
η	Viscosidade dinâmica, Pa.s
$\Delta\pi$	Diferença na pressão osmótica, Pa
ρ	massa específica, $kg.m^{-3}$
τ	Tensão de cisalhamento, Pa
φ	Tortuosidade, adimensional
ω	Fator circulatório, adimensional

Sub-índices

C	Relativo à capilaridade
D	Relativo à solução inicial
e	Relativo ao fluxo externo
f	Relativo ao filtrado
g	Relativo aos grãos
i	Relativo ao entupimento
m	Relativo à membrana
p	Relativo aos poros
r	Relativo ao filtrado
s	Relativo à solução

JIRARATANANON e CHANACHAI (1996) avaliaram os efeitos das variáveis operacionais sobre fluxos de permeados e as resistências para o suco de maracujá. Os experimentos foram feitos em módulos de membranas de fibra oca. Os resultados mostraram que o fluxo aumentou com a temperatura de 30 a 40 °C e então decresceram a

50 °C. A baixas temperaturas (30 e 40 °C) as curvas fluxo-pressão seguiam o modelo da polarização-gel. Os resultados foram diferentes à 50 °C onde o fluxo inicialmente aumentava com a pressão e então decresciam. Foi também observado que o fluxo aumentou com o aumento da vazão da corrente principal e decresceu com o aumento da concentração da corrente principal, de acordo com modelos de polarização de concentração.

O fluxo de permeação para a UF foi escrito em termos de diferença de pressão transmembrana (ΔP) e da resistência total, isto é.

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta (R_m + R_{p, re} + R_{p, ir} + R_f)} \quad (2.28)$$

A análise das resistências foi baseada na reversibilidade e irreversibilidade do fenômeno que contribue para as resistências. Experimentalmente, as resistências definidas na equação (2. 28) foram determinadas dos fluxos de água depois do procedimento de limpeza.

Exceto para a resistência da membrana R_m , que era constante, as outras resistências aumentaram com a pressão e concentração do suco, e decresceram com o aumento do fluxo principal. Um aumento de temperatura reduziu os valores de $R_{p, re}$, a resistência da camada polarizada reversível e $R_{p, ir}$, a resistência da camada polarizada semi-reversível, mas aumentou R_f , a resistência devido ao *fouling*. $R_{p, re}$ foi a maior resistência e controlou o fluxo permeado à operações a baixas temperaturas. A altas temperaturas (50 °C) a camada polarizada reversível mudou para um gel reticulado e R_f foi significativamente aumentada.

TODISCO *et al.* (1998) estudaram a clarificação do suco de laranja por ultrafiltração e apresentou um modelo matemático do sistema de UF que leva em conta o mecanismo de transporte retro-difusivo. A resistência devido à camada de partículas foi avaliada pela equação de Blake-Kozeny. As previsões teóricas em termos de fluxo permeado como uma função do tempo, apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais.

2. 7. 4 Modelo da Pressão Osmótica

Nos casos em que o declínio no potencial químico do solvente, próximo da superfície da membrana, é bem significativa e que a pressão osmótica da camada concentrada, adjacente à membrana, é da mesma ordem de magnitude da pressão transmembrana aplicada, utiliza-se o modelo da pressão osmótica (GOLDSMITH, 1971; citado em HOWELL *et al.*, 1996), no qual as equações (2. 10), (2. 29) e (2. 30) são resolvidas simultaneamente para se obter o fluxo de permeado como uma função da concentração.

O fluxo de permeado, é representado pelo modelo da resistência, Equação (2. 29)

$$J_v = \frac{\Delta P - \sigma' \Delta \pi}{\eta (R_m + R'_f)} \quad (2. 29)$$

onde R'_f é a resistência da camada de *fouling* sobre a superfície da membrana incluindo os efeitos da polarização de concentração, R_m é a resistência da membrana limpa, η é a viscosidade do solvente, ΔP é a pressão transmembrana e $\Delta \pi$ é a pressão osmótica através da membrana e σ' , o coeficiente de reflexão.

As equações (2. 29) e (2. 30) podem ser acopladas através da expressão para a dependência de concentração da pressão osmótica:

$$\pi_w = a_1 C + a_2 C^2 + a_3 C^3 \quad (2. 30)$$

onde a_1 , a_2 e a_3 são os coeficientes de virial, os quais podem para certas soluções (proteínas tais como albumina de soro bovino) serem dependentes do pH.

Como já visto, as equações (2. 10), (2. 29) e (2. 30) podem ser resolvidas simultaneamente para qualquer valor de pressão transmembrana aplicada, para se obter o fluxo, se o coeficiente de transferência de massa é conhecido.

Com o propósito de simular a operação de concentração por ultrafiltração em módulos tubulares, através de um programa de computador, RAMOS *et al.* (1994), utilizaram o modelo da pressão osmótica conjuntamente com correlações e dados levantados através da literatura. O modelo apresentou boa correlação com os valores experimentais a baixas concentrações de alimentação (< 4% em massa).

TANSEL *et al.* (2000) tentando explicar o fenômeno do *fouling* afirmaram em seu trabalho: “muitos esforços tem sido despendidos no desenvolvimento de modelos que envolvam parâmetros do sistema (viscosidade, tamanho de poro, espessura da membrana, pressão), estado não-estacionário e equações de balanço, com específicas condições de contorno, porém muitos destes modelos são apenas de interesse científico com limitado uso para aplicações práticas e interpretações dos dados”. Com o objetivo de caracterizar o declínio de fluxo e estimar o tempo característico do *fouling* de membranas em condições específicas de utilização, o autor desenvolveu um modelo simples baseado na aproximação das resistências em série, que será aqui reproduzido.

Segundo o modelo das resistências em série, o *fouling* das membranas causado pelos vários mecanismos, já citados anteriormente, poderiam ser representados como resistências em série através e acima da membrana (chamada de torta), cada resistência aumentando com o tempo, resultando no declínio do fluxo de permeado. O fluxo de permeado, devido à diferença de pressão através da torta de filtração e da membrana, pode ser descrito pela lei de Darcy como segue:

$$J_V(t) = \frac{1dV}{A dt} = \frac{\Delta p}{\eta_0(R_m + R_c)} \quad (2.31)$$

onde A é a área da membrana, Δp a queda de pressão através da torta e da membrana, η_0 a viscosidade do fluido suspenso, R_m a resistência da membrana, e R_c é a resistência da torta.

A diferença da pressão osmótica através da membrana pode ser importante tão logo o transporte do solvente através da membrana inicia. Então, a diferença líquida da pressão deveria ser como segue:

$$\Delta P = \Delta p - \delta \Delta \pi \quad (2.32)$$

onde ΔP é a diferença líquida da pressão através da membrana, δ o grau de permesletividade e π é a diferença de pressão osmótica da membrana.

A Equação (2.31) pode ser escrita como

$$J_V(t) = \frac{\Delta p - \delta \Delta \pi}{\eta_0(R_m + R_c)} \quad (2.33)$$

Conforme o fluxo se dá através da membrana, inicia o processo de *fouling* e R_c aumenta. Durante a filtração por membranas, é difícil entender como os diferentes mecanismos de *fouling* ocorrem, e é praticamente impossível medir a extensão do *fouling* causada por diferentes mecanismos. Considerando que, os fluxos de um sistema de membranas, para específicas condições de operação possam ser medidos diretamente, um modelo prático pode ser desenvolvido, baseado nas variáveis do sistema. Alguns parâmetros que afetam o fluxo, não são dependentes do tempo (tipo de membrana, e pressão de operação). A mudança no fluxo pode ser correlacionada ao fluxo inicial como segue:

$$\frac{J_V(t)}{J_0} = \frac{(R_m + R_c)_{t=0}}{(R_m + R_c)_{t=t}} \quad (2.34)$$

ou

$$J_V(t) = \frac{J_0}{(R_m + R_c)_{t=t} / (R_m + R_c)_{t=0}} \quad (2.35)$$

Durante a UF, a resistência total ao escoamento pode ser representada como uma combinação de dois tipos de resistência, uma dependente do tempo, que aumenta com o tempo e outra que permanece constante. A magnitude destas resistências depende das características da membrana e da solução a ser filtrada. O aumento da magnitude da resistência, dependente do tempo, pode ser representada pelo modelo cinético de primeira ordem. De acordo com o modelo cinético de primeira ordem, a taxa de *fouling* da membrana a qualquer tempo, é proporcional à extensão do *fouling* já ocorrido. Assim, a taxa de *fouling* pode ser expressa como

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \zeta \cdot \alpha_1 \quad (2.36)$$

onde ζ é a taxa de *fouling* e α_1 , a extensão do *fouling* no tempo t .

Usando as condições de contorno: (1) à $t = 0$, $\alpha_1 = \alpha_0$, (2) à $t = t$, $\alpha_1 = \alpha_t$, então a magnitude da resistência dependente do tempo pode ser expressa como

$$\alpha_t = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.37)$$

Logo o declínio total de fluxo de permeado de um sistema de UF, pode ser representado pela seguinte forma matemática:

$$\frac{(R_m + R_c)_{t=t}}{(R_m + R_c)_{t=0}} = (1 - \alpha) + \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.38)$$

onde τ é a constante de tempo de *fouling*.

Este modelo matemático geral para o *fouling* da membrana pode ser usado para representar tanto o *fouling* muito lento (soluções muito diluídas), como o rápido.

Redefinindo os parâmetros da Equação (2.35) :

$$n' = \eta_0 \alpha / (\Delta p - \delta \Delta \pi) \quad (2.39)$$

$$m' = \eta_0 \beta / (\Delta p - \delta \Delta \pi) \quad (2.40)$$

A Equação (2.35) pode ser escrita na forma simplificada:

$$J_V(t) = \frac{1}{m' + n' e^{t/\tau}} \quad (2.41)$$

Este modelo pode facilmente ser usado para prever o tempo de *fouling*, quando o fluxo decresce a uma específica percentagem do fluxo inicial.

Considerando que a UF de macromoléculas é caracterizada pelo fluxo limitante à altas pressões transmembrana, e que nesta condição e a baixas velocidades, o fluxo decresce suavemente com o aumento da pressão, o que causa o decréscimo do coeficiente de transferência de massa, devido ao aumento da concentração na camada limite, AIMAR e FIELD (1993) propuseram uma expressão que, para um dado sistema, possibilita se estimar o fluxo ideal à princípio, como função da pressão transmembrana. O fluxo ideal é definido como aquele que ocorreria, se não houvesse *fouling* ou gelificação. O modelo inclui a influência da pressão osmótica e da polarização de concentração. O único

parâmetro a ser determinado experimentalmente é a permeabilidade da membrana, a qual na ausência de adsorção, é a do solvente puro. O modelo foi testado com os dados de JONSSON (1984), para a UF de soluções de dextrana.

KOLTUNIEWICZ e NOWORYTA (1994) mostraram que o declínio de fluxo em processos com membranas, cuja força motriz é a pressão, é causado pela polarização de concentração e *fouling*. A aplicação de conceitos da “renovação de superfície” proporcionou a descrição deste fenômeno. A função de distribuição superfície-idade, de DANCKWERTS (1951), citado no trabalho, foi modificada, assumindo que a idade do elemento de superfície mais velho, não pode exceder a duração do processo, assim a variação da distribuição superfície-idade, durante o processo foi incluída, correspondendo ao efeito de crescimento da camada de polarização de concentração, durante o período inicial da UF.

A versão modificada da distribuição superfície-idade aplicada para determinar o fluxo médio, leva em conta o declínio do fluxo como efeito do desenvolvimento da camada de polarização de concentração. O significado prático do modelo reside em sua habilidade em descrever o comportamento dinâmico da planta: pode ser aplicado para otimizar modos de operação, permitindo determinar a estratégia de limpeza (duração do processo de retro lavagem, ou frequência de pulsação, etc.). Em particular é de grande importância em plantas contínuas de membranas em larga escala.

O modelo foi examinado experimentalmente durante a UF de leite desnatado. Os resultados experimentais convergiram muito bem com os do modelo proposto, boa concordância foi observada entre os resultados calculados com base no modelo de superfície renovada e o modelo de filme em condições de fluxo limitante, o que é bastante importante para predições do fluxo de permeado.

Verificou-se que o modelo do filme freqüentemente subestima os valores do fluxo permeado. Para melhorar o modelo, KOLTUNIEWICZ e NOWORYTA citam que em 1992 o primeiro autor, adicionou a J_v um fator de correção, que leva em conta a migração lateral das macromoléculas da membrana ao seio da corrente de alimentação. Esta migração lateral, originada por forças envolvidas no escoamento laminar e rugosidade da superfície da membrana, é responsável por instabilidades da camada de polarização de concentração e

pelo aumento do fluxo permeado total. De acordo com esta teoria da renovação da superfície o valor de J_v pode ser escrito como:

$$J_v = (J_o - J_f) \frac{s}{s + \lambda} + J_f \quad (2.42)$$

onde J_o e J_f são os fluxos inicial e final, respectivamente; λ foi definido como a taxa de declínio de fluxo e s a taxa de renovação de superfície.

O fluxo pode ser determinado com base em dados da literatura sobre o fluxo limitante (J_{lim}) combinado com experimentos de batelada, onde os parâmetros J_o , λ , e J_f devem ser determinados.

A teoria do filme, o modelo da renovação de superfície e o modelo da resistência em série foram usados por CONSTELA e LOZANO (1996) para análise de resultados de fluxo de permeado estacionário, obtido da ultrafiltração do suco de maçã com módulo de fibra oca. Os efeitos da velocidade de fluxo ($Q=10, 12,5$ e 15 L/min.) e do fator de concentração volumétrica ($F_c=1, 1,5, 2,$ e 5) foram determinados sobre a faixa de $0 -1,6$ kgf/cm² de pressão transmembrana. O fluxo teve um comportamento assintótico e independente da pressão, quando se aumentou Q e F_c . O fluxo mostrou um *loop* de histerese durante a subida e descida da curva, com a pressão transmembrana. O ajuste dos dados experimentais ao modelo de escoamento laminar de Leveque, foi aceitável na região controlada pela transferência de massa. O conceito semi-empírico do modelo da renovação de superfície, descreveu apropriadamente o comportamento pressão-fluxo observado, durante a ultrafiltração do suco de maçã.

CONSTELA e LOZANO (1997) modelaram o fluxo de permeado do suco de maçã em ultrafiltração com fibra oca usando diferentes aproximações. Os efeitos da velocidade de fluxo ($10, 15$ e 20 L/min), pressão transmembrana ($73,5$ e 118 kPa) e peso molecular de corte ($30\ 000, 50\ 000$ e $100\ 000$ Dalton) foram determinados para um fator de concentração volumétrica (F_c) na faixa de 1 a 14 . O fluxo teve decaimento exponencial operando a F_c constantes e se manteve independente da pressão aumentando-se a velocidade de fluxo e F_c . A teoria clássica da filtração (dead-end) foi usada para modelar a dependência do fluxo com F_c . O consumo de energia durante a ultrafiltração com a membrana fibra oca, do suco de maçã, sob diferentes condições de operação foi calculado. Observou-se que a energia gasta para ultrafiltrar o suco de maçã, aumentou com a

velocidade de escoamento e um valor ótimo foi estimado. A influência na ultrafiltração com membrana fibra oca, de diferentes tratamentos enzimáticos foi considerada.

CONSTELA e LOZANO (1997) encontraram que a seguinte equação exponencial, proposta pela teoria de renovação de superfície, fixava apropriadamente seus dados experimentais, obtidos para a ultrafiltração em fibra oca do suco de maçã:

$$J_v = J_f + (J_o - J_f) \exp(-\lambda t) \quad (2.43)$$

DENISOV (1994) desenvolveu uma teoria matemática rigorosa da polarização de concentração em estado estacionário para UF em fluxo cruzado. A teoria procede de resultados da análise de fluxo laminar de uma solução e difusão convectiva de solutos de baixa mobilidade em canais porosos, com sucção não uniforme nas paredes. Os modelos da camada-gel (modelo do filme), e da pressão osmótica foram analisados. Para cada um, foi derivada uma equação, descrevendo o comportamento da curva pressão/fluxo. No caso do modelo da camada gel, a teoria conduz a uma simples fórmula analítica para o fluxo limitante. O fluxo torna-se proporcional à raiz cúbica da razão entre a concentração gel e a concentração da solução de alimentação, ao invés do logaritmo desta relação, como a teoria simplificada de MICHAELS-BLATT (citação de DENISOV, 1994) prediz. Por outro lado, no caso do modelo da pressão osmótica, a rigorosa teoria permite concluir que a altas pressões transmembrana aplicadas, o fluxo permeado aumenta com a raiz cúbica da pressão, assim o fluxo limitante não é nunca alcançado.

BHATTACHARJEE *et al.* (1997) desenvolveram um modelo de transferência de massa. para UF, o qual é capaz de prever o fluxo volumétrico de permeado e rejeição à diferentes pressões, concentrações e velocidades de agitação. O modelo é baseado num balanço de massa em estado estacionário sobre a camada limite, acompanhado com os resultados da termodinâmica de processos irreversíveis. Ele primeiro prediz a concentração na superfície da membrana e no permeado, as quais são utilizadas para calcular a rejeição. O fluxo permeado é então previsto, usando os resultados obtidos da teoria da filtração. O modelo utiliza quatro parâmetros, chamados: permeabilidade do solvente, permeabilidade do soluto, coeficiente de reflexão e resistência específica da torta. Estes parâmetros, juntamente com os valores conhecidos das condições de operação e propriedades da solução, tornam possíveis de se prever, o fluxo de permeado como função do tempo e da rejeição. Os resultados obtidos estão em boa concordância com os dados previamente

publicados de BHATTACHARJEE e BHATTACHARYA, durante UF de PEG6000 por membranas de acetato de celulose.

2. 7. 5 Modelo Matemático Relacionando o Fluxo de Permeado ao Fator de Concentração Volumétrica (F_c)

Muitos modelos foram propostos, para relacionar empiricamente J_v a F_c (CHERYAN, 1986). Alguns desses modelos são exponenciais e representam razoavelmente bem o fluxo permeado com $\ln(F_c)$:

$$J_v = J_o - B \ln(F_c) \quad (2. 44)$$

onde J_o é o fluxo de permeado inicial, e B uma constante que depende do sistema, condições operacionais e propriedades do suco.

CONSTELA e LOZANO (1997) encontraram que no caso de fluidos pseudoplásticos, como o suco de maçã, a seguinte equação é satisfatória:

$$J_v = \left(J_o^{-(n-1)} + \frac{n+1}{n} K^n t \right)^{\frac{-1}{(n+1)}} \quad (2. 45)$$

os parâmetros já foram definidos anteriormente.

SNIR *et al.* (1996) ultrafiltrando o extrato de *grapefruit Marsh* e utilizando membranas de fibra oca, de três tamanhos de corte diferentes, quantificaram o processo de *fouling* desenvolvendo a seguinte expressão empírica:

$$J_t = J_i - b \log[t] \quad (2. 46)$$

onde J_t é o fluxo de permeado no tempo t , J_i é o fluxo de permeado no tempo inicial e b é o índice de *fouling*.

MONDOR *et al.* (1999) examinaram o comportamento do fluxo de permeado, de membranas cerâmicas com diferentes tamanhos de poros (0,2, 0,1 e 0,02 μm), durante filtração por membrana (dead-end) de suco de maçã despectinizado e tratado com ácido ascórbico. Um novo modelo baseado na relação exponencial expandida foi desenvolvido. O modelo representou o fluxo com precisão ao longo do processo todo, para os dois tipos de

sucos e todos os tamanhos de poros das membranas. Dois parâmetros A e B, prevêm a taxa de declínio de fluxo. As mesmas aproximações foram usadas para representar os fluxos de membranas de $0,2 \mu\text{m}$ de diversos materiais poliméricos e de membranas tubulares de 9, 20 e 100 kDalton, operados com fluxo tangencial.

2. 8 EFEITOS DE PARÂMETROS IMPORTANTES SOBRE O DECLÍNIO DO FLUXO DE PERMEADO EM PROCESSOS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Inúmeros pesquisadores têm se dedicado a entender melhor o efeito da natureza química da membrana, as interações soluto/membrana, as interações entre os próprios constituintes do fluido a ser ultrafiltrado e das características de separação das membranas, sobre o declínio do fluxo de permeado.

Em 1988, GILL *et al.* determinaram teoricamente, como a variação da viscosidade com a concentração, na superfície da membrana, afeta o nível de polarização, para uma dada fração de alimentação, removida na ultrafiltração por fluxo cruzado. O modelo analítico desenvolvido por eles considera o aumento de viscosidade devido à polarização de concentração, que causa a diminuição do fluxo próximo à membrana e exacerba o aumento da polarização.

O comportamento reológico dos sucos é influenciado pela sua composição, tanto quantitativa quanto qualitativa e, por conseqüência, dependerá do tipo de fruta e dos tratamentos realizados no seu processo de elaboração. QUEIROZ (1998) avaliou a influência do tamanho da peneira, utilizada no processamento do suco de abacaxi e verificou a dependência do comportamento reológico como função do tamanho das partículas (relacionadas a abertura da malha da peneira usada no processamento do suco) e dos sólidos suspensos.

Para avaliar os efeitos da partícula e do tamanho dos poros sobre o declínio do fluxo de permeado, TARLETON e WAKEMAN (1993) obtiveram dados experimentais de um sistema de microfiltração controlado por computador. Membranas poliméricas de diferentes propriedades foram caracterizadas e usadas para filtrar suspensões aquosas carregadas de partículas finas e coloidais, de forma, tamanho, carga superficial e

composição química conhecidas. Mudando o tamanho das partículas da alimentação e o tamanho dos poros da membrana de uma maneira sistemática, a importância da razão de tamanhos dos poros da membrana/tamanho das partículas sobre o *fouling* ou sobre a formação da camada de torta é ilustrada na Tabela 2. 8.

Tabela 2. 8 Sumário da influência de tamanhos das partículas/poros na MF (TARLETON e WAKEMAN, 1993)

Propriedades	Comentários
Tamanho das Partículas	Com tamanhos de partículas menores, fluxos de filtrados foram geralmente menores e o equilíbrio foi estabelecido mais rapidamente. A presença de uma porcentagem, mesmo que pequena de finos reduz significativamente as taxas de fluxo. À altas velocidades tangenciais e longos tempos de filtração, fluxos similares foram observados, para uma faixa de suspensões com diferentes tamanhos médios.
Distribuição de tamanhos	A influência foi mais pronunciada com baixos fluxos tangenciais e concentrações onde a alimentação contendo grande proporção de finos resultaram em menores taxas de filtração. A altas velocidades tangenciais e concentrações, onde o número efetivo de partículas penetrando em cada poro aumentou, os efeitos sobre a performance do fluxo foram desprezíveis.
Tamanho do poro da membrana	Pouca influência sobre o fluxo ou rejeição foi observada, quando a maioria das partículas na alimentação eram significativamente maiores do que os poros da membrana. A qualidade do filtrado e o nível de fluxo pioraram, quando uma proporção significativa das partículas na alimentação eram de tamanhos próximos ou menores do que os tamanhos dos poros da membrana. Se o tamanho dos poros da membrana eram muito maiores do que o das partículas na alimentação, as taxas de fluxo aumentavam a altos níveis, embora a rejeição de sólidos observada tenha sido muito baixa. Numa minoria de testes, baixas rejeições foram observadas quando comparações de tamanho de poros/ partículas sugeriam que a claridade do filtrado era boa.

As mudanças que ocorrem na estrutura e distribuição de tamanhos de partículas nas tortas de ultra e microfiltração podem ser justificadas quando se considera o fluxo crítico (é o fluxo inicial que não conduz ao declínio de fluxo devido ao *fouling* durante o processo de MF ou UF, se o fluxo inicial for maior do que o fluxo crítico o *fouling* ocorrerá). Segundo FIELD citado em SCOTT e HUGHES (1996), o conceito de fluxo crítico tem conseqüências para o início do processo (*start-up*).

Considerando um experimento no qual o fluxo inicial é maior do que o fluxo crítico, para todos os componentes da suspensão, que é o modo normal de *start-up*, todas as partículas, independente do tamanho, nas proximidades da superfície da membrana, estarão sujeitas à força líquida através da membrana. O mecanismo de retorno de fluxo é normalmente considerado ser uma função do tamanho das partículas e para a maioria dos mecanismos propostos o retorno de fluxo aumenta com o tamanho da partícula. Assim se o fluxo crítico é maior para partículas maiores então, conforme o fluxo declina a deposição inicial, não deve favorecer nenhum tamanho particular de partícula, a não ser que o fluxo crítico de cada partícula seja progressivamente ultrapassado. A porcentagem de partículas grandes deveria declinar (porque o fluxo crítico não deveria ser excedido) e a natureza da torta se tornaria fina. O comportamento descrito, sugere o porquê em geral, tem se observado que o tamanho médio das partículas, encontradas na camada de torta é menor do que da alimentação das partículas, mas indica que a operação abaixo do fluxo crítico de todas as partículas, conduziria a tortas com diferentes estruturas, ou mesmo nenhuma torta.

KWON *et al.* (2000) avaliou o efeito do tamanho da partícula, do tamanho do poro da membrana e da concentração sobre o fluxo crítico, verificou que o mesmo decresceu com o aumento no tamanho da partícula de 0,1 para 0,46 μm e então aumentou com o aumento do tamanho da partícula de 0,46 para 11,9 μm . O tamanho do poro da membrana não teve significado sobre o fluxo crítico enquanto o aumento da concentração implicou num decréscimo do fluxo crítico. Além destas conclusões em relação ao fluxo crítico, observaram que a baixas concentrações, a deposição de partículas permite o entupimento dos poros da membrana provocando uma taxa de *fouling* mais alta a baixas concentrações, do que a altas concentrações.

RIEDL *et al* (1998) investigou a influencia da natureza química, da superfície de quatro membranas (0,2 μm) de materiais diferentes: poliamida (nylon), polisulfona (PS),

polivinilideno fluoride (PVDF) e polietersulfona (PES), utilizadas na microfiltração de suco de maçã e concluíram que a densidade da camada superficial de *fouling*, não tinha relação direta com a hidrofobicidade ou fluxo de água pura. A microscopia de força atômica indicou que a rugosidade da superfície influenciava fortemente a morfologia da camada de *fouling* na superfície. A superfície da membrana parece agir como um suporte para os processos de *fouling*; no entanto membranas lisas (nylon e PS) produzem uma camada densa de *fouling* superficial enquanto esta mesma camada sobre superfícies rugosas (PES e PVDF) é muito mais aberta. O fato do *fouling* não ser fortemente influenciado pela superfície química da membrana pode estar ligada ao tamanho e heterogeneidade do material.

As propriedades hidrofóbicas/hidrofilicas do material da membrana tem uma importante influência sobre a redução do fluxo quando se tratando de soluções contendo solutos hidrofóbicos, mesmo que o tamanho de ponto de corte da membrana seja muitas vezes maior do que a massa molecular do soluto. JONSSON e JONSSON (1995) investigaram a redução do fluxo de oito membranas, com aproximadamente o mesmo tamanho de corte, mas de diferentes materiais (celulose regenerada, poliétersulfona e poliétersulfona modificada, polivinilideno fluoride (PVDF), PVDF modificado e poliaramida). O método utilizado para medir estas propriedades foi o do ângulo de contato. Um soluto hidrofóbico de baixa massa molecular foi usado (ácido octânico) como agente de entupimento. Os fluxos de permeados pelas membranas hidrofilicas foram pouco reduzidos, enquanto os fluxos das membranas hidrofóbicas reduziram significativamente. Das membranas hidrofóbicas, as de PVDF tiveram uma redução menor. Diferenças entre membranas de mesmo material, porém de diferentes fabricantes foram observadas. Não foi encontrada relação entre a redução de fluxo e o ângulo de contato das membranas, o fluxo inicial de água pura ou o tamanho de corte molecular (medida como a retenção de uma macromolécula hidrofílica, PEG 20, polietileno glicol com uma massa molar média de 20 000 Da).

BABU *et al* (2001) investigaram a influência da hidrofobicidade/hidrofilicidade de membranas, avaliando a resistência de depósitos de proteínas à permeação de água pura, através de membranas expostas ao *fouling*. A membrana de triacetato de celulose, que é mais hidrofóbica do que a de celulose regenerada mostrou forte tendência em adsorver

proteínas e ao *fouling*. Tais resultados indicam como um dos caminhos para reduzir o *fouling*, o desenvolvimento de membranas cada vez mais hidrofílicas.

O estudo da deposição e destacamento de partículas é de grande interesse em todos os processos de filtração pois permite melhorar os conhecimentos dos fenômenos que governam a acumulação de depósitos e materiais na superfície ou dentro do meio filtrante. ELZO *et al.*(1995) analisaram os fatores que induzem a retenção de partículas sobre as membranas, utilizaram um método hidrodinâmico no qual a diminuição de depósito de partículas foi medido sob ação do escoamento de fluido. A força hidrodinâmica é calculada sob condições hidrodinâmicas bem definidas e relacionadas às forças adesivas totais agindo sobre as partículas. A influência de vários fatores tais como, pH, salinidade da solução, e os efeitos de polímeros adsorvidos ou surfactantes não-iônicos sobre as partículas foram estudados. Na ausência de solutos orgânicos adsorvidos sobre as partículas, a magnitude das interações partícula-membrana dependeu do pH e salinidades do meio aquoso. Quando camadas de polímeros adsorvidos cobriam a superfície das partículas, as forças adesivas entre as partículas e a superfície foram significativamente maiores, contrastando com o decréscimo em forças de adesão observadas para partículas cobertas com surfactantes não-iônicos.

BOWEN e JENNER (1995) desenvolveram um rigoroso modelo matemático dinâmico para prever a taxa de UF de dispersões coloidais. O modelo é baseado numa descrição sofisticada das interações partícula-partícula, dentro da torta de filtração, que é responsável pelo controle das taxas de permeação. Interações eletrostáticas são levadas em conta por meio das aproximações da célula de Wigner-Seitz, incluindo uma solução numérica das equações não-lineares de Poisson-Boltzmann, que são conhecidas por darem uma excelente descrição das configurações eletrostáticas, das interações energéticas do grupo de partículas. As forças de London-van der Waals são calculadas usando um eficiente meio computacional. As forças de hidratação são incluídas pela utilização de expressões matemáticas, derivadas dos resultados obtidos com um aparelho que mede força de atração com a superfície. A configuração de efeitos de entropia são considerados usando uma equação de estado dando uma excelente concordância com dados dinâmicos moleculares. Efeitos eletro-viscosos são considerados. Estas descrições das interações partícula-partícula em grupo são usadas para desenvolver um modelo, com parâmetros não-ajustáveis, que permite a previsão quantitativa da taxa de filtração de dispersões coloidais carregadas, como função do potencial zeta, composição da partícula, força iônica, pressão

aplicada, raio da partícula e resistência da partícula. Uma comparação com dados experimentais de filtração para sílica coloidal mostram que o modelo tem excelente concordância.

2.9 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir da revisão bibliográfica, constatou-se que, com o advento da tecnologia de membranas, a microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa tem demonstrado um grande potencial para a clarificação e concentração dos sucos de frutas e tem se tornado um sucesso comercial. A vantagem do processo, além do baixo custo energético, a melhoria da qualidade dos sucos, que está atraindo mais interesse.

A clarificação do suco de acerola e de abacaxi por processo com membranas tem sido feito por poucos pesquisadores, apesar do grande potencial de aplicação da UF na clarificação dos sucos de frutas, constituindo-se num vasto campo a ser pesquisado. Questões importantes relacionadas às influências das características dos sucos e dos parâmetros de processo sobre o fluxo do permeado necessitam ser confirmadas com mais estudos. Tais questões estão relacionadas a:

- Influência do tratamento enzimático nos processos de clarificação por UF.
- Influência do tamanho partículas/poros da membrana sobre o declínio de fluxo permeado.
- Previsão matemática da influência dos efeitos das variáveis operacionais sobre a produtividade do processo (em termos de fluxo permeado e qualidade do produto).
- Fenômenos relacionados à formação da camada gel/polarizada e aos mecanismos de *fouling* na membrana.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A acerola, utilizada na etapa de verificação da influência do tratamento enzimático, foi colhida nos pomares da Fazenda Experimental da Universidade Estadual de Maringá e despulpada. A polpa (120 kg) foi acondicionada em galões de 5 litros e armazenada à temperatura de -8°C .

A polpa descongelada foi passada por peneira de 2 mm^2 de abertura, para diminuir o teor de polpa, que foi padronizado em 2%. Utilizou-se este teor de polpa devido às limitações da membrana de fibra ôca polimérica.

Os 120 kg restantes de suco de acerola, também utilizados neste trabalho e todo o suco de abacaxi (300 kg), foram adquiridos da indústria de sucos de frutas FRUTEZA, previamente pasteurizados, com 2 % de teor de polpa, acondicionados em galões de 5 litros e congelados. Na tabela 3.1 são apresentadas as principais características dos sucos integrais.

Tabela 3.1 Características reológicas e físico-químicas dos sucos integrais com 2 % de polpa.

Análises	Acerola Integral	Abacaxi Integral
pH	3,67	3,82
Brix	7,00	14,00
ATT(%)	0,83	0,38
Brix/ATT(%)	8,43	36,84
Açúcares Redutores(g/100ml)	3,30	3,60
AA(mg/100mL)	1 265,28	-
Polpa suspensa(%)	2,00	2,00
Sólidos Totais(%)	5,90	8,7
Densidade(26°C)	1,03	1,05
P(Ac. Urônico)(mg/100ml)	18,29	2,25
Turbidez(FAU)	2 502	2 178
Absorb(%T)	3,49	2,57
Viscosidade(cP)(30°C)	2,31	2,43

3. 2 EQUIPAMENTO DE ULTRAFILTRAÇÃO

Todos os ensaios de ultrafiltração foram realizados na unidade UF NETZSCH, modelo 027.06-1C1/07-0005/AI na qual era possível adaptar módulos de filtração diferentes. Dois módulos de filtração foram usados. O primeiro módulo é de aço inoxidável AISI 304, com uma membrana tubular cerâmica (material: α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) Schumacher GmbH-TI 01070 (poro médio= $0,01 \mu\text{m}$, diâmetro interno= 7 mm , área da membrana= $0,05 \text{ m}^2$). Este módulo era conectado por meio de conexões Tri-clamp que permite desmonte fácil. O segundo módulo consiste de um feixe de membranas de fibra ôca de polissulfona, da AIG Technology Cooperation (100 kDalton , diâmetro interno= 1 mm , nº de fibras = 170 , área da membrana= $0,12 \text{ m}^2$). A unidade experimental é mostrada nas Figuras 3. 1 e 3. 2.

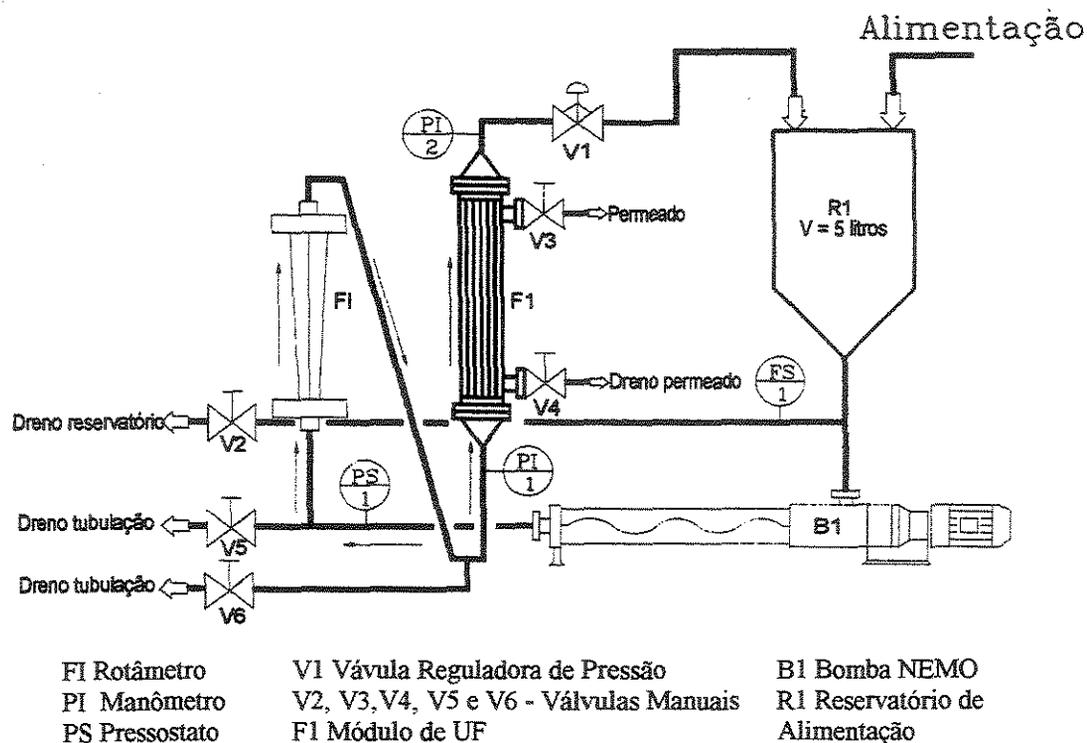


Figura 3. 1. Unidade experimental de ultrafiltração

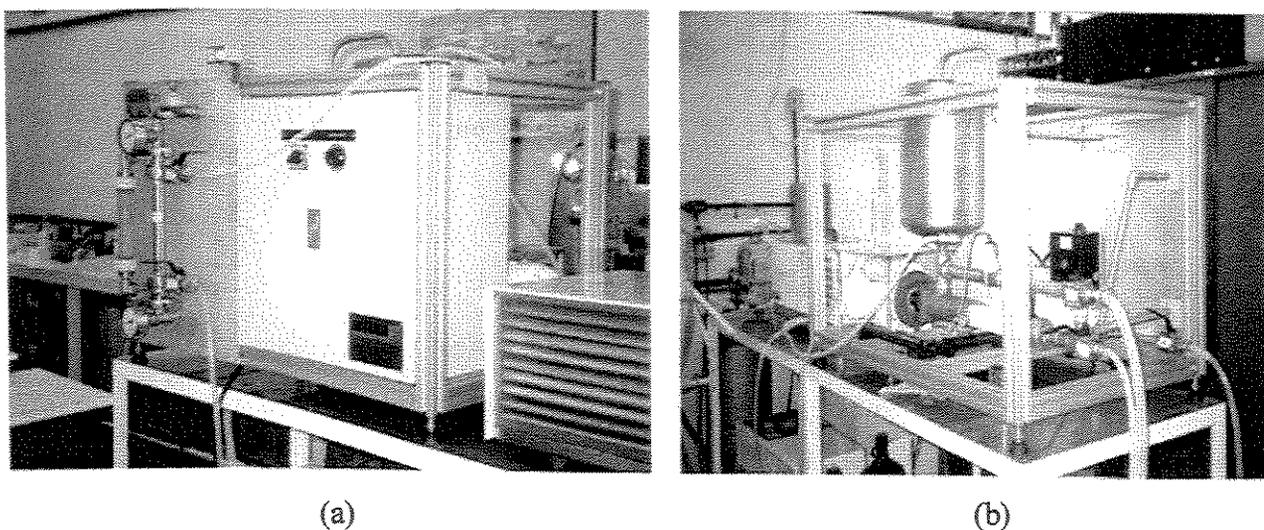


Figura 3. 2 Fotografia da unidade de UF. (a) Vista Frontal (b) Vista lateral.

3. 3 ENSAIOS PRELIMINARES

3. 3. 1 Influência da Hidrólise Enzimática na Viscosidade do Suco

O objetivo do tratamento enzimático foi a redução da viscosidade do suco, através da hidrólise de macromoléculas como pectinas, amido, celulose e hemicelulose. Foi testada a enzima comercial Citrozym Ultra-L Novo-Nordisk (preparado enzimático altamente concentrado, produzido por *Aspergillus niger*, contendo principalmente pectinase, hemicelulase e celulase), inicialmente nas concentrações variando de 5 a 30 ppm, em duas temperaturas, 30 °C e 40 °C (conforme informações preliminares, contidas na ficha técnica do catálogo da enzima Novo Nordisk, 1997), para definição inicial das condições mais favoráveis à redução da viscosidade.

O procedimento experimental da hidrólise enzimática se consistiu inicialmente, na colocação do suco em erlenmeyers de 500 mL e aquecidos então às temperaturas de 30 °C e 40 °C, após o que se adicionava a enzima, sendo o suco mantido com agitação contínua, durante o tempo de atuação da enzima. As amostras eram retiradas do banho em intervalos

de uma hora no decorrer de um dia, em alíquotas de 15 mL, e colocadas em tubos de ensaio para desativação das enzimas, em banho de água fervente. Após o resfriamento à temperatura ambiente, as amostras eram levadas à geladeira, onde permaneciam até o momento da realização da avaliação da viscosidade.

As análises de viscosidade foram realizadas em um reômetro de cilindros coaxiais Reothest 2.1. A velocidade do cilindro interno variou de 0 à 243 rpm. A tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação (γ) foram obtidas, através do programa Rheobas. Para os sucos em questão o sistema de medidas utilizado foi o N cabeça I, indicado para fluidos com viscosidade aparente variando de 1 a 22,00 m.Pa.s. Ao reômetro, acopla-se um banho termostático para manter o suco na temperatura de 30 °C.

O programa Rheobas (FERNANDES, 1999) permite o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Ostwald-de-Waele (lei da Potência) e de Bingham:

Lei da Potência:

$$\tau = K^n \gamma^n \quad (3.1)$$

onde

K^n - índice de consistência,

n - índice de comportamento do fluxo.

Modelo de Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \eta \gamma \quad (3.2)$$

onde

τ_0 - tensão de cisalhamento inicial,

η - viscosidade aparente.

Para fluidos Newtonianos, a viscosidade foi determinada diretamente da relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.29)$$

3.3.2 Influência do Tratamento Enzimático no Processo de Ultrafiltração

3.3.2.1 Metodologia para o estabelecimento das melhores condições para a hidrólise enzimática dos sucos:

O experimento foi realizado em um béquer contendo o suco, sendo este colocado num banho termostático para o controle da temperatura.

A princípio, cada 2 litros de suco foram tratados com uma quantidade conhecida de enzima Citrozym Ultra L: 20 ppm, 100 ppm e 300 ppm, a uma temperatura de 40 °C, durante 1h30 min e depois ultrafiltrados.

A influência do tempo e da temperatura no tratamento enzimático foi verificada com a concentração de 20 ppm. As temperaturas analisadas foram de 30 °C e 50 °C, mantendo o tempo de 1h30min. Outros tempos de tratamentos analisados foram de 30 e 150 min, mantendo a temperatura de 40 °C.

No decorrer do período de realização de cada procedimento, amostras de 20mL foram retiradas em intervalos de 10 min, aquecidas num banho de água fervente para a inativação da enzima, centrifugadas por 10 min, e resfriadas. E, então, as análises de turbidez, viscosidade e pectina foram efetuadas.

Tanto o suco de abacaxi quanto o de acerola sofreram o mesmo tratamento enzimático.

3.3.2.2 Ultrafiltração

Os sucos tratados enzimaticamente foram utilizados nesta etapa.

Os experimentos de ultrafiltração foram realizados na unidade de ultrafiltração (027.06-1C1/07-0005/AI, Netzsch), operando a velocidade máxima, com reciclo total, numa pressão transmembrana de 0,8 bar, para a membrana de fibra oca e 4,0 bar para a membrana tubular (os valores de pressão foram fixados a partir de análise prévia da influência da mesma sobre o fluxo de permeado, item 3.5.1), e temperatura de 30 °C. O

tempo de processamento variou conforme o propósito. O fluxo de permeado foi medido por diferença de massa, com uma balança digital, conforme equação abaixo:

$$J_v = \frac{m_p}{t A_m} \quad (3.3)$$

J_v - fluxo permeado, kg/(m².h)

m_p - massa de permeado recolhido num determinado tempo, kg

t - tempo durante o qual a massa m foi recolhida, h

A_m - área de membrana filtrante, m².

Foram analisadas também ao final do processo de UF, amostras de 20 mL do suco permeado e retido.

Para estes ensaios, a membrana de ultrafiltração foi submetida a uma limpeza no final de cada experimento, com uma solução de NaOH e água destilada. O fluxo de água destilada era medido antes de cada ensaio a uma pressão transmembrana de 1 bar e temperatura de 30 °C (temperatura ambiente, de fácil manutenção e pressão arbitrária).

3.3.2.3 Análises

As análises efetuadas após o tratamento enzimático e a ultrafiltração foram: turbidez, viscosidade e pectina, esta última através da análise do ácido galacturônico. A metodologia analítica está descrita no item 3.6.

3.3.3 Distribuição de Tamanhos de Partículas dos Sucos e Diâmetros Médios

A distribuição de tamanhos das partículas dos sucos de acerola e abacaxi, foi obtida através de microscópio eletrônico Olympus DX-40, acoplado a um computador com o *software Image Pró-Plus 4.1* da Média Sibertécnicos, o qual fornece uma listagem com o tamanho de cada partícula, a partir da qual foram contadas as partículas por faixa de

tamanho e construídos os respectivos histogramas. Foram determinados os diâmetros médios das partículas pela Equação de Sauter (TODISCO *et al.*,1998). O diâmetro das partículas de um determinado tamanho, fornecido pelo *software*, é a média dos diâmetros das partículas, medidos a cada 2 graus, varrendo-se toda a extensão da mesma.

3.3.4 Permeabilidade Hidráulica

Uma das características mais importantes de um sistema com membranas é a sua permeabilidade hidráulica. Por isso, antes de operar o sistema com o produto, foi sempre feita a sua permeabilidade à água pura.

As permeabilidades hidráulicas (inverso da resistência, Equação 2. 17) das diferentes membranas utilizadas, foram determinadas preliminarmente à realização dos experimentos com suco, nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, nas pressões de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4 e 2,0 bar para a membrana de polissulfona de fibra ôca e nas pressões de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 bar para a membrana cerâmica tubular, à vazão tangencial de escoamento de 600 L/h. Os fluxos de permeado foram determinados através da equação (3. 3)

3.4. PRÉ – TRATAMENTOS

A hidrólise enzimática como pré-tratamento para os ensaios de clarificação dos sucos por ultrafiltração, foi realizada com a enzima comercial Citrozym Ultra-L Novo-Nordisk, na concentração de 20 ppm, a 40 °C, com agitação manual, durante 90 minutos. A hidrólise foi conduzida em um bequer de vidro de 4 L, em um banho termostático.

3.5. ENSAIOS DE CLARIFICAÇÃO DOS SUCOS DE ACEROLA E ABACAXI

Nestes ensaios foram verificadas as influências de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo: pressão transmembrana, temperatura, velocidade tangencial,

teor de polpa (com reciclo total de permeado) e concentração do suco (com a retirada do permeado), utilizando-se dois sucos e duas membranas de materiais distintos.

3. 5. 1. Influência da Pressão Transmembrana e da Temperatura no Fluxo de Permeado – Reciclo Total do Permeado e Retido

A influência da pressão e temperatura na clarificação dos sucos de acerola e abacaxi foi estudada utilizando-se as membranas: cerâmica tubular de 0,01 µm de diâmetro médio de poro e a membrana de fibra ôca de polissulfona, de 100 kDalton de massa molar média de corte.

O procedimento experimental adotado nesta etapa, consistiu em fixar-se a velocidade tangencial máxima disponível no equipamento e variar-se a temperatura e a pressão para uma concentração fixa, utilizando-se os dois sucos (acerola e abacaxi) e as duas membranas (polissulfona tipo fibra ôca e cerâmica tubular)

Valores dos parâmetros a serem fixados:

Velocidade tangencial máxima

T = Temperaturas 20, 30, 40, 50 °C.

ΔP = Pressão transmembrana 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 bar – membrana cerâmica tubular

ΔP = Pressão transmembrana 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4 e 2,0 bar – membrana de fibra oca de polissulfona.

$$\Delta P = \frac{P_e + P_s}{2}, \quad P_e \text{ e } P_s \text{ são manométricas}$$

C_{inicial} = 2 % de teor de polpa.

Em cada experimento, a agitação contínua no tanque de alimentação foi mantida. O fluxo permeado foi medido conforme o procedimento ilustrado a seguir para cada temperatura :

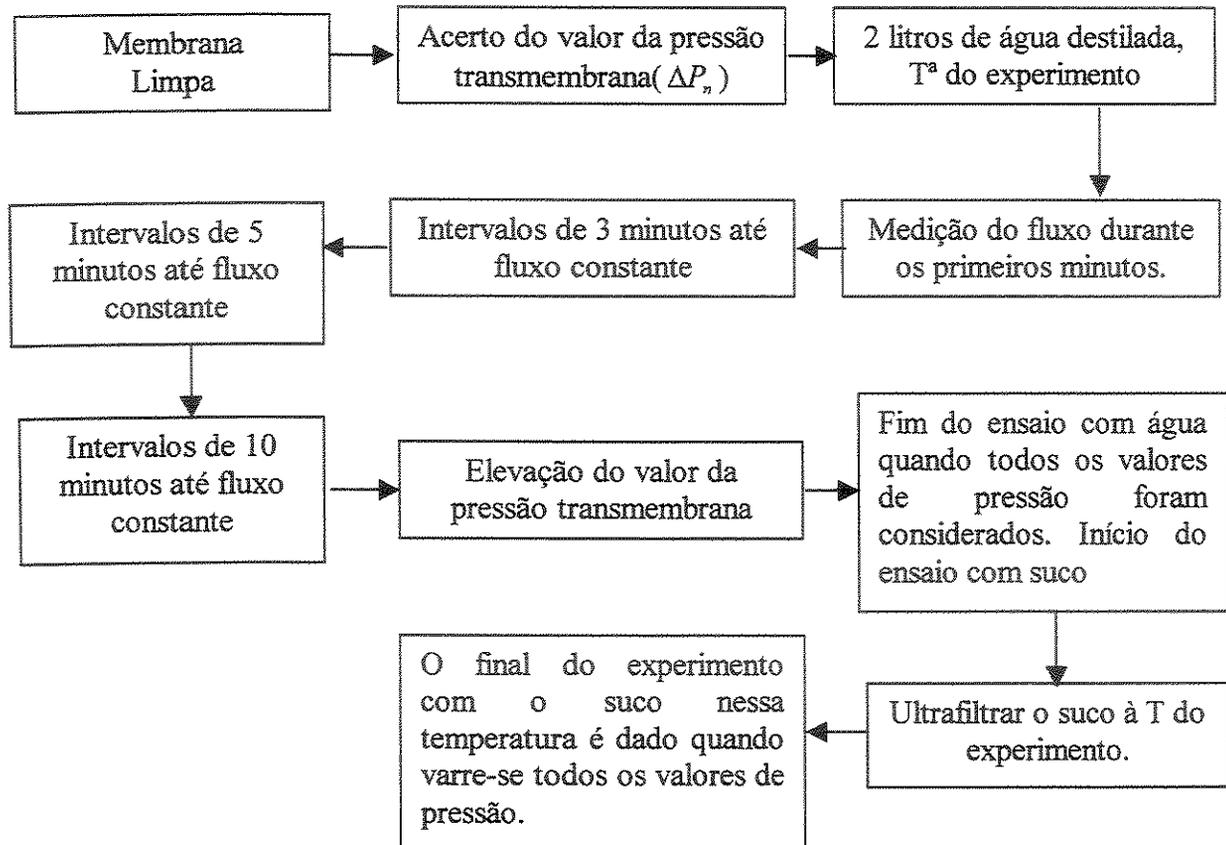


Figura 3.3 Esquema experimental nos processos com reciclo total

A unidade de UF foi operada com 2 litros de suco. A corrente de recirculação foi bombeada com temperatura controlada para o interior do módulo; o fluxo de concentrado retornava ao tanque de alimentação (reciclo total).

Após considerarem-se todos os valores de pressão numa temperatura, foi realizada a limpeza da membrana.

3. 5. 2 Influência da Velocidade Tangencial de Alimentação

A influência da velocidade tangencial de alimentação, fixando-se a temperatura de 50 °C, foi avaliada repetindo-se o procedimento ilustrado no item 3. 5. 1, à velocidade mínima (300 L/h) e máxima (± 570 L/h) fornecidas pela bomba, para os sucos.

3. 5. 3 Influência da Variação de Velocidade Tangencial e Teor de Polpa

O efeito da variação da velocidade tangencial e do teor de polpa foi determinado, medindo-se o fluxo de permeado para uma condição fixa de temperatura e pressão (30°C e 0,8 bar para membrana de polissulfona tipo fibra ôca e 30 °C e 4,0 bar para membrana cerâmica tubular), iniciando-se com uma velocidade, alterando-se a mesma após atingido o fluxo de permeado constante e voltando-se novamente à velocidade tangencial inicial. No caso do teor de polpa, iniciou-se com 2 % e após a estabilização do fluxo de permeado aumentou-se o teor de polpa e mediu-se o fluxo até estabilização.

Iniciou-se o processo com três diferentes vazões de recirculação e teor de polpa.

O suco de acerola usado nestes ensaios foi obtido da Fazenda experimental da UEM.

3. 5. 4 Efeito da Concentração

Para este estudo foram estabelecidas as condições: três temperaturas diferentes e uma pressão transmembrana fixa e uma temperatura fixa, variando-se três pressões transmembranas para cada par, tipo de membrana – suco, conforme se observa nas Tabelas 3. 2 e 3. 3.

Nesse experimento o permeado não retornava ao tanque de alimentação. Isto fazia com que o suco se tornasse cada vez mais concentrado em substâncias retidas como polpa e pectina. A mudança na concentração, no período de tempo em que se processou a clarificação, foi expressa como fator de concentração (F_c), dada pela relação abaixo

$$F_c = \frac{\text{Volume inicial do suco}}{\text{Volume de retentado}} \quad (3. 4)$$

Tabela 3. 2 Condições operacionais para o suco de Acerola

Polissulfona –Fibra oca		Cerâmica - Tubular	
TMP (bar)	Temperatura (°C)	TMP (bar)	Temperatura (°C)
0,2	40	2	40
0,4		4	
0,8		6	
0,8	20	4	30
0,2	30		40
0,8	40		50

Tabela 3. 3 Condições operacionais para o suco de Abacaxi

Polissulfona – Fibra oca		Cerâmica - Tubular	
TMP (bar)	Temperatura (°C)	TMP (bar)	Temperatura (°C)
0,2	40	2	40
0,8		4	
2,0		6	
0,2	20	4	30
	30		40
	40		50

O aumento da concentração na corrente de alimentação reduzia o fluxo de permeado, com o tempo. A determinação desse fluxo foi feita inicialmente de minuto a minuto, depois de queda acentuada, em intervalos de 3 em 3 minutos, após constante, de 5 em 5 e depois de 10 em 10 minutos, até o final do processo.

3. 6 METODOLOGIA ANALÍTICA

Os sucos integrais ou após tratamento enzimático, alimentados, retidos e permeados, foram avaliados quanto aos seguintes conteúdos e propriedades físicas:

3. 6. 1 Vitamina C – quantificação da vitamina C presente na amostra através do método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando-se como padrão externo uma solução de ácido ascórbico PA em tampão fosfato (POLESELLO e RIZZOLO, 1990). Condição de análise: coluna Lichsorb RP – 18 (5 μm) Hibar–Merck, fase móvel: tampão fosfato pH 2,5, detector ; UV - $\lambda = 254$ nm, volume: 20 μL e fluxo de 1,0 mL/min.

3. 6. 2 Cor e Turbidez - A intensidade de cor foi avaliada lendo-se as absorvâncias dos sucos clarificados e do suco despulpado, retidos e permeados, nos comprimentos de onda de 440 nm, a fim de se observar o grau de clarificação dos mesmos, expresso em %T. A turbidez foi determinada através de leitura direta a 860 nm. Tanto a absorvância quanto a turbidez foram determinadas em um espectrofotômetro (Portable Datalogging Spectrophotometer, HACH DR/2010). O resultado da turbidez é expresso em FAU, Formazin Attenuation Units, 1FAU = 1NTU, Nephelometric Turbidity Units.

3. 6. 3 Teor de Polpa - A determinação da quantidade de polpa em suspensão foi feita através da centrifugação do suco em tubos graduados por 10 min à 3000 rpm em Centrifuga Fanen Excelsa Baby II: 206 - R, ou até se atingir volume constante, expresso em (v/v) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3. 6. 4 Sólidos Totais - secagem em estufa a 70 °C, até massa constante, % massa. (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3. 6. 5 Sólidos Solúveis - leitura direta em refratômetro Shimadzu (Blawsch & Lomb) à temperatura ambiente, com escala em graus Brix. (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3. 6. 5 pH - leitura direta em pHmetro Digimed DM 20, com calibração feita com soluções tampão de referência Merck pH 6,8 e 4,0 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3. 6. 6 Acidez Total Titulável - método titulométrico utilizando hidróxido de sódio e indicador fenoftaleína. (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3. 6. 7 Açúcares Redutores - método do DNS - Berkeley - Modificado por ZANIN e MORAES (1987).

3. 6. 8 Análise de Pectina - Utilizaram-se dois métodos, o método do carbazol (FERNANDES *et al.*, 1999) e o método m-hidroxidifenol de KINTNER e VAN BUREN (1982) para a determinação da concentração de ácido galacturônico; esta concentração é proporcional à da pectina presente nos sucos. No primeiro método determinava-se a concentração do ácido galacturônico diretamente da amostra do suco. No segundo método

recuperava-se a pectina e então procedia-se à análise de ácido galacturônico. O primeiro método foi utilizado na análise do sucos tratados e ultrafiltrados na membrana cerâmica e o segundo para avaliar a influência do tratamento enzimático, em todas as variações de concentração de enzimas, tempo e temperatura e dos sucos processados por UF em membrana de fibra ôca de polissulfona.

3. 6. 9 Viscosidade – descrito no item 3. 3. 1

3. 6. 10 Massa Específica– relação entre massa e volume à temperatura ambiente, utilizando-se um picnômetro, previamente calibrado para o volume e temperatura de utilização, dada em g/cm³.

Todos os equipamentos utilizados e descritos na metodologia analítica pertencem aos laboratórios de pesquisa do DEQ/UEM.

3. 7 LIMPEZA DAS MEMBRANAS

Conforme JIRARATANANON (1996) o fluxo de água deve ser medido em condições de referência (por exemplo 30 °C, 600 L/h e 3,0 bar de pressão) antes de cada experimento para verificar se houve retorno ao fluxo original.

A limpeza da **membrana cerâmica** seguiu as especificações do fornecedor, que consistiam em:

- Drenar o suco da unidade;
- enxaguar com água destilada até retirar o excesso de suco;
- recircular água destilada a 80 °C por 20-30 minutos para retirar todo o suco da unidade;
- recircular solução de hidróxido de sódio (0,8 %) a 80 °C por 30 minutos;
- enxaguar com água destilada até neutralização de pH;
- verificar o fluxo de água;

- se o fluxo de água não retornar ao original, recircular solução de ácido nítrico ou cítrico (0,5 %) por 30 minutos;
- enxaguar com água até neutralização de pH;
- recircular solução de hipoclorito de sódio (300 ppm) a temperatura ambiente por 30 minutos;
- enxaguar com água destilada.

A limpeza da **membrana de polissulfona** também seguiu as especificações do fabricante, ou seja:

- Drenar o suco da unidade;
- enxaguar com água destilada até remoção de todo suco;
- circular 0,5N NaOH à 50 °C por 1 hora;
- enxaguar com água destilada até neutralização do pH;

Opcional, se necessário

- circular hipoclorito de sódio a 50 °C, pH 10-11 por 1 hora;
- enxaguar com água destilada até neutralização;
- circular solução de hipoclorito de sódio (100 ppm) de 30 à 60 minuto;
- enxaguar com água destilada;
- medir o fluxo de água, se não for restaurado, repetir o procedimento.

3. 8 MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS

Os modelos matemáticos para fluxo de permeado e seu declínio, utilizados neste trabalho para a comparação com os resultados experimentais, estão descritos a seguir em detalhes.

3.81 Estudo do Modelo da Resistência

Conforme visto no capítulo 2, item 2.7, este modelo leva em conta que o fluxo de permeado tem que vencer a resistência da própria membrana e uma resistência adicional devido à camada de polarização e conseqüente *fouling* da membrana. No estudo realizado com reciclo total, a resistência da membrana limpa foi determinada pela equação (2.17),

$$J_w = \frac{\Delta P}{R_m} \quad (2.17)$$

onde J_w é o fluxo de permeação da água pura pela membrana limpa ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$).

As resistências ao *fouling* e da camada de polarização/gel foram determinadas medindo-se o fluxo de permeado do suco, através da equação (2.20), supondo-se o valor da resistência da membrana (R_m) constante, determinada com água pura inicialmente.

A resistência oferecida pela camada limite e de gel é uma função da pressão aplicada, isto é, $R_p = \phi \Delta P$. Então a equação (2.20) pode ser escrita da seguinte forma:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R'_m + \phi \Delta P} \quad (2.21)$$

ϕ é uma constante para cada combinação particular e da interação membrana/soluto.

O modelo dado pela equação (2.21), conceitualmente, ajusta dados da relação fluxo e pressão. Quando a pressão aplicada ΔP é baixa, o fluxo de permeado J_v é controlado por $R'_m = R_m + R_f$ e em valores altos de ΔP ($R'_m < R_f$), o fluxo se tornará independente da pressão e se aproximará do limite de $1/\phi$. A dependência de $R_p = \phi \Delta P$, foi avaliada neste trabalho e os valores de R'_m e ϕ determinados.

3. 8. 2 Análise do Declínio de Fluxo

A análise do declínio de fluxo de permeado com o tempo, foi feita com base nos mecanismos de bloqueio de poros, utilizando-se os dados experimentais obtidos com reciclo parcial (concentrando). A taxa de mudança de fluxo de permeado, durante uma filtração à pressão constante foi analisada por HERMIA (1982), para o caso da filtração estática *dead-end*. Este trabalho apresenta a base física para os quatro casos particulares de bloqueio de poros, já mencionados no capítulo 2, e o modelo foi generalizado para incluir a aplicação aos fluidos não newtonianos. Os quatro casos são: o *fouling* em profundidade, as duas versões do entupimento de poros (total e parcial) e a formação de torta.

Para a filtração tangencial (*cross-flow*) é necessário incluir o termo da remoção convectiva. Os mecanismos da remoção tangencial foram incorporados por FIELD *et al.* (1995) à lei de filtração clássica a pressão constante, desenvolvida por HERMIA (1982). A forma característica das leis de bloqueio de poros desenvolvida por eles é

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k_i \left(\frac{dt}{dV} \right)^{n_i} \quad (3.5)$$

onde V é o volume de filtrado coletado no tempo t , e k_i e n_i são constantes que dependem do mecanismo envolvido.

Como a análise da filtração por membrana é normalmente feita em termos de fluxo de permeado, a equação (3. 5) pode ser apresentada numa forma alternativa. Como $\frac{dV}{dt} = AJ$, segue-se que

$$\frac{d^2t}{dV^2} = \frac{d(1/AJ)}{dV} = -\frac{1}{AJ^2} \frac{dJ}{dV} = -\frac{1}{AJ^2} \frac{dJ}{dt} \frac{dt}{dV} = -\frac{1}{A^2 J^3} \frac{dJ}{dt} \quad (3.6)$$

A equação (3. 6) pode então ser escrita de uma forma fisicamente mais significante como

$$-\frac{1}{A^2 J^3} \frac{dJ}{dt} = k_i \left(\frac{1}{AJ} \right)^{n_i} \quad (3.7)$$

Os mecanismos causadores do *fouling* foram re-examinados por FIELD *et. al.* (1995), com o mecanismo do fluxo tangencial adicionado, quando apropriado.

3. 8. 2. 1 Lei da filtração para bloqueio completo

Normalmente com este mecanismo é assumido que cada partícula alcançando a membrana participa no bloqueamento por meio do selamento do poro. Um termo representando a taxa de remoção das partículas da entrada do poro será adicionado. A velocidade através do poro não bloqueado não é afetada, então a redução fracional no fluxo é igual à redução fracional na área aberta,

$$\frac{dJ}{dt} / J_0 = \frac{da}{dt} / a_0 \quad (3. 8)$$

A área no tempo t é, na ausência do termo de remoção, dada por

$$a = a_0 - \sigma V \quad (3. 9)$$

Combinando as equações (3. 8) e (3. 9), recordando que $dV / dt = AJ$ e que $a_0 = \varepsilon_0 A$, obtêm-se

$$\frac{dJ}{dt} = -(\sigma AJ / a_0) J_0 = -(\sigma J_0 / \varepsilon_0) J \quad (3. 10)$$

Se o fluxo tangencial atinge uma taxa constante de remoção de partículas da entrada dos poros, a equação para o decréscimo na área é modificada

$$-\frac{da}{dt} = \sigma AJ - E a_0 \quad (3. 11)$$

onde E é uma constante relacionada à porosidade da membrana e à taxa de remoção de partículas por unidade de área. Então

$$\frac{dJ}{dt} = -\left(\frac{\sigma J_0}{\varepsilon_0}\right) J + E J_0 \quad (3. 12)$$

A implicação da equação (3. 12) é que quando J é igual ou menor que $\frac{E \varepsilon_0}{\sigma}$, não haverá declínio de fluxo. Escrevendo $\frac{E \varepsilon_0}{\sigma}$ como j_c , a integração da equação (3. 12) resulta em

$$J = (J_0 - j_c) \exp(-(\sigma J_0 / \varepsilon_0) t) + j_c \quad (3. 13)$$

Uma forma simples dessa equação tem sido usada principalmente por razões empíricas. Alguns trabalhos tais como os de KOLTUNIEWICZ e NOWORYTA (1994), poderiam ser vistos como uma extensão das aproximações de HÉRMIA (1982), porém não foram apresentados originalmente como tal. No entanto, seu uso não é recomendado a não ser que o mecanismo de *fouling* seja descrito pelas equações acima. Nesse contexto j_c pode ser visto como fluxo crítico; se J é menor que j_c não há declínio de fluxo. Se J é maior que j_c , ocorre o declínio de fluxo e $j_c = J_{lim}$, que é o fluxo assintótico para grandes períodos de tempo, assumindo que $(\sigma J_0 / \varepsilon_0) = K_b$. A equação (3. 13) pode então ser escrita da forma:

$$J = J_{lim} + (J_0 - J_{lim}) e^{-K_b t} \quad (2. 43)$$

onde $K_b = \lambda$, taxa de declínio de fluxo e, $J_{lim} = J_f$, fluxo final, já definidos no capítulo 2, equação (2. 43).

3. 8. 2. 2 Lei da torta de filtração

O mecanismo que difere significativamente do bloqueio completo dos poros, é o da formação da torta de filtração. Neste caso a resistência total é composta por uma resistência à filtração, que é assumida ser constante e uma resistência devido à torta. Para a

filtração estática de partículas incompressíveis, a espessura da torta é proporcional ao volume filtrado e a resistência total é:

$$R = R_0 + \alpha' m = R_0 + \alpha' k_c V / A \quad (3.14)$$

onde α' = resistência específica da torta (m.kg^{-1}), m = massa da torta por unidade de área, e k_c = constante de filtração relacionando m a V (é uma função de certas propriedades físicas), (kg.m^{-3}).

Na filtração clássica as equações são resolvidas para mostrar que este mecanismo resulta numa relação linear entre V e t/V . Uma análise equivalente resulta numa equação que será de grande interesse, para análise do desempenho da membrana

$$\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} = \frac{\alpha' k_c}{J_0 R_0} \int_0^t J dt \quad (3.15)$$

A equação (3.15) é para a filtração estática. Um termo levando em conta o fluxo tangencial pode ser obtido analiticamente. Para o tempo t , a equação (3.15) pode ser escrita como:

$$R = R_0 + \alpha' \left(k_c V / A - \int_0^t S dt \right) \quad (3.16)$$

onde S é a taxa de desgaste da torta por unidade de área em $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Assumindo S invariante com o tempo, pode-se rapidamente ser mostrado que

$$\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} = \frac{\alpha' k_c J}{J_0 R_0} \int_0^t J dt - \frac{\alpha' S t}{J_0 R_0} \quad (3.17)$$

Então

$$-\frac{1}{J^2} \frac{dJ}{dt} = \frac{\alpha' k_c J}{J_0 R_0} - \frac{\alpha' S}{J_0 R_0} \quad (3.18)$$

Escrevendo $G = \alpha' k_c / (J_0 R_0)$ e $j_s = S / k_c$ obtêm-se

$$-\frac{1}{J^2} \frac{dJ}{dt} = G(J - j_s) \quad (3.19)$$

Esta equação pode ser resolvida (desenvolvimento no ANEXO A. 1), obtendo-se

$$Gt = \frac{1}{j_s^2} \left[\ln \left(\frac{J}{J_0} \frac{J_0 - j_s}{J - j_s} \right) - j_s \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (3.20)$$

j_s pode ser considerado como fluxo crítico, uma vez que $\frac{dJ}{dt} = 0$ quando $J = j_s$,

3. 8. 2. 3 Lei de filtração para o bloqueio intermediário

Cada partícula não necessariamente bloqueia totalmente um poro; a probabilidade de partículas deixarem a superfície da membrana é levada em conta. O modelo físico resulta em:

$$\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} = \sigma t \quad (3.21)$$

Para a filtração tangencial, incluindo um fator de retorno de fluxo B' , a taxa de declínio é dada pela seguinte equação, obtida da equação (3. 21)

$$-\frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} = \sigma J - B' \quad (3.22)$$

Escrevendo $j_i = \sigma B'$ e resolvendo obtêm-se a equação implícita para J (desenvolvimento no ANEXO A. 2)

$$\sigma t = \left(\frac{1}{j_i} \right) \ln \frac{J_0 - j_i}{J_0} \cdot \frac{J}{J - j_i} \quad (3.23)$$

Esta equação é útil na análise da fase inicial do declínio de fluxo. j_i pode ser considerado novamente o fluxo crítico. O valor anterior j_s é o valor limite se a deposição

da torta deve ser evitada, enquanto j_i é o valor limite se o bloqueio intermediário deve ser evitado.

3. 8. 2. 4 Lei do bloqueio padrão

Derivando esta lei, se assume que o volume dos poros decresce devido à deposição das partículas dentro dos poros. Na filtração clássica as equações são resolvidas para mostrar que o *fouling* deste tipo resulta numa relação linear entre t e $\frac{t}{V}$. Uma análise equivalente em termos de fluxo de permeado gera (desenvolvimento no ANEXO A. 3)

$$\frac{1}{J^{0.5}} = \frac{1}{J_0^{0.5}} + (K'_s/2)A^{0.5}t \quad (3. 24)$$

O termo K'_s é definido por HERMIA e é o valor tomado por k_i na equação (3. 5) quando $n_i = 3/2$, sendo este o valor característico para esta forma de *fouling*. Esta forma de *fouling* não considera a retro difusão, da membrana, para a corrente principal.

As equações (3. 12), (3. 19), (3. 22) e (3. 24) serão todas da forma:

$$-\frac{dJ}{dt} J^{n_i-2} = k_i(J - J^*) \quad (3. 25)$$

Para a torta de filtração $n_i=0$, para bloqueio completo de poros, $n_i = 2,0$; para o bloqueio intermediário $n_i=1$ e para o bloqueio padrão $n_i=1,5$; sendo $J^* = J_{lim} = 0$. Portanto a equação (3. 25) é característica do fluxo tangencial com as constantes k_i e n_i tendo diferentes valores dependendo do mecanismo do *fouling*.

Em cada caso o termo J^* pode ser considerado como o *fluxo crítico* que não deve ser excedido se o *fouling* deve ser evitado, havendo o *fouling* e o conseqüente declínio de fluxo, $J^* = J_{lim}$, que é o fluxo assintótico para grandes períodos de tempo.

A solução da equação (3. 25) ainda foi apresentada para cada caso particular por FIELD citado em SCOTT e HUGHES (1996), nas formas:

Para bloqueio padrão de poros

$$J = J_0 \left(1 + \frac{1}{2} K_s A J_0 t\right)^{-2} \quad (3.26)$$

Para bloqueio intermediário

$$J = J_0 (1 + K_i A J_0 t)^{-1} \quad (3.27)$$

Para torta de filtração

$$J = J_0 (1 + 2K_c (A J_0)^2 t)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

Estas equações podem ser agrupadas juntas numa forma geral

$$J = J_0 \left[1 + k_i (2 - n_i) (A J_0)^{(2 - n_i)} t \right]^{\frac{1}{(n_i - 2)}} \quad (3.29)$$

onde os valores de n_i para as equações (3.26) – (3.29) são respectivamente 1,5; 1,0 e 0.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. 1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DOS SÓLIDOS EM SUSPENSÃO DOS SUCOS DE ACEROLA E ABACAXI. DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO.

Uma das características importantes que afetam o desempenho de processos de ultrafiltração é o tamanho das partículas que compõem o produto a ser ultrafiltrado. Dependendo da distribuição de tamanhos das partículas e dos poros da membrana, pode-se ter o bloqueio completo e/ou parcial dos mesmos, a formação de uma camada secundária que passa a constituir o próprio meio filtrante ou ambos. Tais mecanismos influem no fluxo de permeado pela membrana.

Utilizaram-se dois lotes de suco de acerola. O primeiro, (lote 1), adquirido da indústria de sucos FRUTEZA com 2 % de polpa já pasteurizado, que foi utilizado na verificação inicial do efeito do tratamento enzimático sobre a viscosidade do fluido; na verificação do efeito da temperatura e pressão sobre o fluxo permeado e no processamento com concentração. O segundo lote, (lote 2) se consistiu de polpa congelada, proveniente da Fazenda Experimental da UEM, e foi utilizado na verificação da influência do tratamento enzimático nos processos de ultrafiltração. A percentagem de polpa de 2 % foi obtida por peneiramento seguido de centrifugação caso fosse necessário. Como estes sucos são provenientes de locais diferentes, processados de maneiras diferentes, faz-se necessário a caracterização quanto ao tamanho das partículas que os compõem, pois estas tem efeito sobre o comportamento reológico dos sucos.

As distribuições de tamanhos dos sólidos suspensos dos sucos de acerola (lote 1 e lote 2) e abacaxi, foram determinadas antes do tratamento enzimático e após o mesmo. Nas Figuras 4. 1 e 4. 2 são mostradas as distribuições de tamanho de partículas dos sucos de acerola e abacaxi, respectivamente.

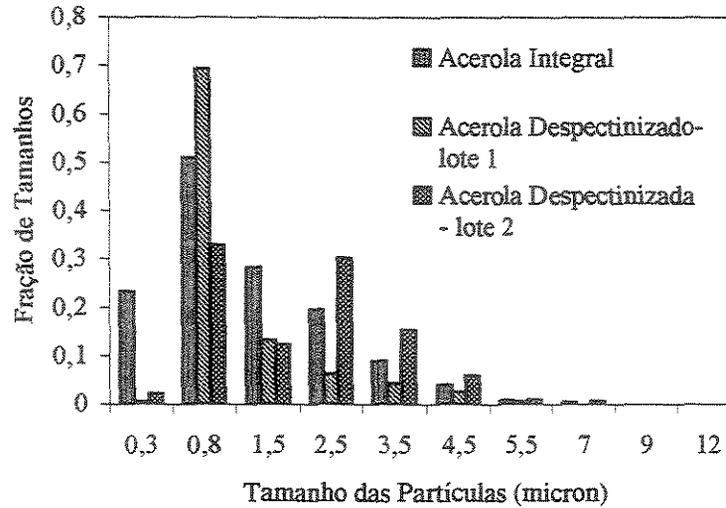


Figura 4. 1 Distribuição de tamanhos das partículas que compõem os sólidos suspensos do suco de acerola antes (integral) e após a despectinização do mesmo.

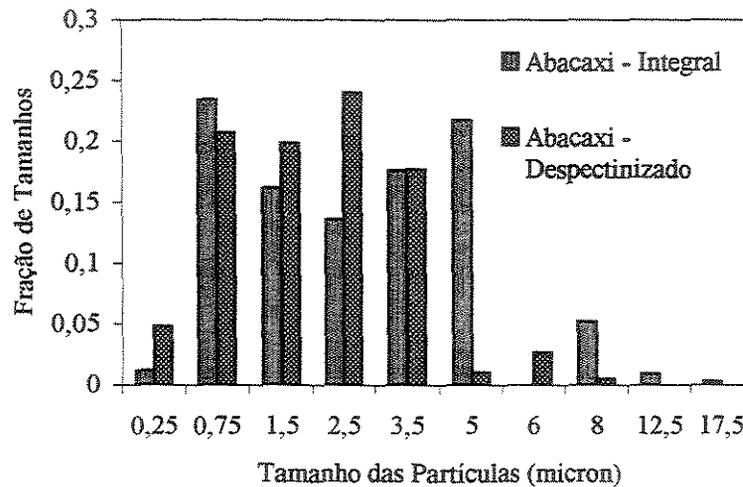


Figura 4. 2 Distribuição de tamanhos das partículas que compõem os sólidos suspensos do suco de abacaxi antes (integral) e após a despectinização do mesmo.

Calculou-se o diâmetro médio das partículas insolúveis dos sucos pela Equação de Sauter

$$\bar{D}_p = \frac{I}{\sum_{i=1}^{i=n} (X_i / D_i)} \quad (4. 1)$$

onde

\bar{D}_p - Diâmetro médio das partículas, μm

X_i - Fração de tamanhos das partículas (número de partículas de um determinado diâmetro/ número total de partículas),

D_i - Diâmetro da partícula de um determinado tamanho, μm .

Encontrou-se que o diâmetro médio das partículas do suco de acerola integral, lote 1, foi de $0,74 \mu m$ e após o tratamento enzimático de $0,94 \mu m$, para o suco de lote 2 o diâmetro médio das partículas após tratamento enzimático foi de $1,28 \mu m$, enquanto que para o suco de abacaxi integral obteve-se o diâmetro médio de partícula de $1,28 \mu m$ e após o tratamento enzimático de $1,38 \mu m$. Observa-se que o tratamento enzimático aumenta o tamanho das partículas de sólidos suspensos, devido à redução da repulsão eletrostática entre as nuvens de partículas, fazendo com que elas se agrupem.

Observou-se que os tamanhos das partículas do suco de acerola são menores do que as do suco de abacaxi, porém o mais significativo é que para o lote 1 ocorre uma concentração de partículas num determinado diâmetro, que no caso é de $0,8 \mu m$ e para o lote 2 e para o suco de abacaxi. Observa-se uma concentração de partículas entre $0,8$ e $3,5 \mu m$ para a acerola lote 2 e entre $0,8$ e $4,5 \mu m$ para o suco de abacaxi.

4. 2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO SOBRE A VISCOSIDADE DOS SUCOS

Nos processos de separação com membranas, as características físico químicas e reológicas do produto a ser alimentado à membrana são fundamentais para a eficiência e desempenho do processo.

Visando os objetivos deste trabalho, o estudo da influência destas características se torna altamente significativo. Dentre as características, a viscosidade se destaca pois afeta diretamente o desempenho das membranas. Este desempenho é expresso pelo fluxo de

permeado, que de acordo com o modelo da resistência, é inversamente proporcional à mesma.

O tratamento enzimático afeta a viscosidade do produto, pois reduz o tamanho de macromoléculas presentes e tais fatores influem diretamente no fluxo de permeado.

Segundo TRIFIRÓ *et al.* (1987) citado por QUEIROZ (1998) sucos e purês são considerados, sob o ponto de vista reológico, como fluidos pseudoplásticos e o afastamento do comportamento newtoniano é determinado pelo conteúdo de polpa do produto, acrescentando que sucos despolpados ou com pouca polpa se comportam como newtonianos. Aumentado-se o conteúdo de polpa, aumenta-se o caráter pseudoplástico. Uma ação enzimática ou mecânica, que modifique a estrutura da polpa, terá repercussão no seu comportamento reológico. Observou-se neste trabalho que os sucos de acerola (lote 1) e de abacaxi com 2 % de polpa, apresentam caráter newtoniano, o que pode ser visto pela Tabela 4. 1. Nota-se que o coeficiente de correlação para o modelo newtoniano é próximo de 1.

Observando a dependência em relação ao teor de sólidos insolúveis, da viscosidade aparente a 300 s^{-1} , QUEIROZ (1998) concluiu que a fração de sólidos do suco de abacaxi, passado em malha de 0,149 mm, apresentou comportamento newtoniano e que a eliminação das partículas com dimensões inferiores a este valor, pouco influenciou na redução da viscosidade. O valor da viscosidade do suco natural de abacaxi passado na malha de 0,149 mm, com 0,26 g de sólidos insolúveis/100g de suco a 30 °C foi de 2,7 mP.s. O valor da viscosidade para o suco natural centrifugado foi de 2,0 mPa.s.

Como um dos objetivos do trabalho é melhorar o desempenho da ultrafiltração, utilizou-se a enzima Citrozym Ultra L (Novo Nordisk) no tratamento enzimático, indicada para aplicações da indústria de cítricos e de frutas tropicais.

Segundo o catálogo da Novo Nordisk as dosagens recomendadas para redução da viscosidade de sucos varia de 5 a 30 ppm a temperatura ambiente e tempo de reação de 30 à 90 minutos, no pH de aplicação (3,0 – 4,0).

Para se ter uma noção da melhor dosagem de enzimas, na redução da viscosidade dos sucos, inicialmente procedeu-se um estudo da influência da concentração de enzima, temperatura e tempo sobre a viscosidade dos mesmos. Devido à degradação dos sucos de frutas com a temperatura, optou-se por estudar estes efeitos, à temperaturas de 30 e 40°C.

Tabela 4. 1 Características reológicas dos sucos integrais, com 2% de polpa, de acerola (lote 1) e abacaxi.

Modelos	Acerola (lote 1)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Lei da Potência	n	1,044	0,870	0,995	0,0809
	K^n	0,0022	0,0054	0,0016	0,0053
	R^2	0,995	0,982	0,991	0,974
Modelo de Bingham	τ_0	0,240	0,932	-0,483	1,084
	η	0,0029	0,0022	0,0017	0,0013
	R^2	0,991	0,997	0,996	0,996
Lei da Viscosidade de Newton	μ	0,00289	0,00231	0,00159	0,00144
	R^2	0,991	0,993	0,994	0,983
Modelos	Abacaxi	20°C	30°C	40°C	50C
Lei da Potência	n	1,410	0,979	0,841	1,538
	K^n	0,0002	0,0027	0,0056	0,000
	R^2	0,962	0,996	0,989	0,957
Modelo de Bingham	τ_0	-2,607	-0,088	0,514	-2,355
	η	0,0034	0,0024	0,0020	0,0020
	R^2	0,997	0,999	0,998	0,983
Lei da Viscosidade de Newton	μ	0,00314	0,00243	0,00205	0,00174
	R^2	0,993	0,999	0,996	0,991

Obs: τ (Pa.m⁻²), γ (s⁻¹), η (Pa.s), μ (Pa.s), K^n (Pa.sⁿ)

Na Tabela 4. 2 são apresentados os valores da redução da viscosidade, relativas a uma amostra de suco controle, submetida ao mesmo tempo e temperatura dos sucos tratados, do suco de abacaxi com o tempo, tratado a 30 e 40 °C.

Não ocorreram variações significativas a 30 °C, para as diferentes concentrações de enzima. A redução da viscosidade em todas as situações, até 5 horas de tratamento, foi em torno de 25 %.

Observou-se que a partir de 1 hora, tratando o suco a 40 °C, já se obteve uma redução de 32,9 % com 20 ppm de enzimas. O tempo de tratamento não influenciou na redução da viscosidade, logo um tempo de tratamento entre 1 e 2 horas, é suficiente para que se atinja um valor menor e constante de viscosidade.

Tabela 4. 2 Redução percentual da viscosidade do suco de abacaxi tratado à três concentrações

Tratamento a 30 °C			
Tempo(h)	10 ppm	20 ppm	30 ppm
1	24,1 %	23,7 %	24,1 %
3	23,9 %	23,5 %	23,5 %
5	26,0 %	30,0 %	30,0%
Tratamento a 40°C			
Tempo (h)	5ppm	10ppm	20ppm
1/2	19,3 %	26,5 %	24,1 %
1	24,1 %	26,2 %	32,9 %
2	19,3 %	24,5 %	34,1 %
3	24,1 %	25,1 %	34,9 %
4	28,5 %	24,5 %	36,9 %
6	21,6 %	24,6 %	25,8 %
23	22,1 %	36,9 %	35,0 %

Na Tabela 4. 3 são apresentados os valores da redução da viscosidade do suco de acerola com o tempo, tratado à 30 e 40 °C, relativos a uma amostra controle (mesma temperatura e tempo da amostra).

Tabela 4. 3 Redução percentual da viscosidade do suco de acerola (lote 1) tratado a três concentrações de enzima

Tratamento a 30 °C			
Tempo(h)	10 ppm	20 ppm	30 ppm
1/2	27,0 %	27,0 %	27,0 %
1	27,0 %	27,0%	27,0%
2	31,0%	27,0%	30,0%
3	26,0%	30,0%	30,0%
4	34,0%	35,0%	35,0%
5	35,0%	25,5 %	26,0%
6	15,0%	22,1 %	22,0%
20	21,6 %	22,0%	22,0%

Tratamento a 40 °C			
Tempo (h)	10ppm	20ppm	30ppm
1/2	45,6 %	45,0 %	46,9 %
1	33,1 %	35,3 %	36,0 %
2	36,2 %	30,8 %	33,1 %
3	39,9 %	36,1 %	36,1 %
5	29,4 %	34,5%	31,4 %
7	29,3 %	45,5%	46,4 %

Na temperatura de 30 °C observou-se uma redução da viscosidade de ± 30 %, entre 1 e 2 horas de tratamento, sendo que a mesma permaneceu constante após este tempo. A 40 °C obteve-se uma redução de 45 % em todas as concentrações com meia hora de tratamento. Após 2 horas não se observaram variações significativas do valor absoluto da viscosidade, o que significa que a enzima já havia hidrolizado todo substrato.

A influência da concentração de enzimas sobre a viscosidade dos sucos foi significativa, mesmo com 10 ppm, porém para o suco de abacaxi a condição de 20 ppm foi a que forneceu a maior redução.

O aumento da temperatura de tratamento de 30 para 40 °C representou um aumento na redução da viscosidade de 23,7 para 32,9 % no suco de abacaxi e de 27,0 para 35,3 % no de acerola, após uma hora de tratamento, com 20 ppm de enzimas. Em função destas observações optou-se por tratar o suco inicialmente a 40 °C, com 20 ppm de enzimas por um tempo de uma hora e meia.

Os sucos tratados também foram avaliados reologicamente, e mostraram, da mesma forma, comportamento newtoniano, conforme é mostrado na Tabela 4. 4.

Os coeficientes de correlação dos modelos de Bingham e Newtoniano são muito próximos para os dois sucos. Nota-se que os valores da tensão inicial do modelo de Bingham é muito pequena e que o valor da viscosidade aparente é praticamente igual ao valor da viscosidade do fluido newtoniano. Se compararmos os valores de tensão inicial com os valores de tensão máxima, estes podem ser desprezados, pois se tornam insignificantes e o suco pode ser representado como fluido newtoniano.

As energias de ativação foram determinadas para o escoamento dos sucos naturais e tratados através de uma equação tipo Arrhenius, sendo que o efeito da temperatura sobre a viscosidade está mostrado nas figuras 4.3 e 4.4, para os sucos de abacaxi e acerola, respectivamente. As energias de ativação obtidas foram de 4,64 kcal/gmol para suco de acerola integral (7,0 °Brix); 3,53 kcal/gmol para o suco de acerola despectinizado (7,0 °Brix); 3,58 kcal/gmol para o suco de abacaxi natural (13 °Brix) e 3,53 kcal/gmol para o despectinizado (13 °Brix). A energia de ativação encontrada por DA MATTA (1999), para polpa de acerola com Brix de 7,5 foi de 2,33 kcal/gmol. SARAVACOS (1970) citado por ALVARADO e ROMERO (1989), encontrou um valor de 3,50 kcal/gmol para o suco de maçã turvo, com 10 °Brix; ALVARADO e ROMERO (1989) encontraram 4,59 kcal/gmol para o suco de laranja com 8,5 °Brix e 4,51 kcal/gmol para o suco de pêra com 14,8 °Brix.

Segundo SARAVACOS (1970) há um efeito muito grande da temperatura sobre a viscosidade de sucos de frutas, e a energia de ativação para o escoamento aumenta com a concentração do suco e diminui com a presença de partículas em suspensão

Tabela 4. 4 Características reológicas dos sucos de acerola e abacaxi tratados com 20 ppm de enzimas à temperatura de 40 °C

Modelos	Acerola (lote 1)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Lei da Potência	n	0,977	0,977	0,779	1,058
	K^n	0,0020	0,0017	0,0052	0,0006
	R^2	0,979	0,993	0,938	0,988
	τ_0	0,488	0,292	0,459	-0,281
Modelo de Bingham	η	0,0016	0,0014	0,0012	0,0010
	R^2	0,989	0,997	0,976	0,997
	μ	0,00166	0,00146	0,00129	0,00092
Lei da Viscosidade de Newton	R^2	0,987	0,9965	0,972	0,995
	Modelos	Abacaxi	20 °C	30 °C	40 °C
Lei da Potência	n	1,095	0,988	1,08	1,05
	K^n	0,0014	0,0023	0,0011	0,0011
	R^2	0,994	0,997	0,976	0,997
	τ_0	-0,029	0,589	0,343	-0,094
Modelo de Bingham	η	0,0026	0,0020	0,0017	0,0015
	R^2	0,995	0,994	0,992	0,996
	μ	0,0258	0,00212	0,00172	0,00148
Lei da Viscosidade de Newton	R^2	0,995	0,991	0,991	0,996

Obs: τ (Pa.m⁻²), γ (s⁻¹), η (Pa.s), μ (Pa.s), K^n (Pa.sⁿ)

RAO (1987) enfatiza o fato de que o conteúdo de açúcares é importante, mas em suspensões de plantas alimentícias a energia de ativação aumenta com o conteúdo de açúcares e decresce com o aumento do conteúdo de polpa. Observamos, neste trabalho, que

houve uma diminuição da energia de ativação dos sucos após o tratamento enzimático, indicando a quebra da pectina e de celulose e hemicelulose pela enzima. A influência da pectina fica evidente quando se verifica ser o valor da energia de ativação do suco de acerola, maior do que o de abacaxi, mesmo possuindo uma concentração de açúcares maior, pois a concentração de pectinas no suco de acerola é no mínimo 3 vezes maior, do que no suco de abacaxi.

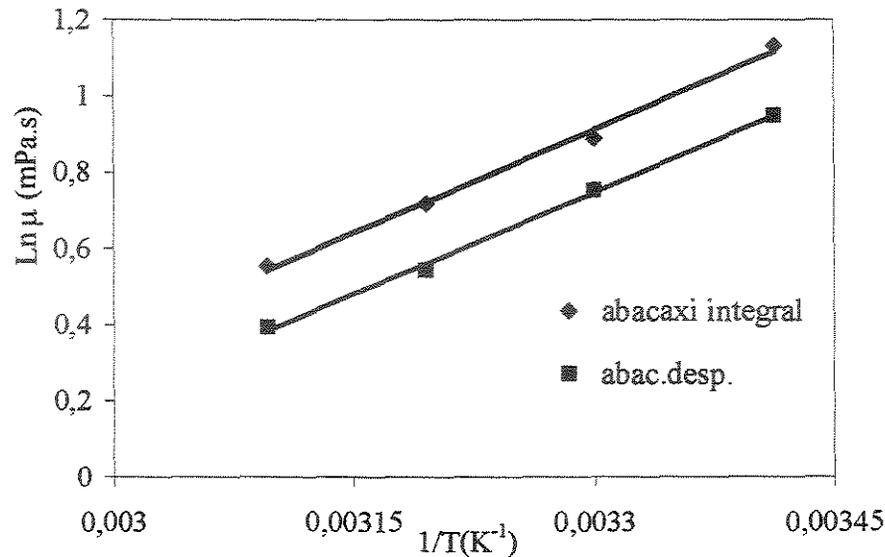


Figura 4. 3 Efeito da temperatura sobre a viscosidade do suco de abacaxi

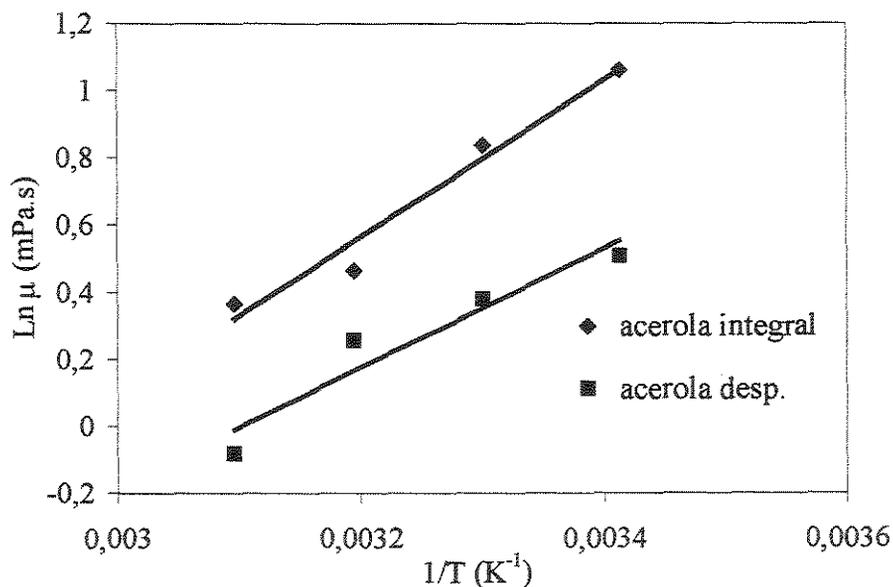


Figura 4. 4 Efeito da temperatura sobre a viscosidade do suco de acerola

4.3 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO ENZIMÁTICO NA ULTRAFILTRAÇÃO

A influência do tratamento enzimático na ultrafiltração dos sucos de acerola (lote 2) e abacaxi foi avaliada, utilizando-se inicialmente a membrana fibra oca. Foram avaliados os efeitos de concentração de enzimas (20, 100 e 300 ppm), tempo (30, 90 e 150 min) e temperatura de tratamento (30, 40 e 50 °C). Para a membrana cerâmica avaliou-se o efeito da concentração das enzimas. Durante o tratamento enzimático acompanhou-se a variação dos parâmetros: pectina, turbidez, e viscosidade.

4.3.1 Efeito do Tratamento Enzimático na Pectina Total dos Sucos

A pectina é uma molécula similar ao amido, exceto que a unidade repetitiva (resíduo) da pectina é o ácido galacturônico ao invés da glicose, como no amido. O ácido galacturônico é também muito similar à glicose, exceto que um dos carbonos tem um grupo -COOH anexado ao invés de um -CH₂ - OH. A cadeia de pectina, é mantida junta por uma ligação entre, o carbono 1 de um ácido galacturônico e o carbono 4 do próximo e assim por diante. A pectinase, rompe as ligações entre estes ácidos galacturônicos, produzindo fragmentos menores. O mecanismo catalítico introduz água, por isso a pectinase é conhecida como enzima hidrolítica. Ela rompe uma molécula de água e adiciona -H a um carbono e um -OH ao outro.

As enzimas pectolíticas quebram as moléculas de pectina, o que facilita a formação de flocos pectina-proteína. As pectinas, formam uma camada protetora sobre as proteínas em suspensão, em um meio ácido (pH=3,5). As moléculas de pectina carregam uma carga negativa, o que causa uma certa repulsão entre elas. A pectinase degrada essas pectinas e expõe parte da proteína positivamente carregada. A repulsão eletrostática entre as nuvens de partículas é desta maneira reduzida de modo que elas se agrupem. Por isso a quantidade de pectina no suco decresce, enquanto o ácido galacturônico permanece no suco. Os compostos galacturônicos não precipitam com 96 % de etanol e não contribuem com a turbidez do suco. Mesmo sabendo-se que as pectinas dificultam a clarificação, deve-se considerar que outros polissacarídeos também influenciam na clarificação e filtração. O amido, em particular, pode dificultar a clarificação e causar um nevoeiro secundário.

A redução de pectina total, obtida após o tratamento enzimático é mostrada na Figura 4. 5. A redução máxima de pectina foi alcançada depois de 80 min.

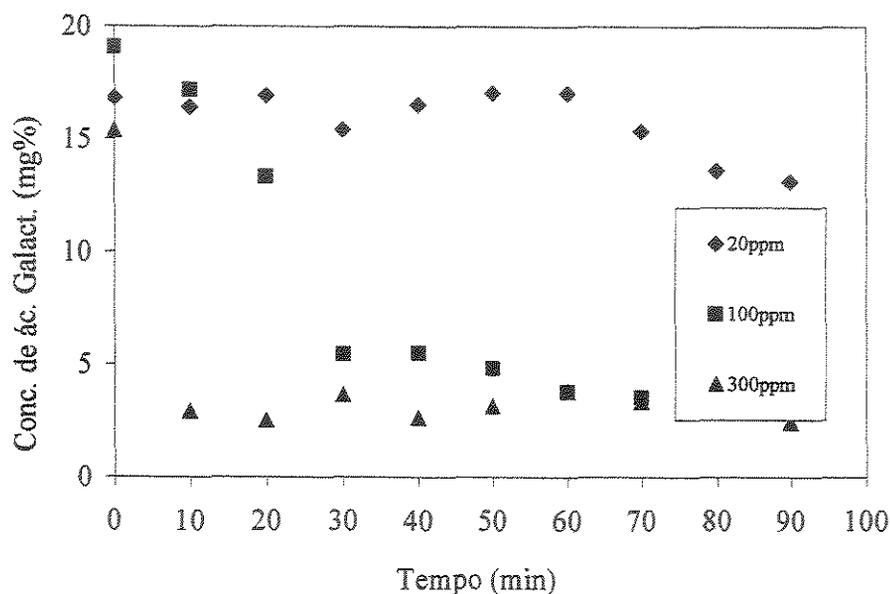


Figura 4. 5 Influência do tratamento enzimático, com a enzima Citrozym Ultra-L, na redução da pectina total no suco de acerola.

A Tabela 4. 5 mostra a redução percentual da concentração de ácido galacturônico nos sucos de acerola e abacaxi, em várias concentrações de enzimas. Para o suco de abacaxi ocorreu uma maior redução na mais baixa concentração enzimática. Com o aumento da concentração de enzimas ocorreu um aumento do ácido galacturônico. Como é conhecido, o suco de abacaxi tem uma quantidade três vezes menor de pectina que o suco de acerola.

JANSER (1997) relata que o abacaxi tem maiores quantidades de hemicelulose e celulose que a cereja, e que este tem um alto conteúdo de galactomanann. Galactomanann é um polissacarídeo neutro, com alta capacidade de se unir à água e formar soluções viscosas, até mesmo quando fortemente diluídas. Para a clarificação do suco de abacaxi é necessário usar uma preparação de enzima com alta atividade de galactomannase, juntamente com um espectro largo de atividades pectolíticas, hemicelulíticas e celulíticas.

Os métodos de análise utilizados para determinar a pectina total podem resultar em erros significativos se altos níveis de carboidratos estiverem presentes nas amostras de pectinas (KINTNER e BUREN, 1982). Assim, como a hemicelulose e a celulose são

quebradas, o que pode ser visto pela redução da viscosidade do suco, o galactomanam é liberado dos fragmentos da célula, liberando o ácido galacturônico para o suco, que aumenta com o aumento da concentração da enzima.

A concentração de ácido galacturônico diminuiu com o aumento da concentração da enzima para o suco de acerola, o que condiz com o observado por ALVAREZ *et al.* (1998) quando tratou o suco de maçã.

Tabela 4. 5 Redução da concentração do ácido galacturônico nos sucos de acerola e abacaxi em várias concentrações enzimáticas

Concentração de Enzima (ppm)	Concentração do ácido galacturônico no suco de acerola (mg %)	Redução (%)	Concentração do ácido galacturônico no suco de abacaxi (mg %)	Redução (%)
0	17,06	-	5,18	-
20	13,35	21,80	3,26	37,09
100	4,15	75,70	3,41	34,13
300	3,06	82,08	3,83	26,16

A Tabela 4. 6 mostra a influência da temperatura e do tempo durante o tratamento enzimático, utilizando-se uma concentração de 20 ppm de enzimas.

Analisando-se a Tabela 4. 6, nota-se um aumento na redução de ácido galacturônico para os dois sucos com o tempo, o que era esperado devido ao maior tempo de atuação da enzima. Já o aumento da temperatura, só aumentou a redução de ácido galacturônico para o suco de acerola, diminuindo no suco de abacaxi. Isso deve ter ocorrido em função de uma liberação mais acentuada do ácido galacturônico, devido à exposição ao calor.

Tabela 4. 6. Redução da concentração do ácido galacturônico nos sucos de acerola e abacaxi, tratados com 20 ppm de enzimas, em tempos e temperaturas diferentes, em relação ao suco integral.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração do ácido galacturônico no suco de acerola (mg %)	Redução (%)	Concentração do ácido galacturônico no suco de abacaxi (mg %)	Redução (%)
40	30	19,41	12,00	3,93	9,40
	90	13,36	21,80	3,41	34,13
	150	12,91	27,00	2,61	40,03
30	90	11,04	0,00	1,99	39,13
40	90	13,35	21,80	3,41	34,13
50	90	11,59	30,97	2,37	31,03

4. 3. 2 Efeito do Tratamento Enzimático na Turbidez dos Sucos

A Figura 4. 6 mostra a redução da turbidez durante o tratamento enzimático do suco de abacaxi, como um resultado da aglomeração da névoa. Pode ser observado que a clarificação foi completada dentro de aproximadamente 60 min quando a pectina total não tinha sido totalmente degradada. O decréscimo na turbidez foi rápido durante os primeiros 10 min e muito mais lento depois. Este comportamento foi observado por ALVAREZ *et al.* (1998) com suco de maçã tratado com o Pectinex 3XL.

A Tabela 4. 7 mostra que a que a turbidez do suco de acerola aumentou com a concentração de enzimas, o que significa que o tratamento enzimático com a enzima pectinase quebrou as moléculas de pectina em moléculas tão pequenas que elas ficaram solúveis em álcool. Isto impede a aglomeração de todas elas (a redução da repulsão eletrostática entre as nuvens de partículas não ocorreram efetivamente) e somente poucas moléculas se unem. As menores moléculas permaneceram em suspensão causando o aumento da turbidez.

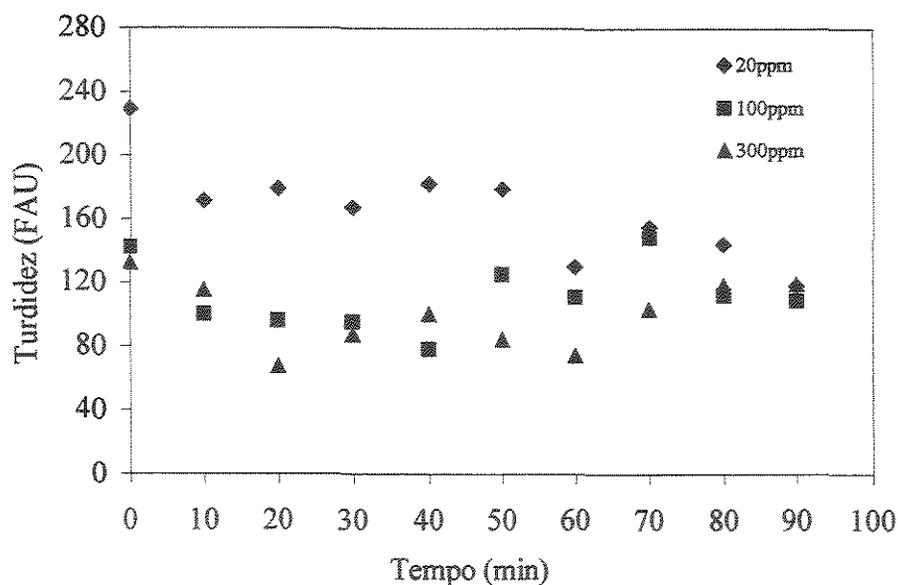


Figura 4. 6. Influência do tratamento enzimático, com a enzima Citrozym Ultra-L, na turbidez dos sucos de abacaxi

Tabela 4. 7. Redução da turbidez dos sucos de acerola e abacaxi, em várias concentrações enzimáticas

Concentração de Enzima (ppm)	Turbidez do suco de acerola (FAU)	Redução (%)	Turbidez do suco de abacaxi (FAU)	Redução(%)
0	67,30	-	167,60	-
20	91,30	-35,66	139,00	17,11
100	77,30	-14,86	123,00	26,65
300	90,30	-34,18	113,30	32,44

O aumento do tempo de tratamento fez com que houvesse um aumento relativo da turbidez para o suco de acerola e uma diminuição da turbidez para o suco de abacaxi. Já o aumento da temperatura causou uma diminuição relativa dos valores de turbidez em ambos os sucos. A Tabela 4. 8 mostra os resultados obtidos.

A turbidez do suco de acerola aumentou com o tempo conforme pode-se observar pela Tabela 4. 8. Este comportamento foi observado por CHANG *et al.* (1994) para o suco de ameixa tipo *Au Red*. Neste trabalho, seis sucos de ameixa distintos foram analisados quando submetidos à tratamento enzimático e purificação. A limpidez, como a percentagem de luz transmitida de amostras de suco, esteve mais alta que o controle em todos os casos, exceto no suco de ameixa tipo *Au Red*.

Tabela 4. 8 Redução da turbidez dos sucos de acerola e abacaxi, em vários tempos e temperaturas

T(°C)	Tempo (min)	Turbidez do suco de acerola (FAU)	Redução (%)	Turbidez do suco de abacaxi (FAU)	Redução(%)
40	30	92,00	-22,70	171,00	-18,75
	90	91,30	-35,66	123,00	17,11
	150	98,00	-40,00	73,00	43,85
30	90	97,00	-41,04	146,00	51,50
40	90	91,30	-35,66	123,00	17,11
50	90	89,00	-32,24	116,50	39,95

4. 3. 3 Efeito do Tratamento Enzimático na Viscosidade dos Sucos

A viscosidade foi reduzida 22,3 % e 30 % para os sucos de acerola e abacaxi, respectivamente, durante o tratamento enzimático com 300 ppm, como mostrado nas Figuras 4. 7 e 4. 8. Esta redução está relacionada a um decréscimo na massa molecular das pectinas, celulosas e hemicelulosas, com o tempo de atuação da enzima. Após 60 min, comparando-se os valores de viscosidade e relacionando-os a quantidade de ácido galacturônico, aproximadamente 80 % da pectina total do suco de acerola e 30 % da pectina total do suco de abacaxi foram despolimerizadas.

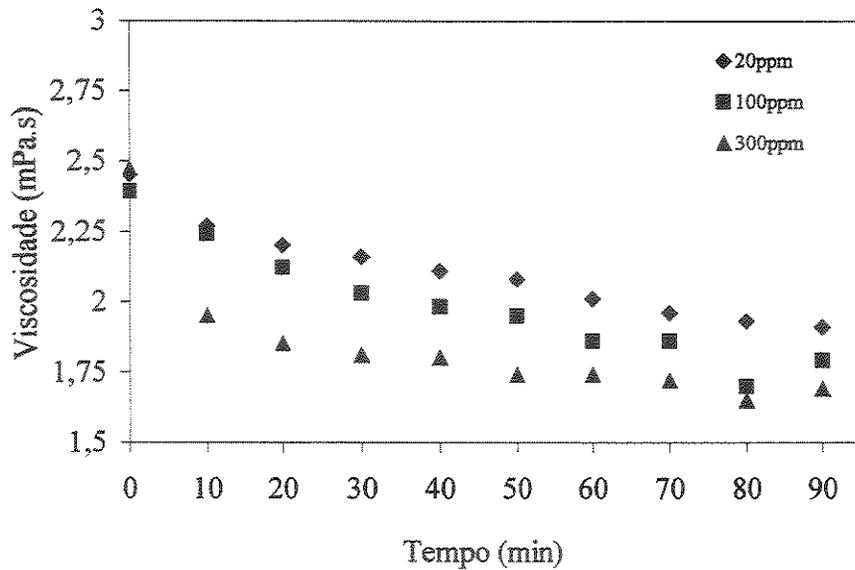


Figura 4. 7 Influência do tratamento enzimático, com a enzima Citrozim Ultra L a várias concentrações, na viscosidade do suco de abacaxi

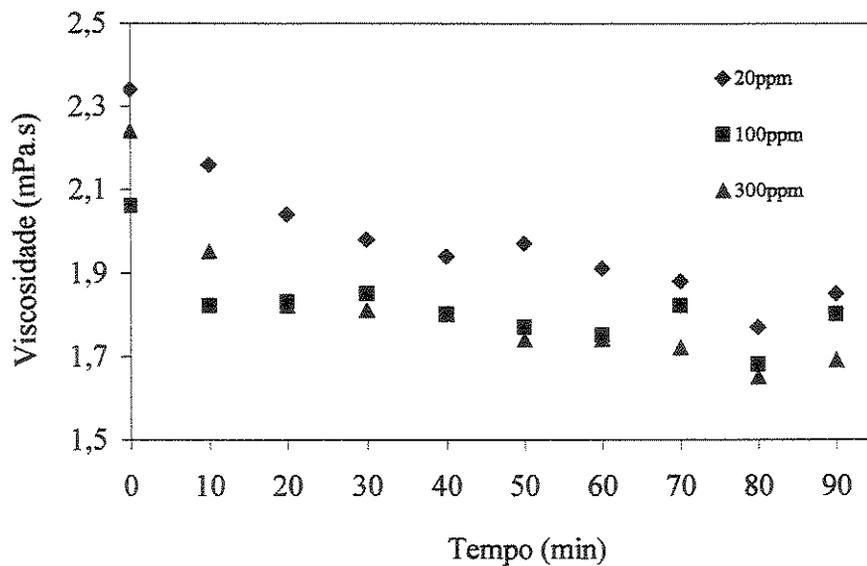


Figura 4. 8 Influência do tratamento enzimático, com a enzima Citrozim Ultra L, a várias concentrações, na viscosidade do suco de acerola

A Tabela 4. 9 mostra o aumento na redução percentual da viscosidade com o aumento da concentração de enzima. Este comportamento está de acordo com

BAUMANN, citado em BIRCH *et al.*(1981). Uma redução importante na viscosidade pode ser notada, até mesmo com pequenas quantidades de enzima (20 ppm), no entanto, a redução da pectina total alcança um máximo com uma concentração de enzima de 300 ppm, para ambos os sucos.

Tabela 4. 9 Redução percentual da viscosidade com o aumento das concentrações enzimáticas

Concentração de Enzima (ppm)	Viscosidade do suco de acerola (mPa.s)	Redução (%)	Viscosidade do suco de abacaxi (mPa.s)	Redução (%)
0	2,21	-	2,437	-
20	1,81	18,09	1,92	21,21
100	1,74	21,27	1,75	28,19
300	1,67	24,43	1,67	31,47

A influência, do tempo e da temperatura durante o tratamento enzimático, sobre a viscosidade do suco pode ser observado na Tabela 4. 10.

A Tabela 4.10 mostra que o tempo de tratamento aumentou a redução da viscosidade para ambos os sucos, porém o aumento da temperatura de 40 °C para 50 °C teve pouca influência sobre a viscosidade. Notou-se um aumento de redução de viscosidade significativo quando se aumentou a temperatura de 30 °C para 40 °C para o suco de abacaxi, já para o suco de acerola esse aumento foi pequeno. Segundo o fabricante da enzima, a temperatura que fornece a máxima atividade é 50 °C, abaixo daí ocorre uma acentuada queda de atividade. Considerando que a temperatura do banho varia em ± 2 °C, pode-se supor que a enzima tinha sua atividade diminuída por esta variação de temperatura, fato que pode explicar a pequena influência do aumento da temperatura sobre a viscosidade.

Tabela 4. 10 Redução percentual da viscosidade com a variação do tempo e da temperatura

T(°C)	Tempo (min)	Viscosidade do suco de acerola (mPa.s)	Redução (%)	Viscosidade do suco de abacaxi (mPa.s)	Redução (%)
40	30	2,21	6,50	2,16	11,84
	90	1,81	18,09	1,92	21,21
	150	1,42	32,06	2,00	28,06
30	90	1,80	16,28	2,30	14,18
40	90	1,81	18,09	1,92	21,21
50	90	2,02	6,00	2,33	21,28

Os valores de turbidez e viscosidade mudaram depois do tratamento a alta temperatura, utilizado para desativar as amostras do tratamento enzimático. A viscosidade do suco de acerola foi alterada de 2,16 para 2,20 mPa.s durante o tratamento a alta temperatura e a do abacaxi reduziu de 3,02 para 2,9 mPa.s. YEN e LIN (1998) relataram que o decréscimo da viscosidade no suco de guava, tratado a alta temperatura, foi devido à degradação de substâncias pécicas, que combinadas com outros componentes resultam ainda no aumento da turbidez do suco de guava, este aumento ocorreu no suco de acerola, que alterou de 58 FAU para 80 FAU enquanto no suco de abacaxi a alteração foi de 177 FAU para 91 FAU.

4. 3. 4 Influência do Tratamento Enzimático na Ultrafiltração com Membrana de Fibra Oca de Polissulfona

Os sucos de acerola e abacaxi submetidos a diferentes tratamentos enzimáticos (várias concentrações de enzimas, tempos de hidrólise e temperaturas) foram ultrafiltrados à temperatura de 30 °C, na pressão transmembrana de 0,8 bar, em membrana de polissulfona tipo fibra oca, com uma vazão de alimentação de 570 L/h (máxima fornecida

pela bomba), por 1h30min aproximadamente. As correntes de retido e permeado foram recirculadas de volta ao tanque de alimentação (Reciclo Total).

A Tabela 4. 11 mostra as características do suco no final do processo de ultrafiltração no retido e no permeado obtidos, e na alimentação inicial. Pode-se ver que a pectina total (proporcional ao ácido galacturônico) diminuiu durante o processo de UF para todas as concentrações de enzima, nos sucos de abacaxi e acerola, exceto no suco de acerola sem tratamento enzimático. Os sucos tratados não foram pasteurizados, assim as enzimas permaneceram em atividade durante a UF, quebrando as pectinas do suco.

Observou-se uma diminuição do ácido galacturônico entre o suco alimentado e no retido, o que significa que a enzima continuou em atividade durante o processo de ultrafiltração. Constatou-se também que, a quantidade de ácido galacturônico no suco permeado, relativa ao suco concentrado, foi menor para o suco de abacaxi do que para o suco de acerola, ou seja, a membrana permitiu uma maior passagem do ácido galacturônico para o suco de acerola tratado enzimaticamente, o que sugere que além da formação da camada gel sobre a membrana, ocorreu também uma passagem de substâncias insolúveis e um provável entupimento de poros devido à redução da massa molar das substâncias pécnicas. Este comportamento justifica os altos valores da viscosidade obtidos para o suco clarificado no final do processo.

Altos valores de ácido galacturônico ocorrem em função da interferência dos carboidratos não-urônicos associados à pectina. CAPANNELLI *et al.*(1992) relatou a redução de ácido galacturônico e de pectinas solúveis, obtidos devido ao processamento por UF. Constataram que reduções de 58 a 66 % de ácido monogalacturônico correspondiam a reduções de 97 a 99,9 % de pectinas solúveis em água.

Na Tabela 4. 11 podemos observar que as maiores reduções de ácido galacturônico foram obtidas para o suco sem tratamento enzimático e que correspondeu a 83 % e 86 % para os sucos de acerola e abacaxi respectivamente, enquanto as maiores reduções obtidas com o suco tratado enzimaticamente corresponderam à concentração de 20 ppm, equivalentes a 36 e 50 % para acerola e abacaxi respectivamente, logo podemos concluir que houve uma redução significativa de pectinas no suco permeado, correspondendo a 100 % no caso do suco não tratado enzimaticamente e de 70 a 97 % para o suco tratado enzimaticamente.

Tabela 4. 11 Características dos sucos de acerola e abacaxi tratados com diferentes quantidades de enzima Citrozym Ultra L (ppm), a 40 °C, por 90 min., usados no processo de UF com membrana de polissulfona tipo fibra oca, antes e após 150 min de processamento em reciclo total (30 °C, 0,8 bar, 570L/min)

	ALIMENTADO							
	SUCO DE ABACAXI				SUCO DE ACEROLA			
PARÂMETROS	0 PPM	20 PPM	100PPM	300PPM	0 PPM	20 PPM	100PPM	300PPM
Ác Galact-Método m-hidróxifenol (mg%)	5,18	3,26	3,41	3,83	17,06	13,10	4,15	3,06
Turbidez (FAU)	405,00	139,00	123,00	113,00	67,30	91,30	77,30	90,30
Viscosidade (mPa.s)	3,60	1,91	1,79	1,69	2,21	1,85	1,80	1,69
	RETIDO							
	SUCO DE ABACAXI				SUCO DE ACEROLA			
PARÂMETROS	0 PPM	20 PPM	100PPM	300PPM	0 PPM	20 PPM	100PPM	300PPM
Ác Galact-Método m-hidróxifenol (mg%)	4,09	1,44	1,42	1,28	21,90	9,98	5,12	2,65
Turbidez (FAU)	405,00	97,00	88,00	66,00	137,00	102,00	104,00	110,00
Viscosidade (mPa.s)	3,11	1,99	1,99	1,99	2,22	1,77	1,77	1,77
	PERMEADO							
	SUCO DE ABACAXI				SUCO DE ACEROLA			
PARÂMETROS	0 PPM	20 PPM	100PPM	300PPM	0 PPM	20 PPM	100PPM	300PPM
Ác Galact-Método m-hidróxifenol (mg%)	0,58	0,71	0,83	0,94	3,80	9,40	3,95	2,05
Turbidez (FAU)	3,00	1,00	4,00	2,00	4,00	4,00	4,00	3,00
Viscosidade (mPa.s)	1,99	1,99	1,99	1,99	1,77	1,77	1,77	1,77

As viscosidades dos permeados de todos os sucos, tem os mesmos valores, o que significa que somente a polpa do suco foi retida pela superfície da membrana, permitindo que todos os açúcares e provavelmente todos os componentes responsáveis pelo sabor e aroma dos sucos passassem através da membrana. Segundo DRIOLI e CALABRÓ (1994), a viscosidade aumenta com a concentração de pectina, ao passo que no mesmo nível de pectina, a viscosidade permanece inalterado, mesmo que a quantidade de polpa aumente num fator de 6. Estes resultados mostram que as interações pectina-açúcar são as causas mais importantes para as altas viscosidades do suco.

Alguns dos altos valores da turbidez dos sucos permeados são devidos as altas quantidades de pectina e sólidos insolúveis em suspensão nos sucos.

Os fluxos dos permeados com o tempo são mostrados nas Figuras 4. 9 e Figura 4. 10. Constatou-se que para o suco de abacaxi houve um aumento de fluxo de permeado de 70 % ao se despectinizar o suco com 20 ppm de enzima e de 4 % com o aumento das concentrações de enzima de 20 para 300 ppm, enquanto para o suco de acerola ocorreu o inverso, ou seja no início do processo os sucos tratados apresentaram fluxos mais altos porém, após 30 min atingiram o fluxo correspondente ao do suco não tratado ($54 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$), se estabelecendo a valores inferiores a este ($48 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$).

O suco de abacaxi teve uma maior redução na quantidade de ácido galacturônico e estes valores são próximos para as diferentes concentrações de enzima, no final do processo de UF, assim como a viscosidade. Como consequência, a turbidez diminuiu também.

O tratamento enzimático com consequente aglomeração de pectinas, celulosas e hemicelulosas, causou a formação de uma camada secundária, porém não se observou a ocorrência de adsorção com consequente bloqueio de poros, o que fez com que o fluxo permeado aumentasse, uma vez que a torta é composta por agregados de macromoléculas mais facilmente permeáveis. Isto pode explicar o aumento do fluxo permeado nos sucos tratados (Figura 4. 9), que alcança praticamente o mesmo fluxo limite para todas as concentrações de enzimas utilizadas.

O fluxo de permeado é muito baixo para o suco de abacaxi não despectinizado ($44 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$ para $32 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$). Este resultado pode ser explicado pela alta viscosidade do mesmo ($3,6 \text{ mPa.s}$), o que provavelmente foi devido ao alto teor de polpa dessa amostra. Este teste foi realizado novamente com um suco menos viscoso, com viscosidade correspondente a $2,3 \text{ mPa.s}$, e a variação de fluxo permeado foi de $78 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ para $38 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$.

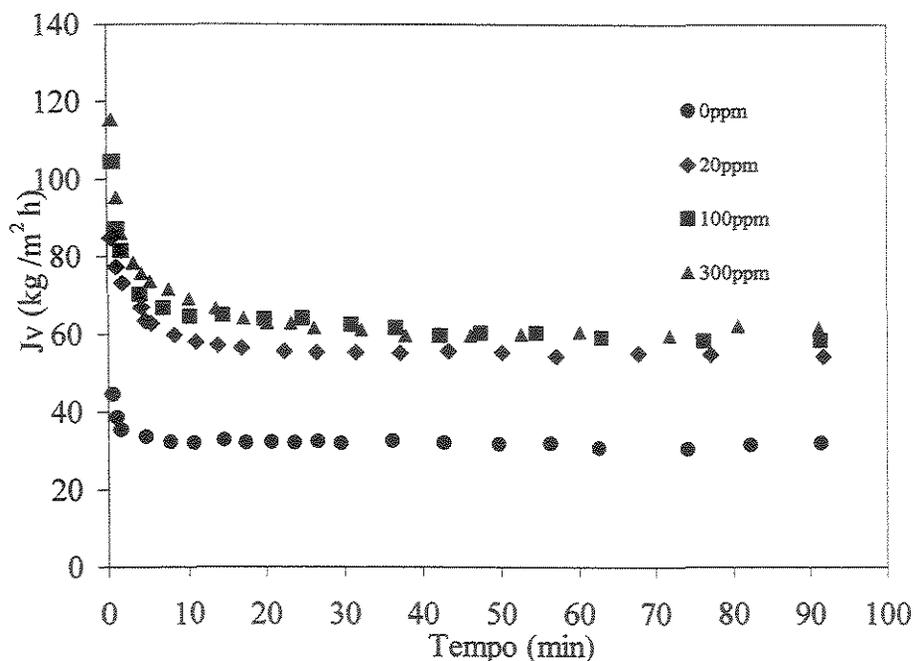


Figura 4. 9 Fluxo de permeado em função do tempo, para a UF de suco de abacaxi tratado com várias concentrações de enzima, a 40 °C, por 90 min, em reciclo total. Membrana fibra oca, T=30 °C; P=0,8 bar; Q=570 L/h;

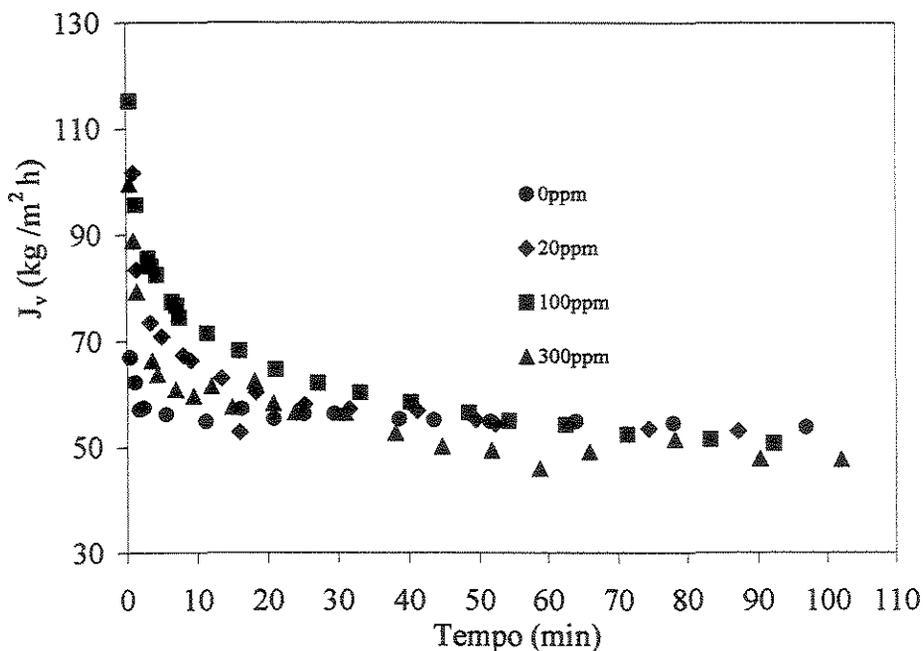


Figura 4. 10. Fluxo de permeado em função do tempo, para a UF de suco de acerola tratado com várias concentrações de enzima, a 40 °C, por 90 min, em reciclo total. Membrana fibra oca, T=30 °C; P=0,8 bar; Q=570 L/h

Observa-se na Figura 4. 10 uma diminuição do fluxo permeado do suco de acerola com o aumento da concentração de enzima, este comportamento pode ser explicado ao se considerar que o tratamento enzimático expõe mais grupos reativos que causam uma interação maior entre as partículas causando a formação de uma torta mais densa e compacta na superfície da membrana.

A concentração de ácido galacturônico praticamente igual, do suco retido e permeado, e o aumento de turbidez do suco retido e permeado (Tabela 4. 11), sugerem que houve passagem de fragmentos (oligômeros) da pectina e sólidos insolúveis pelos poros da membrana. A retenção de pectina foi proporcionalmente maior para o suco não tratado, ou seja, aquele que permitiu um maior fluxo, levando-se a concluir que neste caso forma-se uma camada gel, composta por moléculas de pectina, enquanto para o suco tratado ocorre a formação de uma camada mais permeável, composta por partículas maiores (oriundas do tratamento enzimático), porém como as moléculas de pectina são quebradas em moléculas menores, há a passagem de fragmentos de pectina e de sólidos insolúveis no início do processo, estes, após a formação da torta, são captados, tornando-a ainda mais densa e compacta.

Segundo TARLETON e WAKEMAN (1993) a presença de uma pequena porcentagem de finos reduz significativamente o fluxo de permeado, quando o tamanho do poro é grande comparado ao tamanho da partícula, a penetração de partículas pelos poros ocorre, dependendo da relação entre a distribuição de tamanhos dos sólidos na alimentação e dos poros da membrana. Os fenômenos relacionados ao *fouling* ocorrem através da combinação do bloqueio dos poros da superfície e da obstrução parcial dos canais. GIORNO *et al* (1998) relatam em seu trabalho, que o mecanismo de *fouling* do suco de maçã tratado enzimaticamente, é de bloqueio completo de poros, enquanto do suco não tratado é o da formação de torta.

O fluxo permeado decresceu com o tempo para todas as corridas, sendo que o decréscimo foi maior quando o suco de acerola alimentado foi tratado com 100 ppm de enzima. Este resultado e o discutido no parágrafo anterior podem também ser explicados por TODISCO *et al.*(1996). De acordo com este trabalho, o decréscimo da razão de concentração de enzima/substrato resulta em maiores quantidades de oligômeros com tamanho molecular entre 50 000 e 10 000 Dalton.

Como os tamanhos moleculares destes oligômeros são próximos ao tamanho dos interstícios dos poros da membrana, eles podem bloquear completamente os poros da mesma, entretanto, quando a razão de concentração enzima/substrato aumenta, a concentração de oligômeros com o tamanho molecular abaixo de 2000 Dalton, aumenta. Estes fragmentos, menores que os poros da membrana, poderiam facilmente permeá-la, porém como a estrutura da membrana polissulfônica não é uniforme, parecendo um queijo Suíço com áreas lisas bem definidas entre as aberturas dos poros, a diminuição do tamanho das moléculas causa a formação de uma camada muito densa, altamente resistente que causa um rápido declínio do fluxo, como ocorre em todos os casos com o suco de acerola tratado enzimaticamente.

O fluxo de permeado do suco de acerola não despectinizado apresentou uma taxa de declínio menos acentuada. O fluxo de permeado inicial mais alto, causa em três minutos, a formação de uma camada gel, que bloqueia a passagem de pectinas mantendo um fluxo estável até o fim do processo.

O aumento da concentração de enzimas não causou influência sobre o fluxo permeado, porém o tratamento enzimático alterou os mesmos. Antes de serem submetidos ao tratamento enzimático, os fluxos de permeados do suco de abacaxi foram menores do que do suco de acerola, porém após o tratamento enzimático os fluxos do suco de abacaxi foram maiores do que os do suco de acerola, o que, como já foi discutido, se deve ao tamanho das partículas formadas após o tratamento enzimático e a estrutura da torta formada, já que a influência da enzima (proteína) não ficou evidenciada como fator determinante, pois tendo sido acrescentada na mesma quantidade e submetida ao mesmo tratamento nos dois sucos, não apresentou uma tendência específica.

A torta formada pelo suco de acerola integral é mais permeável do que a constituída pelo suco de abacaxi integral. Segundo HUISMAN *et al.* (2000) a estrutura da camada de *fouling* depende fortemente do pH do soluto, sendo que estruturas abertas com altas permeabilidades foram encontradas a baixos pH (abaixo do ponto iso-elétrico da proteína). Segundo os mesmos autores, o fluxo de permeado de uma solução de proteína, por uma membrana de polissulfona de 100 kDalton diminui em 33 % quando se aumenta o pH da solução de 3,4 até 3,9. No caso em questão, o pH do suco de acerola é de $3,4 \pm 0,2$ e o do suco de abacaxi de $3,9 \pm 0,2$, o que pode ter resultado ou contribuído para uma redução de fluxo de 40 %. Após o tratamento enzimático o pH não exerceu influência sobre

a estrutura da camada de *fouling* formada, tendo sido o tamanho das partículas resultantes o fator determinante sobre o *fouling*.

Na Tabela 4. 12 são mostradas as características dos sucos tratados com 20 ppm de concentração enzimática a 30, 40 e 50 °C, por 90 min, ao serem alimentados, no final do processo de ultrafiltração, na corrente de retido, e do permeado.

A pequena influência da temperatura do tratamento enzimático, sobre as características dos sucos, ficou evidenciada na Tabela 4. 12. As características dos sucos permeados e alimentados obtidas, não apresentaram mudanças significativas, que resultassem em um clarificado de melhor qualidade do que aquele obtido para 40 °C.

O aumento da temperatura de tratamento do suco de acerola de 40 para 50 °C causou um aumento de fluxo permeado final de 5,0 %, enquanto o tratamento a 30 °C não alterou o mesmo. A temperatura de ativação máxima da enzima é de 50 °C, após a qual ocorre um acentuado declínio da mesma, podendo o tratamento enzimático ter ocorrido a uma temperatura maior do que 50 °C, uma vez que a temperatura do banho oscilava em ± 2 °C, o que pode ter acarretado em um suco com características próximas ao suco obtido quando tratado a 40 °C. Para o suco de abacaxi, o fluxo permeado foi maior quando tratado a 40 °C (Figuras 4. 11 e 4. 12).

Na Tabela 4. 13 são mostradas as características dos sucos tratados por 30, 90 e 150 min e os resultados vêm confirmar o que já havia sido observado quando da variação da viscosidade (Tabelas 4. 2 e 4. 3), em que não se observou variação da mesma com o tempo de tratamento. Foi observado que o aumento do tempo de tratamento de 90 min para 150 min produziu um clarificado com menor turbidez e viscosidade mais alta.

A influência do tempo de tratamento sobre o fluxo de permeado foi verificada, e é apresentada nas Figuras 4. 13 e 4. 14 para o suco de acerola e abacaxi respectivamente. O tempo de tratamento praticamente não influiu no fluxo do permeado do suco de abacaxi. Para o suco de acerola tratado por 30 e 150 min observou-se um fluxo permeado maior do que o do suco tratado por 90 min até 25 min, após este tempo tornaram-se praticamente iguais, ocorrendo uma pequena diminuição do mesmo para o suco tratado por 150 min.

Tabela 4. 12. Características dos sucos de acerola e abacaxi tratados a 30, 40 e 50 °C, por 90 min, com 20 ppm de enzima Citrozym Ultra L, usados no processo de UF com membrana polissulfônica de fibra oca, antes e após 150 min de processamento em reciclo total (30 °C, 0,8 bar, 570 L/h).

ALIMENTADO						
PARÂMETROS	SUCO DE ABACAXI			SUCO DE ACEROLA		
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
Ác Galacturônico – Método m-hidroxidifenol (mg%)	1,98	3,25	2,37	11,04	13,09	11,59
Turbidez (FAU)	146,00	139,00	116,50	97,00	91,30	89,00
Viscosidade (mPa.s)		1,91	2,33	1,80	1,85	2,02
RETIDO						
PARÂMETROS	SUCO DE ABACAXI			SUCO DE ACEROLA		
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
Ác Galacturônico – Método m-hidroxidifenol (mg%)	2,39	1,44	3,26	7,15	9,99	11,72
Turbidez (FAU)	157,00	97,00	187,00	123,00	102,00	64,00
Viscosidade (mPa.s)	2,12	1,99	2,02	1,96	1,77	1,79
PERMEADO						
PARÂMETROS	SUCO DE ABACAXI			SUCO DE ACEROLA		
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
Ac. Galacturônico – Método m-hidroxidifenol (mg%)	1,54	0,71	1,89	5,29	9,40	9,62
Turbidez (FAU)	0,00	1,00	1,00	3,00	4,00	6,00
Viscosidade (mPa.s)	1,99	1,99	1,95	1,74	1,77	1,79

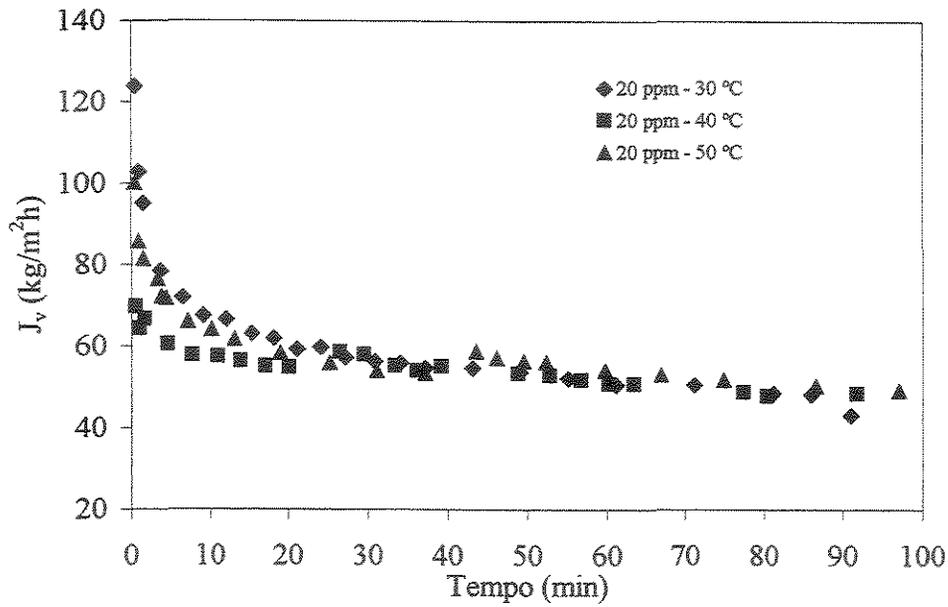


Figura 4. 11. Fluxo permeado em função do tempo, para UF de suco de acerola tratado com 20 ppm de concentração enzimática; a várias temperaturas; na membrana de fibra oca. P=0,8 bar; Q=570 L/h

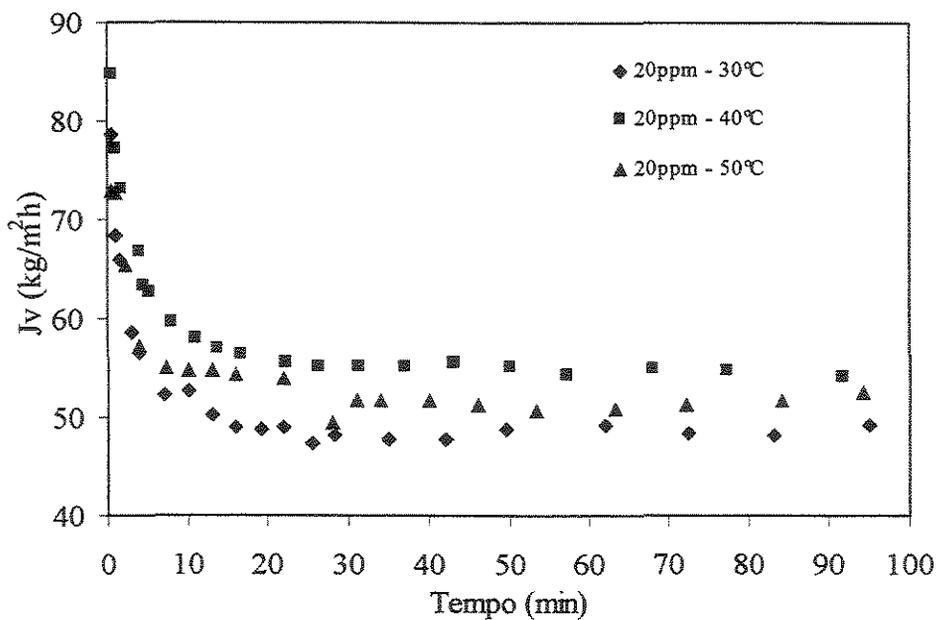


Figura 4. 12. Fluxo permeado em função do tempo em diferentes temperaturas do suco de abacaxi, a 20 ppm de concentração enzimática; P=0,8 bar; Q=570 L/min; na membrana fibra oca

Tabela 4. 13. Características dos sucos de acerola e abacaxi tratados por 30, 90 e 150 min a 40 °C com 20 ppm de enzima Citrozym Ultra L, usados no processo de UF com membrana fibra oca, antes e após 150 min de processamento em reciclo total (30 °C, 0,8 bar, 570L/h).

ALIMENTADO						
PARÂMETROS	SUCO DE ABACAXI			SUCO DE ACEROLA		
	30MIN	90MIN	150MIN	30MIN	90MIN	150MIN
Ácido Galacturônico – Método m-hidroxidifenol (mg%)	2,24	3,250	2,607	8,85	13,10	12,91
Turbidez (FAU)	145,00	135,00	73,00	45,00	91,30	98,00
Viscosidade (mPa.s)	2,16	1,91	2,00	2,01	1,81	1,42
RETIDO						
PARÂMETROS	SUCO DE ABACAXI			SUCO DE ACEROLA		
	30MIN	90MIN	150MIN	30MIN	90MIN	150MIN
Ácido Galacturônico – Método m-hidroxidifenol (mg%)	2,27	1,435	3,77	10,0	9,99	8,11
Turbidez (FAU)	180,00	97,00	117,50	71,50	102,00	117,50
Viscosidade (mPa.s)	2,03	1,99	2,06	1,82	1,77	2,01
PERMEADO						
PARÂMETROS	SUCO DE ABACAXI			SUCO DE ACEROLA		
	30MIN	90MIN	150MIN	30MIN	90MIN	150MIN
Ácido Galacturônico – Método m-hidroxidifenol (mg%)	1,44	0,71	1,99	6,28	9,40	6,44
Turbidez (FAU)	0,00	1,00	1,00	5,00	4,00	1,00
Viscosidade (mPa.s)	1,77	1,99	1,91	1,95	1,77	1,85

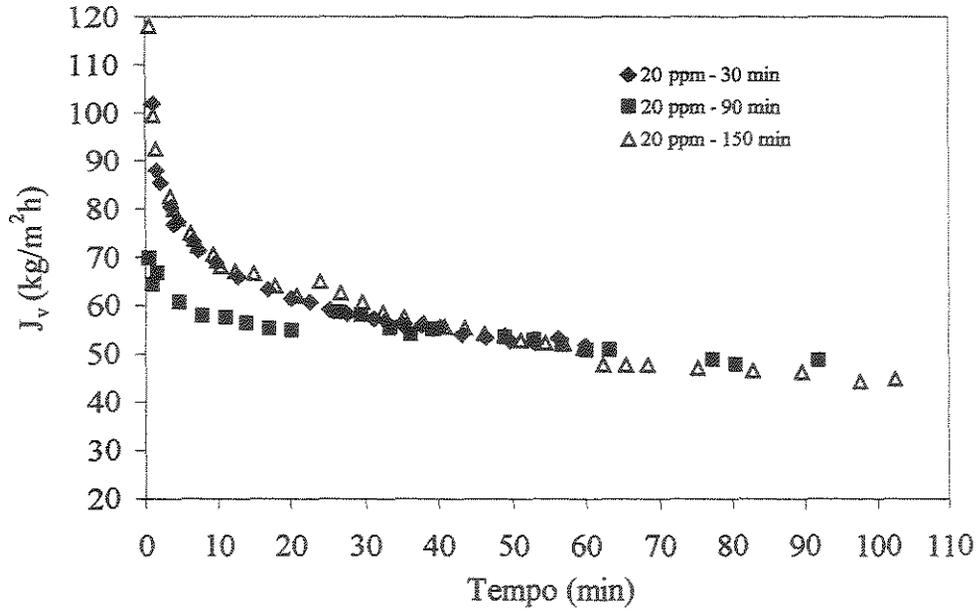


Figura 4. 13. Fluxo de permeado em função do tempo, para a UF de suco de acerola tratado em diferentes tempos de atuação enzimática, a 20 ppm de concentração enzimática; P=0,8 bar; Q=570 l/h; na membrana de fibra oca de polissulfona (Reciclo total)

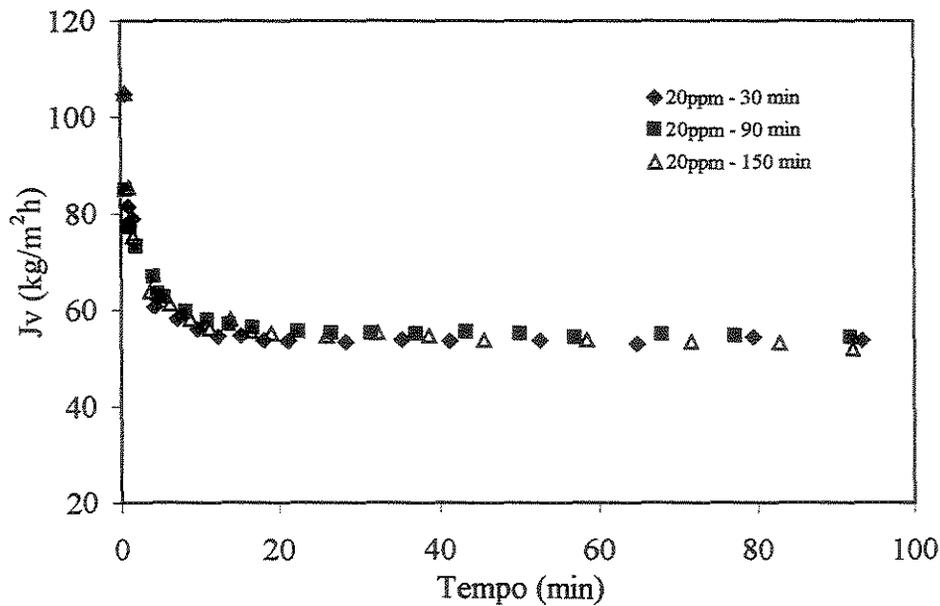


Figura 4. 14. Fluxo permeado em função do tempo, para a UF do suco de abacaxi tratado em diferentes tempos de atuação enzimática, a 20 ppm de concentração enzimática; P=0,8 bar; Q=570 L/h; na membrana de fibra oca de polissulfona.(Reciclo total)

4. 3. 5 Influência do Tratamento Enzimático sobre a Ultrafiltração com Membrana Tubular Cerâmica

A Tabela 4. 14 mostra as características do suco alimentado, do retido e permeado, após a UF em reciclo total por 150 min. As pectinas (concentração proporcional ao ácido galacturônico) foram determinadas pelo método carbazol, que está sujeito à interferência dos carboidratos não urônicos associados às pectinas e a remoção destes interferentes impõem consideráveis manipulações (KINTNER e BUREN, 1982). Isto causou dificuldades em obterem-se os verdadeiros teores destas substâncias. Na Tabela 4. 14 observamos que o conteúdo de ácido urônico é maior na acerola do que no abacaxi, o que corresponde à altas concentrações de pectina no primeiro e menores no segundo. Todos os parâmetros aumentaram no retido (neste processo de UF todo permeado foi recolhido, não retornando ao tanque de alimentação, portanto o regime de escoamento foi transiente). O aumento do ácido galacturônico com maiores concentrações de enzima, confirma a liberação de carboidratos e colóides quando as pectinas são quebradas.

As viscosidades dos sucos alimentados são muito próximas, no entanto são diferentes no concentrado e permeado, neste caso o permeado apresentou valores de viscosidade menores do que o concentrado, o que significa que mais substâncias solúveis foram retidas pela membrana, para todas as concentrações de enzima.

A turbidez do retido do suco de abacaxi, é maior do que a do suco alimentado e do permeado, mas para o suco tratado com 100 ppm de enzimas este valor é maior do que o ideal ($< 2,0$ FAU), PETRUS (1997). Considerando-se que o fluxo de permeado apresentou a maior taxa de declínio e uma grande quantidade de ácido galacturônico no permeado, provavelmente, substâncias obtidas com o tratamento enzimático atravessaram a membrana, causando um conseqüente aumento do ácido galacturônico e da turbidez.

Os fluxos de permeados são apresentados nas Figuras 4. 15 e 4. 16. Para ambos os sucos, o fluxo inicial aumentou com a concentração de enzimas, exceto para o suco de abacaxi com uma concentração de 100 ppm. Como explicado antes para o suco de acerola em membrana de fibra oca, este comportamento foi devido à influência da razão enzima/substrato. A membrana cerâmica tem uma estrutura complexa e cheia de canais intersticiais, pequenas pectinas passam através da membrana sem problemas mas para o

suco de abacaxi outros constituintes como fibras podem obstruir os canais, causando a maior taxa de declínio para a concentração de enzimas de 100 ppm.

O fluxo permeado do suco de abacaxi integral, foi menor do que do suco de acerola integral. Já os fluxos dos sucos tratados enzimaticamente apresentaram comportamento inverso, da mesma maneira que ocorreu na membrana de polissulfona tipo fibra oca.

Segundo RUSSEL (1994) o pH isoelétrico da membrana de óxido de titânio é 5,3, à superfície óxida, os grupos hidróxidos (MOH) reagem em função do pH da solução, com a qual estão em contato. Quanto maior o pH do soluto, maior quantidade de hidróxidos presentes, e estes serão atraídos pela superfície da membrana, obstruindo-a mais severamente do que um soluto de pH menor. Ainda segundo RUSSEL (1994) mesmo que dois componentes, membrana e proteína, apresentem cargas negativas a repulsão coulombica não é grande o suficiente para prevenir a adsorção de BSA (bovine serum albumine) nos sítios ativos. Esta reação é irreversível sendo que as proteínas adsorvidas só poderiam ser retiradas por limpeza química. A explicação anterior poderia justificar o comportamento dos sucos integrais, cujos pH são 3,4 para o suco de acerola, que apresenta maior fluxo permeado e 3,9 para o suco de abacaxi, que apresenta menor fluxo permeado.

Após o tratamento enzimático se observou um comportamento inverso, ou seja, o fluxo de permeado do suco de acerola relativamente baixo e do suco de abacaxi foi extremamente alto, o que nos leva a concluir que o efeito do pH não determina a estrutura da camada de *fouling* neste caso, pois o mesmo não se altera após o tratamento enzimático. Como foi discutido anteriormente, a despectinização introduz água ao soluto (suco), que é atraído pela membrana cerâmica, que é hidrofílica (atrai água). O óxido de titânio atrai as hidroxilas (-OH) das cadeias de pectinas, que no caso do suco de acerola se encontram em alta concentração, devido a grande quantidade de pectina presente no mesmo, as quais são adsorvidas pela membrana ocasionando alto *fouling* na membrana e baixos fluxos.

O suco de abacaxi, por ter poucas pectinas e mais fibras (celulose e hemicelulose, com cargas neutras), acarretam em menor adsorção na superfície da membrana deixando-a livre, não causando *fouling* significativo, o que ocasiona a formação de uma torta mais permeável e um fluxo maior do que o obtido com o suco de acerola.

Tabela 4. 14 Características dos sucos de acerola e abacaxi tratados com diferentes quantidades de enzima Citrozym Ultra L (ppm), a 40 °C, por 90 min., usados no processo de UF com membrana cerâmica tubular, antes e após 150 min de processamento em reciclo total (30 °C, 4,0 bar, 570L/min)

ALIMENTADO						
PARÂMETROS	SUCO DE ABACAXI			SUCO DE ACEROLA		
	20 PPM	100 PPM	300 PPM	20 PPM	100 PPM	300 PPM
Ac. galact – carbazol (mg%)	4,07	7,17	6,84	14,12	12,94	4,14
Turbidez (FAU)	264,00	170,00	353,00	463,00	457,00	330,00
Viscosidade (mPa.s)	2,18	1,96	2,08	1,83	1,91	1,86
CONCENTRADO						
PARÂMETROS	20 PPM	100 PPM	300 PPM	20 PPM	100 PPM	300 PPM
Ac. galact – carbazol (mg%)	6,35	10,26	11,29	13,95	14,10	15,53
Turbidez (FAU)	135,00	275,00	436,00	672,00	422,00	523,00
Viscosidade (mPa.s)	2,11	2,35	1,76	1,96	1,96	1,92
PERMEADO						
PARÂMETROS	SUCO DE ABACAXI			SUCO DE ACEROLA		
	20 PPM	100 PPM	300 PPM	20 PPM	100 PPM	300 PPM
Ac. galac – carbazol (mg%)	3,15	11,51	7,34	11,44	13,81	9,78
Turbidez (FAU)	12,00	38,00	5,00	1,00	1,00	2,00
Viscosidade (mPa.s)	2,18	2,14	1,91	1,77	1,77	1,78

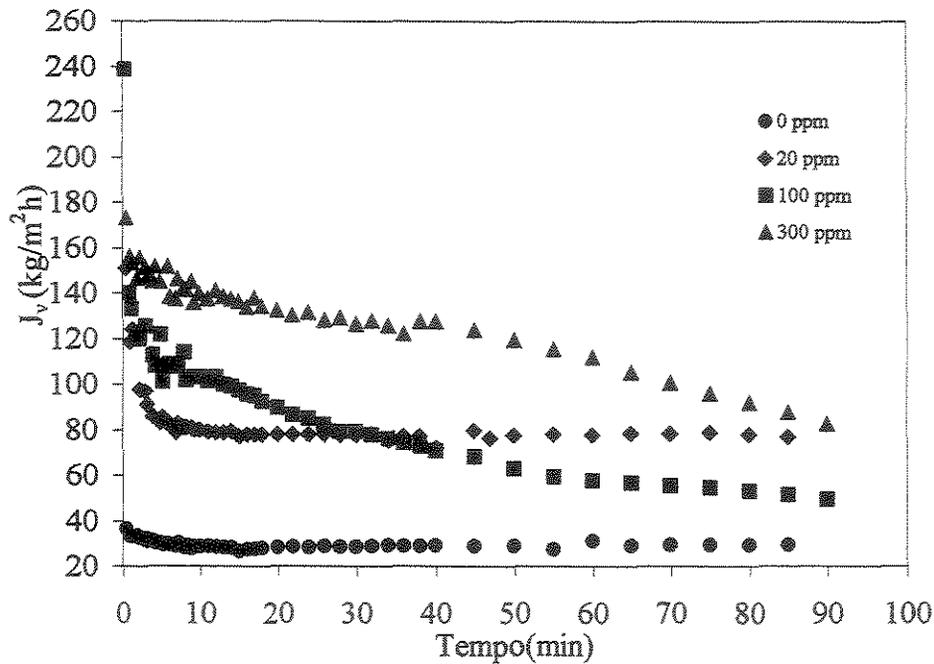


Figura 4. 15. Fluxo de permeado em função do tempo, para a UF de suco de abacaxi tratado com várias concentrações de enzima, a 40 °C, por 90 min, em reciclo total. Membrana cerâmica tubular, T=30 °C; P=4,0bar; Q=570 L/h

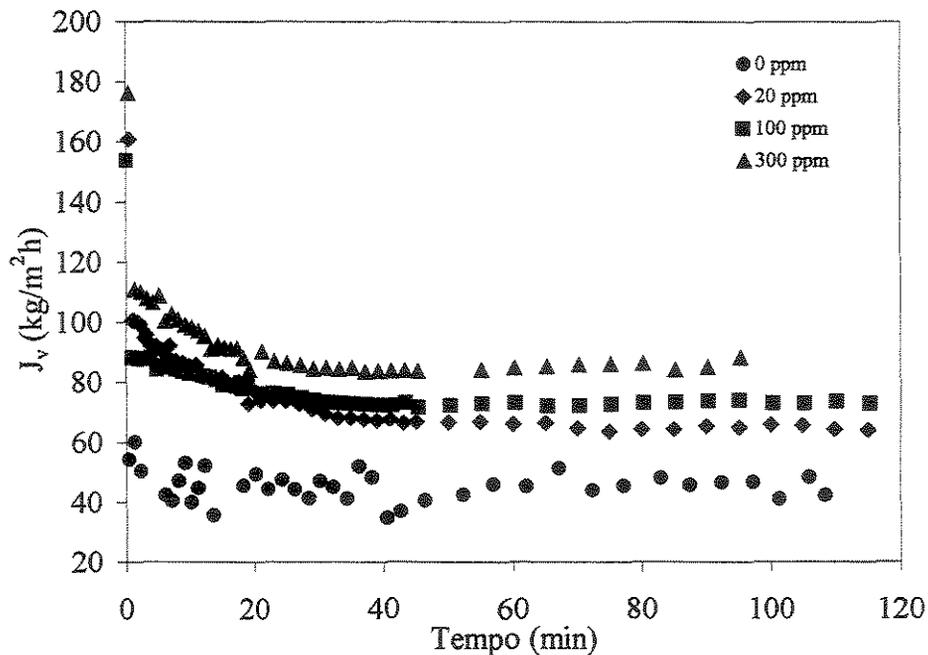


Figura 4. 16. Fluxo de permeado em função do tempo, para a UF de suco de acerola tratado com várias concentrações de enzima, a 40 °C, por 90 min, em reciclo total. Membrana cerâmica tubular, T=30 °C; P=4,0bar; Q=570 L/h

4. 4 PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

As permeabilidades hidráulicas das diferentes membranas utilizadas, foram determinadas preliminarmente à realização dos experimentos com o suco, nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C e nas pressões de 0,2 , 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,4 e 2,0 bar, na membrana de polissulfona de fibra oca e nas pressões de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0 bar, na membrana cerâmica tubular, na vazão tangencial de escoamento de 600 L/h, que equivale a uma velocidade tangencial média de 4,17 m/s na membrana cerâmica tubular e 1,19 m/s em cada fibra da membrana de polissulfona.

Os fluxos de permeado foram determinados através da equação 3. 1 e são apresentados na Tabela 4. 15 e Figura 4. 17, para a membrana cerâmica tubular e Tabela 4. 16 e Figura 4. 18 para a membrana de polissulfona de fibra oca. O fluxo de água aumentou com a temperatura e com a pressão para as duas membranas, o comportamento linear foi observado em ambos os casos, o que está de acordo com CHERYAN(1986).

FREITAS *et al.* (1995), trabalhando com uma membrana cerâmica de 50 000 Dalton, encontrou uma relação linear diretamente proporcional entre o fluxo permeado de água e a pressão transmembrana até uma pressão de 2,7 bar.

As permeabilidades e resistências intrínsecas das membranas são apresentadas na Tabela 4. 17, as permeabilidades aumentaram com a temperatura para ambas as membranas, porém observa-se que a 30 °C e 50 °C são maiores para a membrana fibra oca. SNIR *et al.* (1996) caracterizou três membranas de fibra oca de polissulfona fibra oca da A. G. Technology Corporation (10, 30 e 100 kDalton) em duas temperaturas (12 °C e 30 °C), comparando-se os resultados obtidos para a membrana de 100 kDalton, ou seja, igual à utilizada neste trabalho, observou-se uma diferença de 10 % entre as permeabilidades, a permeabilidade obtida no trabalho em questão foi de 536 kg/m².h/bar, enquanto a obtida neste trabalho foi de 479,22 kg/m².h.bar, o autor ainda observou um aumento de 61 % devido ao aumento de temperatura de 18 °C (12 °C para 30 °C), neste trabalho observou-se um aumento de 29 % quando aumentou-se a temperatura de 20 °C para 30 °C.

Tabela 4. 15 Dados de fluxo de água obtidos nos experimentos de UF com água destilada, realizados após a etapa de limpeza e antes de cada corrida com o suco, para a membrana cerâmica tubular, em função da pressão transmembrana média e da temperatura

J_w água (kg/m ² .h) – Membrana Cerâmica Tubular				
ΔP (bar)	20°C	30°C	40°C	50°C
1	403,72	532,48	770,20	936,72
2	787,70	914,64	1 396,63	1 600,60
3	1 162,52	1 585,68	1 856,49	2 266,81
4	1 439,53	1 797,15	2 422,77	2 770,97
5	1 753,28	2 368,56	3 045,68	3 363,50
6	2 030,96	2 760,10	3 734,92	3 957,90

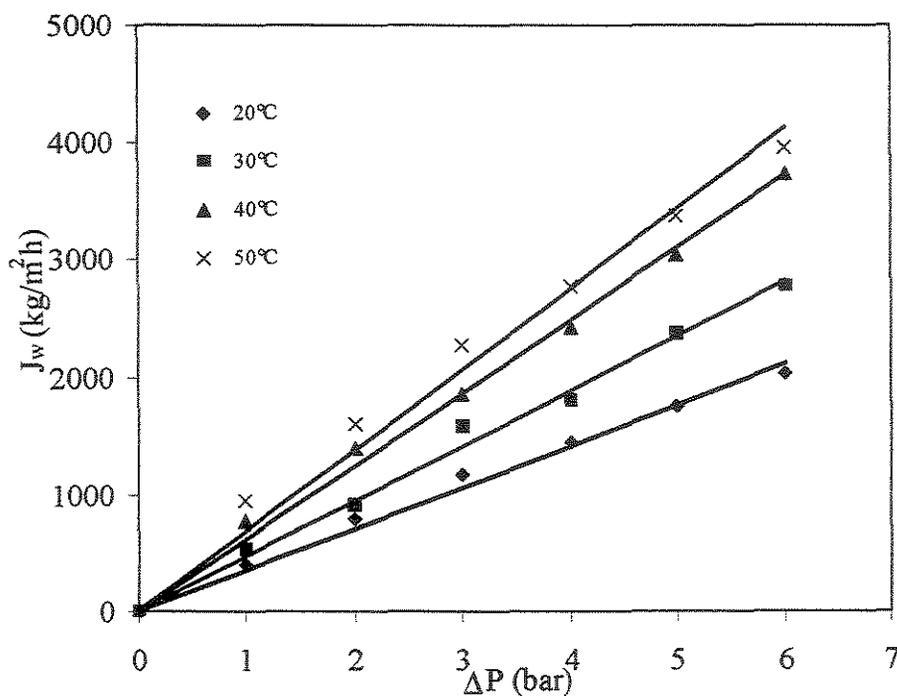


Figura 4. 17 Efeito da pressão transmembrana média, no fluxo de permeado de água destilada, a diferentes temperaturas, para a UF com membrana cerâmica tubular

Tabela 4. 16 Dados de fluxo de água obtidos nos experimentos de UF com água destilada, realizados após a etapa de limpeza e antes de cada corrida com o suco, para a membrana de fibra oca de polissulfona, em função da pressão transmembrana média e da temperatura.

J_w água (kg/m ² .h) – Membrana de fibra oca de polissulfona				
ΔP (bar)	20°C	30°C	40°C	50°C
0,2	66,43	100,00	137,00	243,60
0,4	117,52	190,91	259,06	398,50
0,6	178,81	264,59	336,56	526,31
0,8	235,04	346,07	453,21	621,03
1,0	293,67	414,15	560,94	770,07
1,4	412,78	597,61	785,32	1 027,53
2,0	585,13	837,70	1 090,40	1 552,50

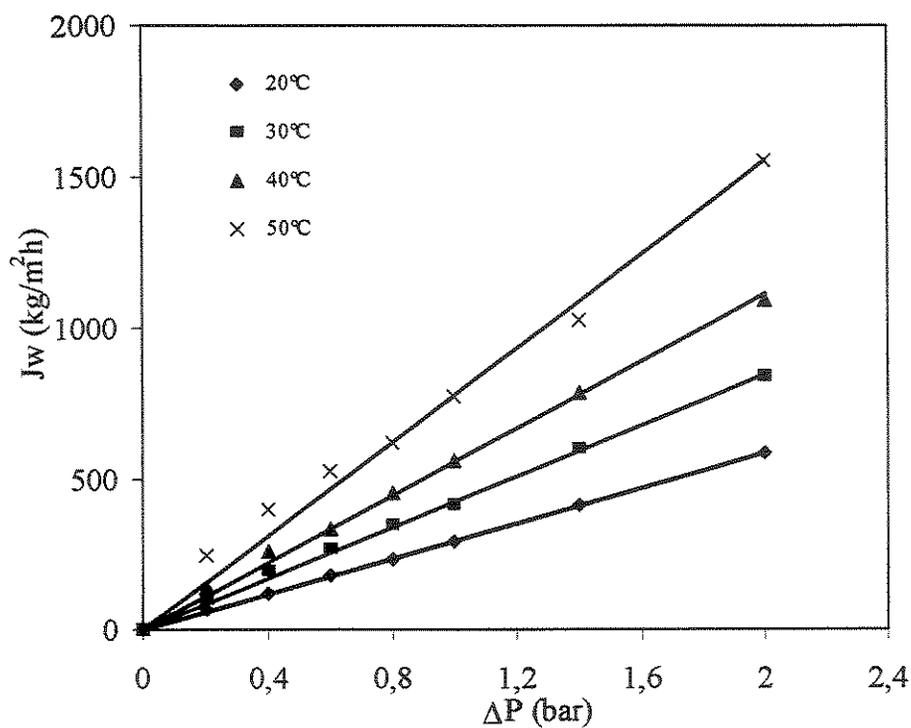


Figura 4. 18 Efeito da pressão transmembrana média, no fluxo de permeado de água destilada, a diferentes temperaturas, para UF com membrana de fibra oca de polissulfona.

As resistências das membranas, dadas pela Equação de Hagen-Poiseuille (2. 4) ($R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_w}$) decresceram com a temperatura, exceto de 40 para 50 °C na membrana cerâmica tubular e de 30 para 40 °C na membrana de polissulfona de fibra oca. Estas diferenças não são significantes e pode-se considerar que o sensível decréscimo da viscosidade da água é responsável por este comportamento, uma vez que a estrutura das membranas não perde suas características nas faixas de pressões transmembranas utilizadas. Com viscosidades menores, os fluxos de água facilmente permeiam os canais das membranas reduzindo as resistências ao fluxo.

Tabela 4. 17 Permeabilidades e resistências intrínsecas das membranas

T (°C)	Permeabilidade Cerâmica tubular (kg/m ² .h.bar)	Permeabilidade Polissulfona tipo Fibra oca (kg/m ² .h.bar)	Resistência* (m ⁻¹) Cerâmica	Resistência* (m ⁻¹) Fibra oca
20	352,90	293,80	1,027.10 ¹²	1,233.10 ¹²
30	459,05	479,22	9,488.10 ¹¹	9,087.10 ¹¹
40	620,46	560,94	8,818.10 ¹¹	9,745.10 ¹¹
50	690,6	776,29	9,226.10 ¹¹	8,201.10 ¹¹

*calculada pela Equação (2. 4) onde $R = 8\Delta x / \varepsilon R^2$

4. 5 EFEITO DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA, TEMPERATURA, VELOCIDADE TANGENCIAL, VARIAÇÃO DA VELOCIDADE E DO TEOR DE POLPA, SOBRE O FLUXO DE PERMEADO

Na verificação dos efeitos de pressão e temperatura manteve-se a recirculação total, ou seja, tanto o retido como o permeado voltavam ao tanque de alimentação, mantendo-se assim a concentração da alimentação constante, tentando representar o processamento contínuo. O suco de acerola utilizado nesta etapa foi do lote 1, caracterizado quanto à viscosidade e tamanho de partícula nos itens 4. 1 e 4. 2.

Todos os sucos utilizados foram pré-tratados com 20 ppm de enzima, a 40 °C, por 90 min.

A vazão de recirculação utilizada correspondeu à máxima fornecida pela bomba, 570 L/h correspondendo a velocidade tangencial na membrana cerâmica tubular de 4,17 m/s e 1,187 m/s em cada fibra da membrana de polissulfona para todos os ensaios, exceto aqueles em que se verificou a influência da velocidade tangencial, quando também se utilizou a mínima vazão disponível, correspondendo a 2,07 m/s para a membrana cerâmica tubular e 0,597 m/s para a membrana de polissulfona.

4. 5. 1 Efeito da Pressão Transmembrana

A verificação do efeito da pressão transmembrana, sobre o fluxo de permeado dos sucos de acerola e abacaxi, quando ultrafiltrados na membrana cerâmica, são mostrados nos gráficos das Figuras 4. 19 e 4. 20, construídos a partir dos dados das Tabelas 4. 18 e 4. 19.

Como pode ser observado na Figura 4. 19, os valores de fluxo aumentam até um certo valor de pressão transmembrana ($\Delta P=6,0$ bar), a partir desse valor o aumento de pressão não provoca aumento de fluxo permeado, mantendo-se constante. A curva obtida tem comportamento semelhante aos das curvas apresentadas nos trabalhos de BEN AMAR *et al.* (1990), para suco de maçã e por CHERYAN (1995 a) para vários produtos.

Tabela 4. 18 Dados de fluxo de permeado de suco de acerola, na UF com reciclo total, na membrana cerâmica tubular, em função da pressão transmembrana média e da temperatura.

J_v acerola ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) – Membrana Cerâmica Tubular				
ΔP (bar)	20°C	30°C	40°C	50°C
1	12,00	21,33	40,00	39,92
2	23,00	36,66	61,34	63,41
3	28,70	43,02	70,45	74,02
4	34,50	50,63	78,33	87,58
5	38,00	57,40	87,40	101,66
6	40,50	62,80	90,90	110,00
7	42,42	62,14	89,80	110,00

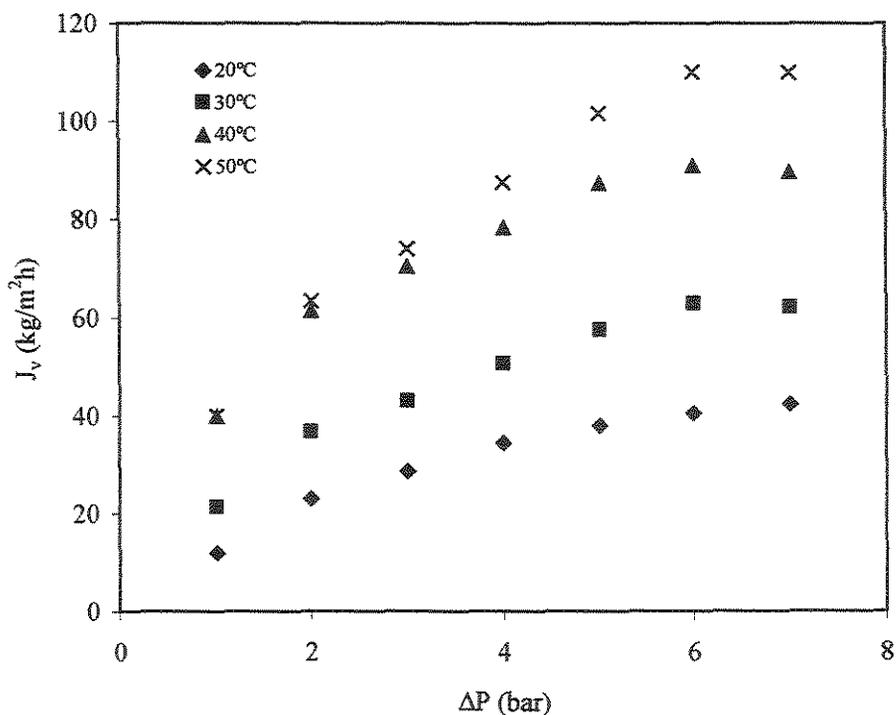


Figura 4. 19 Efeito da pressão transmembrana média no fluxo de permeado na UF com reciclo total na membrana cerâmica tubular do suco de acerola, a diferentes temperaturas

Segundo CHERYAN (1995 a) a relação assintótica fluxo de permeado/pressão é devida aos efeitos da polarização de concentração. O desvio da linearidade entre fluxo de permeado/pressão, a altas pressões se deve à consolidação da camada gel polarizada, que no caso do suco de acerola se forma devido à pectina presente, que segundo FERNANDES *et al* (1999) foi caracterizada como uma pectina de grande potencial para produção de geléias e gomas, devido a alta capacidade de formação de gel.

VATAI e TEKIÉ (1991) obtiveram comportamento semelhante ultrafiltrando soluções de pectina, com concentração de $1,0 \text{ kg/m}^3$, que tinha uma viscosidade de 1,45 mPa.s a $23 \text{ }^\circ\text{C}$, próxima a do suco de acerola usado neste trabalho, que foi de 1,66 mPa.s à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Estes autores encontraram que para esta concentração o fluxo se tornou constante a partir de uma pressão de 5,0 bar.

ALVAREZ *et al.* (1996) utilizando membranas cerâmicas tubulares de microfiltração para clarificar suco de maçã, observaram um decréscimo de fluxo permeado a pressões superiores a 3,5 bar, e consideraram este comportamento comum para altas temperaturas, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, nas quais a camada gel é compressível.

Para o suco de abacaxi (Figura 4. 20 e Tabela 4. 19) observou-se um pequeno aumento de fluxo com incrementos de pressão de 1,0 bar e altos valores de fluxos permeados, se comparados ao fluxo de permeado dos sucos de acerola nas mesmas condições, por exemplo a $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta P_T = 5,0 \text{ bar}$ observa-se que o fluxo de permeado do suco de abacaxi é 33 % maior que o de acerola.

CARVALHO (1994) obteve o fluxo de permeado de $46,79 \text{ L}/(\text{m}^2.\text{h})$ de suco de abacaxi não tratado, ultrafiltrado em membrana cerâmica de 50 000 Dalton, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4,89 bar, sem retorno de permeado. No caso da membrana cerâmica usada neste trabalho ($0,01 \mu\text{m}$), para o suco de abacaxi não tratado enzimaticamente, obteve-se a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4,0 bar um fluxo de permeado de $29 \text{ kg}/(\text{m}^2.\text{h})$, sem retorno de permeado. Para o suco tratado enzimaticamente o fluxo permeado obtido, sem retorno de permeado, foi de $67 \text{ kg}/(\text{m}^2.\text{h})$, logo o alto valor de fluxo obtido ao se retornar o permeado está em concordância com os resultados apresentados acima.

Este fluxo de permeado, para o suco de abacaxi, muito maior do que o obtido no processamento do suco de acerola parece estranho ao se analisarem as viscosidades dos mesmos, uma vez que a viscosidade do suco de abacaxi é maior do que a do suco de

acerola. De acordo com a Equação (2. 22) o fluxo do permeado é proporcional à diferença de pressão aplicada e inversamente proporcional à sua viscosidade, porém, deve-se ressaltar os vários mecanismos de *fouling* já citados no capítulo 2.

Constata-se, então, que os mecanismos de *fouling* na membrana cerâmica para sucos com características diferentes são diferentes, e originam fluxos de permeado diferentes. WATANABE *et al.* (1979) estudando a natureza do depósito sobre membranas de osmose inversa durante a concentração de soluções de pectina/celulose, afirmam que suspensões de celulose, sem pectina, não causaram declínio de fluxo permeado enquanto soluções de pectina e celulose provocaram um declínio de fluxo acentuado. Como o suco de abacaxi possui pouca pectina, prevalecendo a celulose, espera-se um fluxo maior do que o obtido para o suco de acerola.

O suco de acerola possui 3 vezes mais pectina do que o suco de abacaxi, como já se viu anteriormente, a pectina do suco de acerola tem um grande potencial para formar géis, logo na ultrafiltração da mesma, ocorre a formação da camada gel sobre a membrana e esta camada constitui o meio filtrante propriamente dito; esta camada é comprimida a altas pressões e responsável pelos baixos valores do fluxo permeado.

Tabela 4. 19 Dados de UF de suco de abacaxi, com reciclo total para membrana cerâmica

J_v , abacaxi (kg/m ² .h) – Membrana Cerâmica Tubular				
ΔP (bar)	20°C	30°C	40°C	50°C
1	41,54	60,00	83,15	123,50
2	45,35	66,30	95,83	138,00
3	50,05	73,00	105,31	152,00
4	53,60	81,50	115,31	170,00
5	54,97	86,50	123,40	172,50
6	58,00	87,50	125,30	182,30
7	58,80	93,80	133,31	187,00

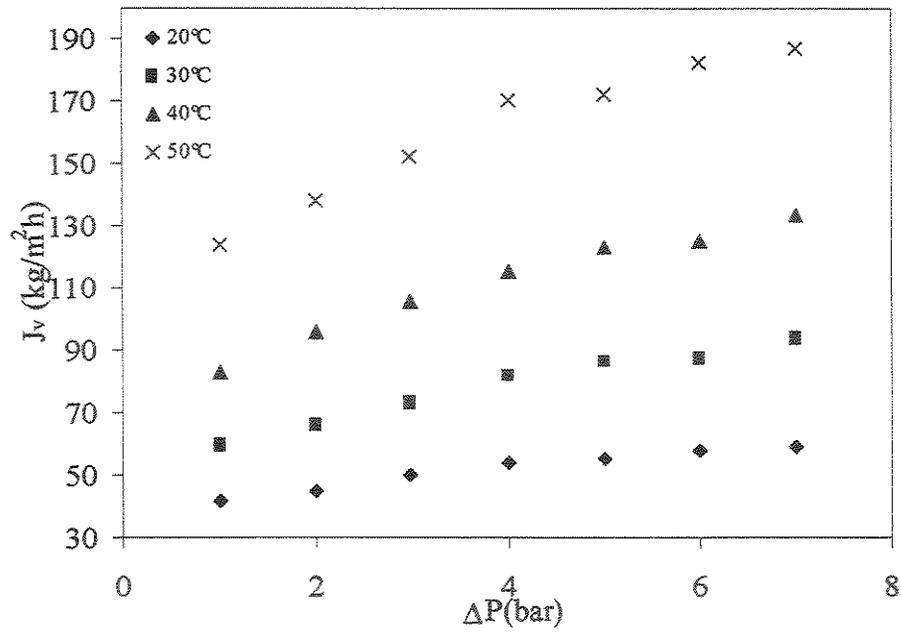


Figura 4. 20 Efeito da pressão transmembrana média no fluxo permeado do suco de abacaxi, na UF com reciclo total, na membrana cerâmica tubular a diferentes temperaturas

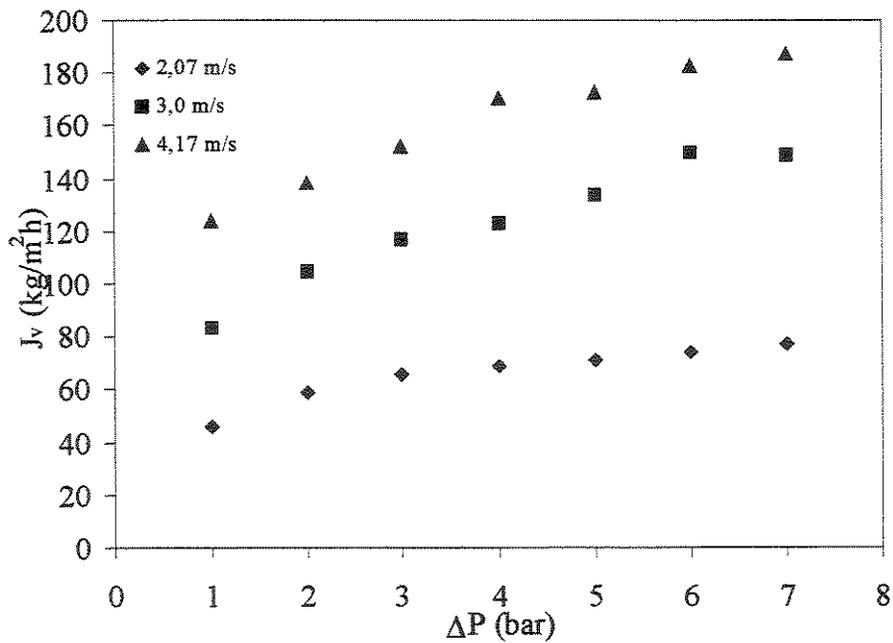


Figura 4. 21 Efeito da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado de suco de abacaxi, na UF com reciclo total, na membrana cerâmica tubular, a $T=50^\circ\text{C}$

Para o caso do suco de abacaxi pode-se supor que o bloqueio de poros predominou na membrana cerâmica, neste caso altas tensões de cisalhamento evitaram a formação da torta, dessa forma, altos fluxos permeados podem ser obtidos, aumentando-se a pressão transmembrana aplicada, este comportamento fica evidente quando se aumenta a velocidade axial, como pode ser visto na Figura 4. 21.

Observa-se que à menor velocidade axial, o aumento da pressão causa alteração significativa de fluxo permeado até 3,0 bar, tornando-se menos significativa porém importante, após este valor. Para velocidades tangenciais maiores, maior é a influência do aumento da pressão. TODISCO *et al.* (1996) analisando os mecanismos de *fouling* na microfiltração do suco de laranja observou o mesmo comportamento para altos Reynolds.

Segundo BENNASAR e LA FUENTE (1987) a expressão final para o fluxo permeado em membranas minerais é obtida pela soma da resistência oferecida pela membrana, Equação (2. 25), da resistência oferecida pela *fouling* externo, Equação (2.26), e da resistência oferecida pelo *fouling* interno, Equação (2. 27). Analisando-se estas equações, observa-se que a resistência da membrana e as condições hidrodinâmicas não foram alteradas, porém a porosidade do meio filtrante muda, de acordo com o mecanismo do *fouling*.

Nas equações citadas no parágrafo anterior, os termos que retratam a modificação da porosidade do meio filtrante são a taxa de retenção total (T), a porosidade do *fouling* (ε), o fator de circulação (ω), o diâmetro dos grãos de alumina (d_g), e a área disponível para a filtração (ψ); todos eles devido ao *fouling* externo e interno. Para se proceder um estudo que leve em conta tais efeitos dever-se-ia fraturar as membranas e avaliá-las com microscópio eletrônico de varredura, o que foi impossível neste trabalho, devido a impossibilidade de danificar as membranas.

Na Tabela 4. 20 e Figura 4. 22 são apresentados os fluxos de permeado obtidos para o suco de acerola, em membrana de polissulfona de fibra oca. Constatou-se um aumento do fluxo de permeado até uma pressão de 0,8 bar, com um decréscimo acentuado após esta pressão, para todas as temperaturas, sendo o maior fluxo obtido a 50 °C, para a a pressão de 0,6 bar. A diminuição do fluxo de permeado com o aumento da pressão foi obtida por RAO *et al.* (1987) na ultrafiltração do suco de maçã despectinizado utilizando membrana de polissulfona tipo fibra oca com massa molecular média de corte de 50 000

Dalton, e segundo os autores a resistência da torta era alta devido a presença de sólidos suspensos e substâncias pécticas dissolvidas.

O decréscimo de fluxo depois de se atingir um valor máximo, com o aumento da pressão transmembrana, foi atribuído ao colapso das pontes de ligação de hidrogênio à unidades agregadas de ácido galacturônico, que compõem as substâncias pécticas na forma gel. Estas pontes, quando comprimidas, rompem-se ocupando os espaços que existiam antes entre as moléculas, tornando a camada mais compacta e impermeável, que por sua vez comprime e obstrui a membrana de polissulfona diminuindo o fluxo pelas membranas.

Esta explicação já havia sido dada por KIRK *et al.*(1983) que obtiveram o mesmo comportamento quando da ultrafiltração do suco de pêra em membrana de polissulfona tipo fibra oca. SULAIMAN *et al.* (1998) obtiveram o fluxo de permeado em forma de sino quando ultrafiltrou suco de carambola e justificaram seus resultados também devido à característica da pectina de formação de gel e de sua elasticidade.

Tabela 4.20 Dados de fluxo permeado de suco de acerola na UF, com recirculação total para membrana de polissulfona de fibra oca, em função da pressão transmembrana e da temperatura.

J_v , acerola (kg/m ² .h) – Membrana de polissulfona de fibra oca				
ΔP (bar)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0,2	27,07	32,52	48,71	52,93
0,4	44,21	54,52	58,30	74,38
0,6	46,47	65,18	67,21	84,97
0,8	49,50	69,02	71,37	83,03
1,0	45,43	62,88	68,29	79,98
1,4	34,10	46,86	51,77	66,43
2,0	26,05	36,04	39,27	40,76

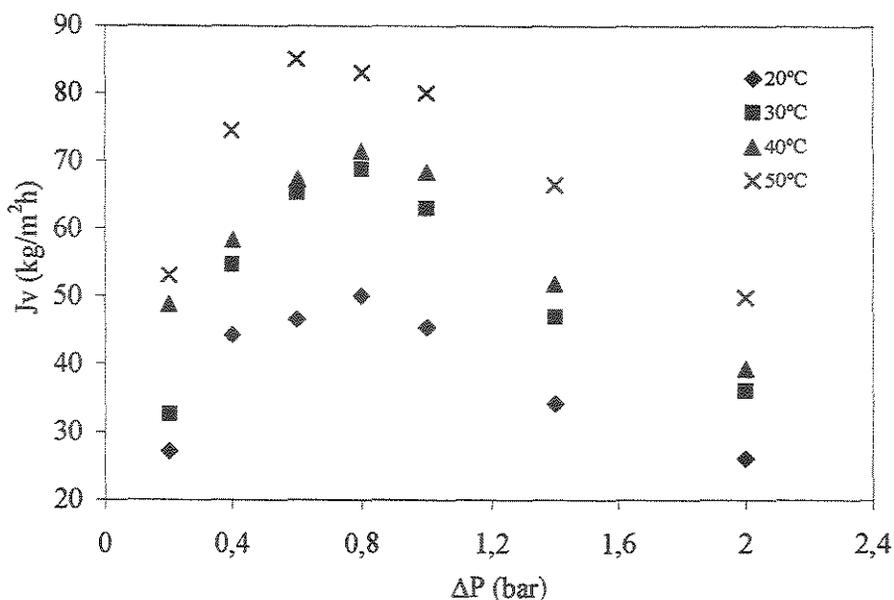


Figura 4. 22 Efeito da pressão transmembrana média no fluxo de permeado do suco de acerola na UF com reciclo total pela membrana de polissulfona de fibra oca, a diferentes temperaturas

CAPANNELLI *et al.*(1992) mostraram através de microscopia eletrônica de varredura, que sobre a superfície de membranas cerâmicas e poliméricas há um depósito fibroso, composto por polpa e pectina, que é o responsável pela ultrafiltração de sucos de frutas cítricas (limão e laranja). Neste trabalho é mostrado o depósito sobre a superfície da membrana e o efeito da flexibilidade das membranas poliméricas.

Na Tabela 4. 21 e Figura 4. 23 são apresentados os fluxos permeados do suco de abacaxi pela membrana de fibra oca de polissulfona. Observa-se um aumento acentuado do fluxo de permeado até o valor de 0,8 bar, para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C ressaltando-se que o aumento é mais significativo para as menores temperaturas. Para a temperatura de 50 °C o aumento gradual existe, mas é muito menos significativo. Para valores de pressão transmembrana média maiores que 0,8 bar, o aumento do fluxo para todas as temperaturas foi menos significativo, sendo entretanto mais importante para a temperatura de 50 °C, para a qual, desde as menores pressões se obtiveram os maiores fluxos de permeado, como era esperado.

O comportamento obtido para o suco de abacaxi foi diferente daquele obtido para o suco de acerola embora não tenha ocorrido efeito significativo sobre o fluxo com relação ao tipo de membrana, o que foi demonstrado ao se fazer uma análise estatística usando o teste de Tukey, esta análise indicou ainda que o efeito mais significativo no fluxo permeado é o da temperatura, que foi importante para todas as faixas avaliadas e que o efeito da pressão foi significativo em algumas faixas de pressão transmembranas avaliadas, o que já ficou claro no parágrafo anterior.

Não ocorreu um decréscimo de fluxo após um valor máximo de pressão, mas há uma diminuição da razão entre o fluxo permeado e a pressão transmembrana indicando a tendência a um fluxo constante a partir de 1,0 bar, o que corresponde ao relatado na literatura e já discutido anteriormente para produtos contendo substâncias pécticas. Deve-se ressaltar que o suco de abacaxi apresenta uma pequena quantidade de pectina e grandes quantidades de celulose e hemicelulose e este fato influi nos mecanismos do *fouling*, o rompimento das pontes de hidrogênio que unem as unidades de agregados de ácido galacturônico quando sob pressão não predominam neste caso, evitando-se o bloqueio dos espaços entre as partículas do suco tão acentuado como o que ocorre com o suco de acerola.

JIRARATANANON *et al.*(1997) afirma que moléculas celulósicas presentes na maioria das frutas são longas e rígidas e tem tendência de formar agregados com outras macromoléculas via pontes de hidrogênio.

Segundo KUBERKAR *et al.*(2000), a presença de partículas grandes causam a formação de uma camada que serve como uma segunda membrana que age como um filtro e removem muitas das pequenas partículas antes que elas alcancem a superfície da membrana, porém algumas chegam à superfície da membrana, causando uma resistência extra à permeação, e quando sob pressão, estas pequenas partículas não atravessam a membrana, o que ocasiona um pequeno aumento do fluxo com a pressão, até que estas partículas não consigam mais permear a camada secundária, quando então o efeito da pressão deixa de existir.

Tabela 4. 21 Dados de fluxo de permeado de suco de abacaxi, na UF com reciclo total, em função da pressão transmembrana e temperatura, para membrana de fibra oca de polissulfona

J_v , abacaxi (kg/m ² .h) – Membrana de polissulfona de fibra oca				
ΔP (bar)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0,2	34,50	44,82	52,50	62,20
0,4	43,30	51,10	54,35	64,24
0,6	47,60	54,80	55,20	64,45
0,8	49,50	56,00	57,00	65,24
1,0	50,22	56,30	57,09	65,00
1,4	51,68	58,21	60,00	67,00
2,0	53,27	60,00	60,70	69,50

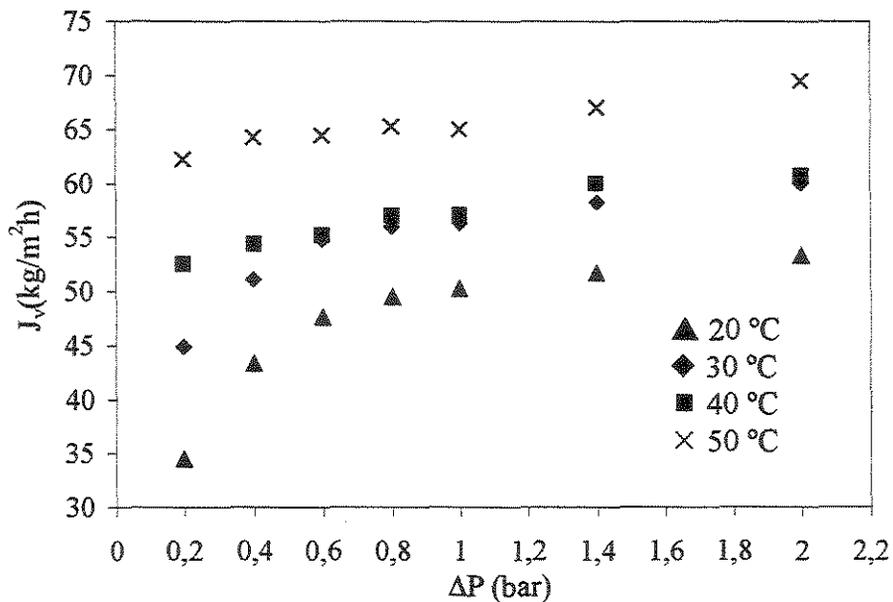


Figura 4. 23 Efeito da pressão transmembrana média no fluxo de permeado do suco de abacaxi na UF com reciclo total pela membrana de fibra oca de polissulfona, a diferentes temperaturas

Sendo as massas moleculares médias de corte das duas membranas usadas, diferentes, um fluxo normalizado foi usado para a comparação da performance das membranas, i. e., o fluxo foi normalizado com relação ao fluxo de água pura.

$$\text{Fluxo Normalizado} = \frac{\text{Fluxo de permeado do suco}}{\text{Fluxo da água pura}} \quad (4.2)$$

Como os dois sucos que permeiam as membranas estão sob condições operacionais idênticas e tem as mesmas características, a diferença de tendência ao *fouling* das duas membranas com um mesmo suco pode ser atribuída a composição química das membranas e das interações membrana/suco.

Nas Figuras 4.24 (a) (b) (c) e (d) observa-se que o fluxo normalizado decresceu com o aumento do valor da pressão transmembrana, indicando que a resistência ao escoamento de permeado aumentou devido aos fenômenos relativos ao *fouling* na membrana e à polarização de concentração.

BABU e GAIKAR (2001) observaram este mesmo comportamento com a pressão, ao ultrafiltrar albumina do soro bovino, utilizando membranas de triacetato de celulose (CTA) e celulose regenerada (RC).

FREITAS (1995) obteve comportamento semelhante ao ultrafiltrar o suco de laranja, em membrana cerâmica.

O comportamento do fluxo normalizado com a temperatura foi diferente para cada tipo de membrana, ou seja, aumentou com o aumento da temperatura para a membrana cerâmica e diminuiu para a membrana de polissulfona, indicando que para a primeira o aumento da temperatura causa uma redução da resistência ao escoamento de permeado, enquanto para a segunda há um aumento da mesma.

O aumento de fluxo devido ao aumento de temperatura, observado na membrana cerâmica ocorreu provavelmente devido ao decréscimo da viscosidade dos sucos, o que auxilia o escoamento próximo à superfície da membrana. A dispersão da polpa na camada de polarização na superfície é facilitada devido ao aumento da difusividade das moléculas em solução. A temperatura afeta a mobilidade das cadeias poliméricas, tornando o material polimérico mais flexível, e com a pressão aumentando, permite que espécies maiores atravessem a membrana e por isso causem maior entupimento interno.

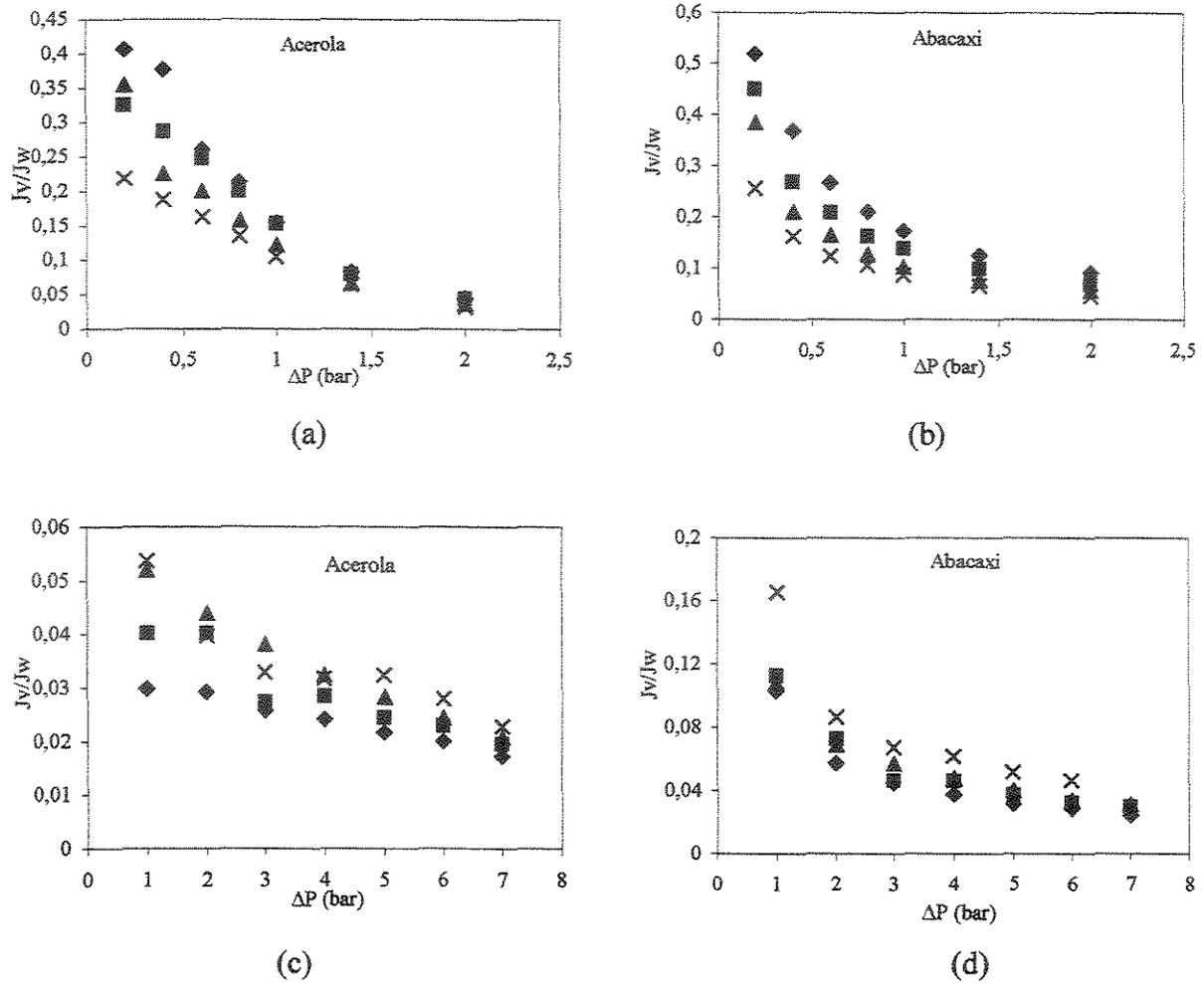


Figura 4. 24 Fluxo permeado adimensional em função da pressão transmembrana para UF com reciclo total dos sucos de acerola e de abacaxi, (a) e (b) membrana de fibra oca de polissulfona e (c) e (d) membrana cerâmica tubular \blacklozenge 20 °C \blacksquare 30 °C \blacktriangle 40 °C \times 50 °C

Ao se comparar os fluxos normalizados da membrana cerâmica e da membrana de polissulfona para cada suco, observa-se que os primeiros são menores, indicando que a resistência oferecida ao escoamento pela camada de *fouling* na membrana cerâmica é maior do que na membrana de polissulfona contrariando os resultados obtidos por RIEDL *et al.* (1998) que ao clarificar por microfiltração suco de maçã integral, concluiu que membranas de superfície lisa, como as de polissulfona e nylon produzem uma torta mais densa e compacta oferecendo maior resistência ao escoamento do que membranas rugosas, como as cerâmicas. Já CAPANNELLI *et al* (1994) ao clarificar suco de limão e laranja afirma que a

membrana cerâmica permite uma acumulação rápida de pectina e polpa, com conseqüente formação de um depósito rígido e liso, ao contrário da membrana polimérica cujo depósito é menos compacto com menor adesão à superfície da membrana.

4. 5. 2 Efeito da Temperatura

No item 4. 3 foram feitas algumas observações com relação à influência da temperatura sobre o fluxo de permeado, considerando-se o reciclo total. Nas Figuras 4. 25 (a) e (b) foram graficados os valores de fluxos de permeado em função da temperatura para a UF, em reciclo total dos sucos de acerola e abacaxi, respectivamente na membrana tubular cerâmica a 4,0 bar e na membrana de fibra oca de polissulfona a 0,8 bar..

Para a membrana cerâmica, Figura 4. 25 (a), houve um aumento acentuado do fluxo de permeado com o aumento da temperatura para os dois sucos. Para o suco de abacaxi observou-se uma influência mais acentuada da temperatura, ocasionando uma diminuição da viscosidade e conseqüentemente um aumento do fluxo de permeado, já que o bloqueio de poros predominou no mecanismo de *fouling* do suco de abacaxi. Aumentando-se a temperatura diminui-se a viscosidade do suco, que permeia com velocidade maior os canais, que não se encontram obstruídos.

No caso do suco de acerola, o aumento da temperatura aumentou a capacidade de formação de gel da pectina no início do processo, porém este efeito diminui com o tempo, considerando que está ocorrendo a hidrólise da pectina durante o processo, o que é acentuado pela temperatura e tempo de processamento, que são longos nos casos de reciclo total. Neste caso, portanto, o aumento da temperatura e conseqüente diminuição da viscosidade favorecem a permeação através da membrana, porém não acarretam fluxos altos.

A Figura 4. 25 (b) mostra o efeito da temperatura sobre o fluxo de permeado pela membrana de polissulfona fibra oca. Como visto anteriormente, o efeito mais significativo no fluxo de permeado do suco de abacaxi pela membrana de polissulfona foi o da temperatura. Observando-se a Figura 4. 25 (b) notamos que este efeito é mais pronunciado no suco de acerola, exceto entre 30 e 40 °C, em que os fluxos são praticamente iguais. Além do mais, encontramos que os valores de fluxos permeados são maiores para o suco de acerola do que para o suco de abacaxi, quando submetido às mesmas pressões, este comportamento difere daquele encontrado para a membrana cerâmica tubular.

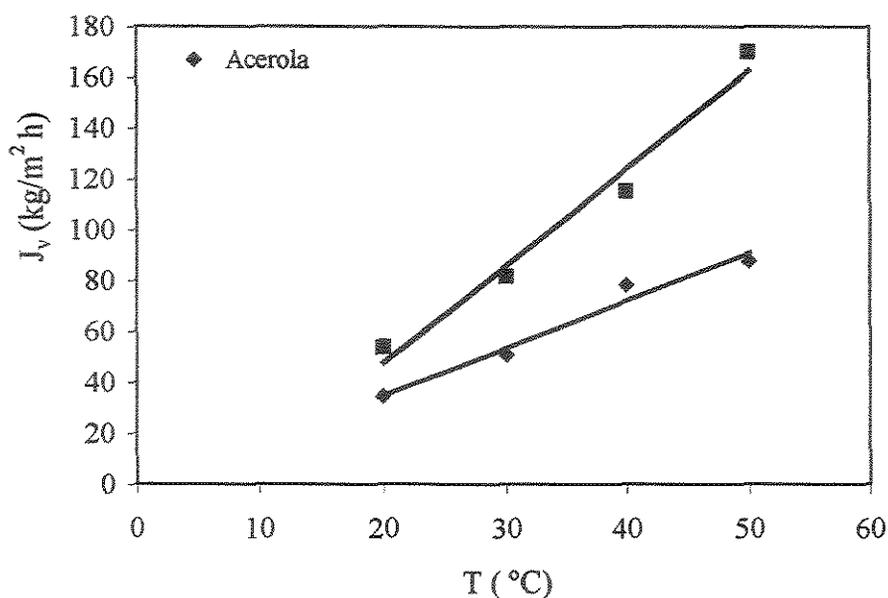


Figura 4. 25 (a) Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado para membrana cerâmica, pressão transmembrana = 4,0 bar

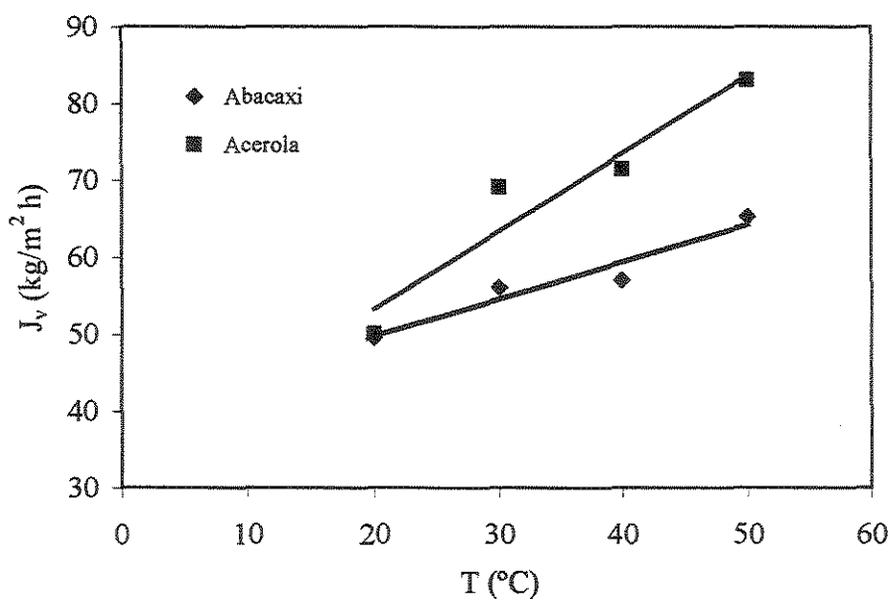
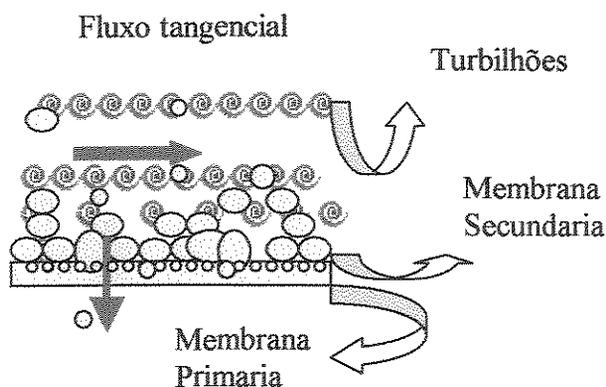


Figura 4. 25 (b) Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado para membrana de polissulfona, pressão transmembrana = 0,8 bar

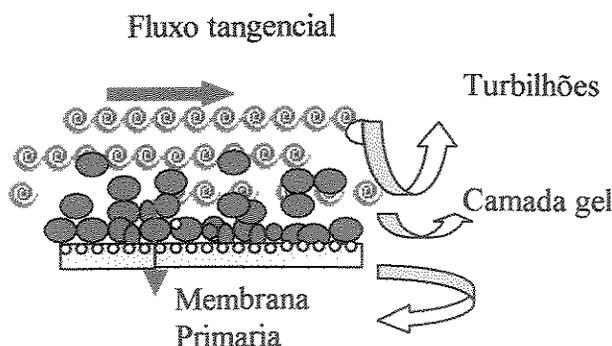
Considerando novamente os modos de *fouling* de cada membrana observamos que para a membrana fibra oca de polissulfona deve ter havido uma deposição de partículas sobre a membrana, constituindo uma segunda membrana. No caso da acerola esta é a camada gel constituída por pectinas, que sofre um colapso para pressões maiores do que 0,8 bar, ocupando os espaços entre as ramificações de ácidos galacturônicos ligados por pontes de hidrogênio. No caso do suco de abacaxi este colapso não ocorre, pois a camada não é constituída basicamente por pectinas, mas por celulosas e hemicelulosas. A medida que a temperatura aumenta, a camada de gel que constitui o próprio meio filtrante para o caso da acerola, assim como a camada secundária para o suco de abacaxi, sofrem modificações em suas estruturas: a viscosidade dos sucos diminui, aumentando o fluxo que permeia o meio filtrante, favorecendo o arraste consigo de partículas pequenas e espécies dissolvidas, as quais chegam à superfície da membrana causando uma resistência extra para o caso do suco de abacaxi, porém conseguem permear a camada gel formada pelo suco de acerola.

Os mecanismos de *fouling* das membranas cerâmica tubular e fibra oca de polissulfona nos processos de clarificação por ultrafiltração com retorno total podem ser representados pelos esquemas mostrados na Figura 4. 26, a seguir:

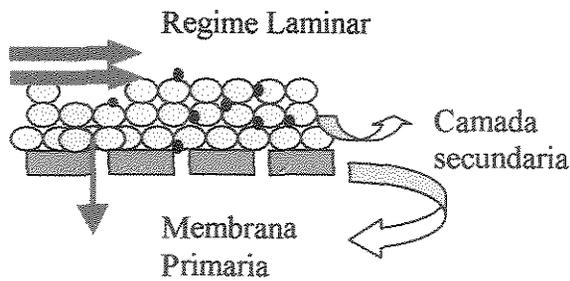
⇒ Suco de Abacaxi – membrana tubular



⇒ Suco de Acerola – membrana tubular



⇒ Suco de abacaxi – fibra oca



⇒ Suco de acerola – fibra oca

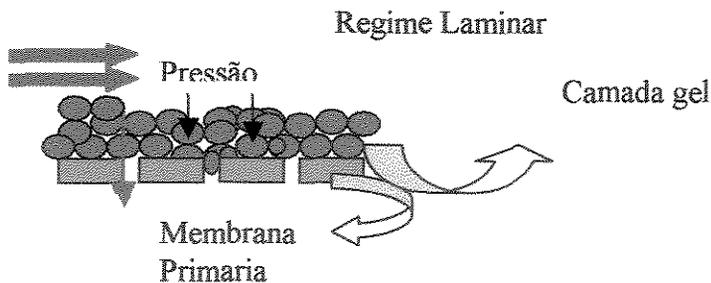


Figura 4.26 Mecanismos de *fouling* das membranas de polissulfona de fibra oca e cerâmica tubular no processo de ultrafiltração dos sucos de abacaxi e acerola

4. 5. 3 Influência da Velocidade Tangencial

A influência da velocidade tangencial foi determinada na operação com reciclo total na temperatura de 50 °C. Aumentaram-se as pressões como no item 4. 5. 1 para se poder avaliar a influência da tensão de cisalhamento no mecanismo de *fouling* em cada membrana. Devido à limitação de variação de velocidade da bomba utilizada, fixou-se a velocidade tangencial mínima e máxima fornecida pela bomba. A velocidade máxima correspondia a 4,17 m/s na membrana cerâmica tubular e 1,19 m/s em cada fibra da membrana de polissulfona, e mínima de 2,07 m/s na primeira e 0,597 m/s na segunda. Os números de Reynolds equivalentes são mostrados na Tabela 4. 24, para cada suco em particular.

Nas Figuras 4. 27 e 4. 28 são apresentados os fluxos permeados dos sucos de abacaxi e acerola, em função do tempo e da pressão transmembrana, para a membrana cerâmica tubular.

Tabela 4. 24 Número de Reynolds para cada suco à temperatura de 50 °C

	Velocidade Tangencial (m/s)	Re-Acerola	Re-Abacaxi
Membrana Cerâmica Tubular	4,17 m/s (570 L/h)	32 172,46	20 511,89
	2,07 m/s (300 L/h)	15 970,58	10 182,16
Membrana Polissulf. Fibra oca	1,19 m/s (570 L/h)	1 308,04	834,108
	0,597 m/s (300 L/h)	658,04	419,37

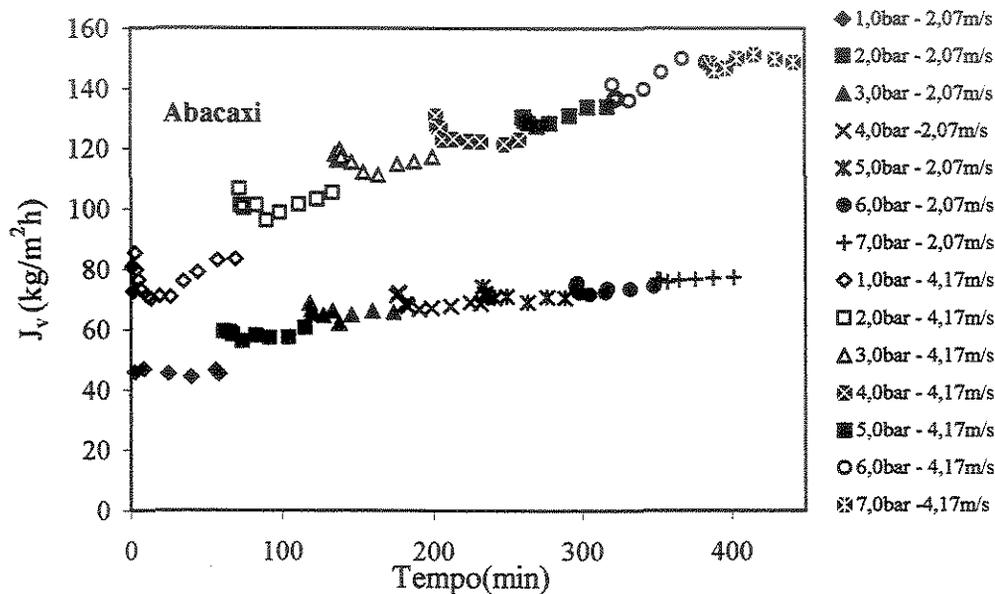


Figura 4. 27 Fluxos de permeados, na UF com reciclo total, pela membrana cerâmica tubular de suco de abacaxi, em função do tempo, pressão transmembrana e velocidade tangencial.

A análise da Figura 4. 27, mostra que um aumento na pressão transmembrana aplicada influencia no fluxo limite, e que dobrando a velocidade tangencial e aumentando a pressão de 1,0 bar para 7,0 bar temos um aumento de 50 % no fluxo de permeado, para as mesmas pressões.

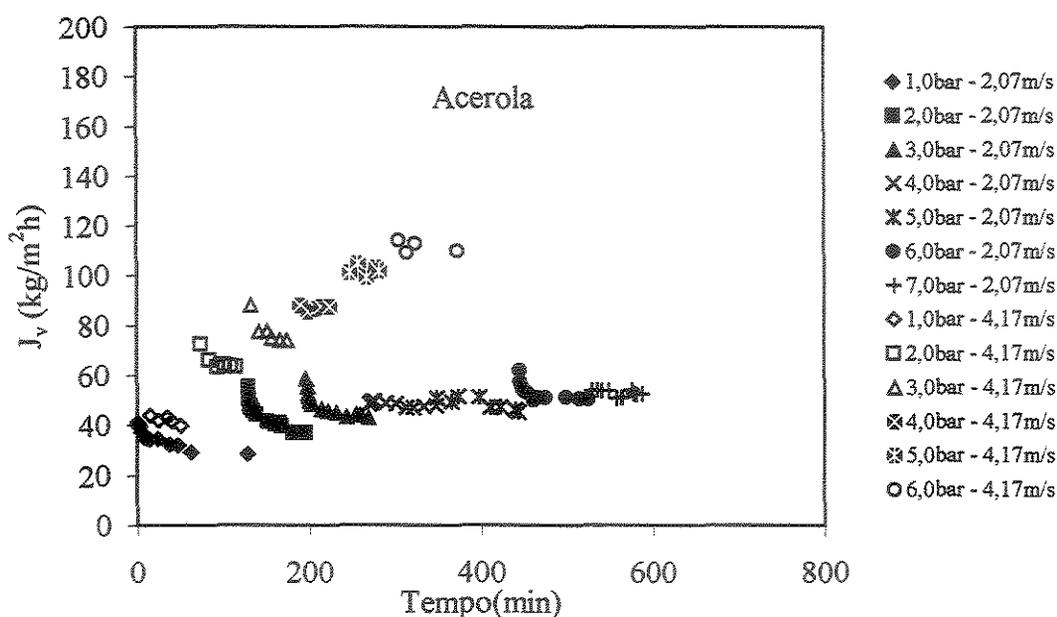


Figura 4. 28 Fluxos de permeados em função do tempo, pressão transmembrana e velocidade tangencial, na UF de suco de acerola, com reciclo total pela membrana cerâmica tubular

Para o número de Reynolds menor, igual a 10 182, o aumento de fluxo de permeado quando se aumenta a pressão de 1,0 para 7,0 é de 69 %, maior do que no maior número de Reynolds. Porém, observou-se que para todas as pressões o aumento do fluxo permeado foi de 2,5 vezes quando dobrou-se o número de Reynolds.

TODISCO *et al.*(1996) avaliando a influência da velocidade tangencial e da pressão sobre o fluxo de permeado do suco de laranja observou um aumento de 50 % dobrando-se o número de Reynolds de 5 000 para 10 000. Segundo este autor o aumento do número de Reynolds causa uma mudança no mecanismo de *fouling*, passando o mesmo de formação de torta no regime transiente ($Re=5\ 000$), para bloqueio completo de poros quando turbulento ($Re=10\ 000$). Nestes casos altas tensões de cisalhamento evitam a formação da torta, então altos fluxos de permeado podem ser alcançados, simplesmente aumentando-se a pressão.

Observou-se ainda um aumento do fluxo de permeado após o estabelecimento de um fluxo mínimo, principalmente a altas velocidades. Este comportamento pode ser

explicado pelo possível arraste de parte da camada de polarização pelo escoamento tangencial. Este comportamento foi verificado por PERES (1997) na ultrafiltração de leite coagulado utilizando membrana Carbosep de 50 000 Daltons.

Na Figura 4. 28 observa-se um aumento do fluxo de permeado do suco de acerola com o aumento da velocidade tangencial e da pressão transmembrana aplicada, embora este seja de 2,0 vezes maior, quando se dobra o número de Reynolds. Para a pressão de 7,0 bar, observou-se um aumento de 80 % para o menor número de Reynolds, quando aumentou-se a pressão de 1,0 bar para 7,0 bar e de mais de 100 % para o maior número de Reynolds neste mesmo intervalo de pressão.

Como trabalhou-se no regime turbulento, com a membrana cerâmica tubular, as observações tanto para um suco como para o outro foram praticamente iguais. Deve-se ressaltar que os números de Reynolds foram impostos devido às limitações do equipamento, o que impossibilitou também trabalhar-se com regime turbulento na membrana de fibra oca de polissulfona.

Nas Figuras 4. 29 e 4. 30 são mostrados os fluxos de permeado relativos à membrana de fibra oca de polissulfona. Para o suco de abacaxi ao dobrar-se a velocidade tangencial ocorreu um aumento de fluxo permeado de 50 %, porém ao aumentar-se a pressão não se observou aumento de fluxo permeado para o menor número de Reynolds (419,37), tendo este diminuído a partir de 0,2 bar e permanecido praticamente constante após 0,6 bar, enquanto para o maior número de Reynolds (834,11) este aumento foi de 11,69 % entre a menor (0,2 bar) e a maior pressão (2,0 bar). MASCIOLA *et al.* (2001) ao ultrafiltrarem emulsões de água e óleo utilizando uma membrana tubular de PVDF, observaram que valores de fluxos permeados independentes da pressão foram alcançados em experimentos conduzidos a baixos valores de velocidades tangenciais e altos valores de viscosidades.

Na Figura 4. 30, para o suco de acerola, observou-se que, ocorre um aumento de 50 % até 178 % correspondentes às pressões de 0,2 bar e 0,8 bar, ao se dobrar a velocidade tangencial. Após a pressão de 0,8 bar o fluxo permeado é maior para a maior velocidade tangencial, porém o aumento da pressão causa uma diminuição no fluxo limitante, sendo esta mais acentuada para o maior número de Reynolds. O comportamento para o menor

número de Reynolds foi semelhante, porém após 0,8 bar ocorre a diminuição do fluxo com a pressão, permanecendo praticamente constante a partir de 1,0 bar.

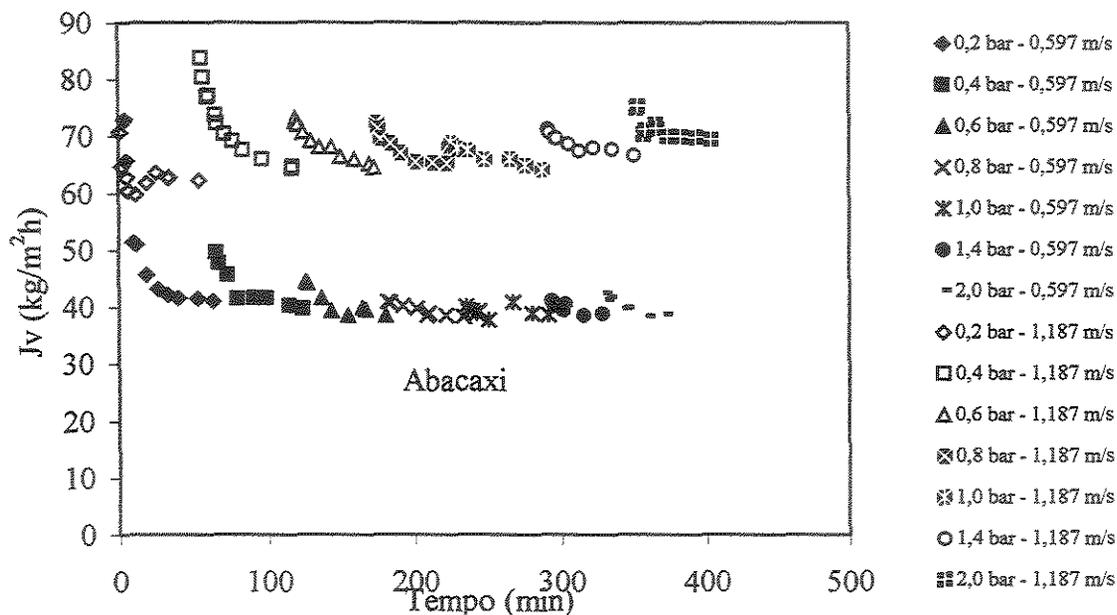


Figura 4. 29 Fluxos permeados pela membrana de fibra oca de polissulfona em função do tempo, pressão transmembrana e velocidade tangencial, na UF de suco de abacaxi com reciclo total.

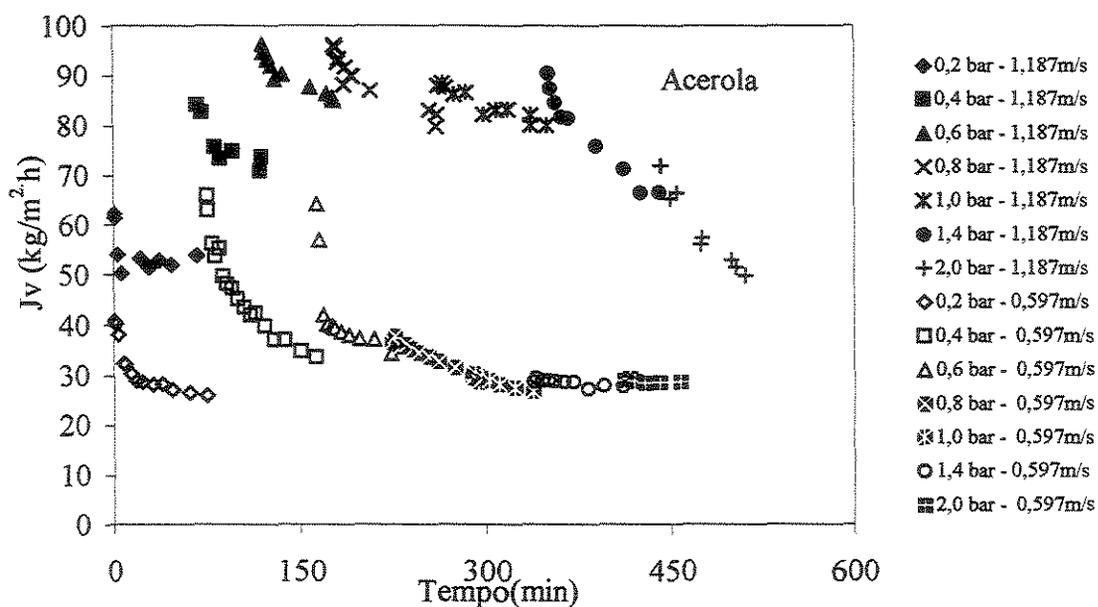


Figura 4. 30 Fluxos permeados pela membrana de fibra oca de polissulfona em função do tempo, pressão transmembrana e velocidade tangencial, na UF de suco de acerola com reciclo total.

Segundo CHERYAN (1995 b), sob condições onde os efeitos da polarização de concentração são mínimos, o fluxo será apenas afetado pela pressão transmembrana, enquanto que nos casos em que a polarização de concentração for importante, ou seja às baixas velocidades tangenciais, o fluxo independe da pressão. Para o caso da alta velocidade, a camada gel formada na superfície da membrana não sofre influência da camada polarizada que se torna mínima, sendo comprimida devido ao aumento da pressão transmembrana aplicada. Enquanto para a baixa velocidade, o efeito predominante é o da camada polarizada, portanto o aumento da pressão após uma determinada pressão não exerce mais efeito sobre o fluxo permeado pela membrana, as vezes causando sua diminuição.

4.5.4 Efeito da Variação da Velocidade Tangencial e do Teor de Polpa

O efeito da variação da velocidade tangencial e do teor de polpa foi determinado, utilizando-se o suco de acerola do lote 2 e o suco de abacaxi, medindo-se o fluxo permeado para uma condição fixa de temperatura e pressão (30 °C e 0,8 bar para membrana de fibra oca de polissulfona e 30 °C e 4,0 bar para membrana cerâmica tubular), iniciando-se com determinada velocidade tangencial; e alterando-se a mesma, após atingido o fluxo permeado constante e voltando-se novamente a velocidade inicial. No caso do teor de polpa iniciou-se com um teor de polpa e após a estabilização do fluxo aumentou-se o teor de polpa e mediu-se o fluxo até nova estabilização.

Avaliando-se os resultados apresentados na Tabela 4. 25 nota-se que os fluxos de permeado do suco de acerola e abacaxi pela membrana cerâmica são muito próximos, até a vazão tangencial de 452 L/min, sendo o fluxo do suco de abacaxi quase sempre um pouco inferior ao do suco de acerola. Quando se aumenta o fluxo de 452 para 560 L/h ocorre um aumento de 43,55 % para o suco de abacaxi enquanto para o suco de acerola este aumento foi de apenas 15,3 %, o que significa que a alteração da velocidade no processamento do suco de abacaxi, é importante como meio de elevar o fluxo de permeado. A instabilidade da camada polarizada formada no processo de ultrafiltração do suco de abacaxi também pode ser observada quando aumentou-se a pressão, o que resultou num fluxo permeado de suco de abacaxi extremamente alto.

Tabela 4. 25 Fluxos de permeado ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$) obtidos na UF com reciclo total de sucos de acerola e abacaxi, variando-se as velocidades tangenciais de recirculação, após atingido a estabilização dos mesmos e retornando às velocidade iniciais

Vazão Tangencial	288 L/h	378 L/h	452 L/h
Acerola– cerâmica	32	42	32
Abacaxi cerâmica	29	40.8	33
Acerola – F.O	23	21	20
Abacaxi – F. O	38	41	36
Vazão Tangencial	378 L/h	452 L/h	378 L/h
Acerola– cerâmica	41	62	41
Abacaxi cerâmica	43	58	47
Acerola – F.O	28	27	26
Abacaxi – F.O	42	47	43
Vazão Tangencial	452 L/h	560 L/h	452 L/h
Acerola– cerâmica	59	68	62
Abacaxi cerâmica	62	89	63
Acerola – F.O	30	28	28
Abacaxi – F. O	45	57	47

WEISNER (1989) cita que FANE (1984) especulou que grandes partículas podem ter o papel de quebrar a torta de macrosolutos concentrados próximos à membrana. Como já foi mostrado na Figura 4. 2 o suco de abacaxi tratado apresenta uma ampla distribuição de tamanho de partículas entre $0,8$ e $4,5 \mu\text{m}$, com diâmetro médio de $1,378 \mu\text{m}$. Determinando-se o diâmetro médio das partículas na corrente de retido este foi igual a $1,32 \mu\text{m}$, ou seja, houve deposição de partículas maiores (macrosolutos) na superfície da membrana. Além disto observou-se através de microscopia

eletrônica que o suco de abacaxi contém cristais em forma de agulhas, causando instabilidades hidrodinâmicas. Estes cristais podem estar arrastando, ou varrendo a torta, causando um fluxo de permeado alto.

WATANABE (1979) observou a influência da velocidade tangencial sobre a massa de celulose e pectina depositada sobre uma membrana de osmose inversa e concluiu que as concentrações de ambas decresceram com o aumento da velocidade, no entanto considerou que o mecanismo de acumulação de celulose e pectina são diferentes. Pectina e celulose são transportadas para a membrana com soluto, que permeia através da membrana. As pectinas difundem de volta ao seio da solução, mas a celulose retorna principalmente por ser fisicamente arrancada da superfície da membrana através da tensão de cisalhamento, gerada pelo escoamento do fluido. Como o abacaxi é composto por fibras, a celulose é um dos principais componentes do mesmo, sendo esta também uma das causas dos altos fluxos observados para o suco de abacaxi.

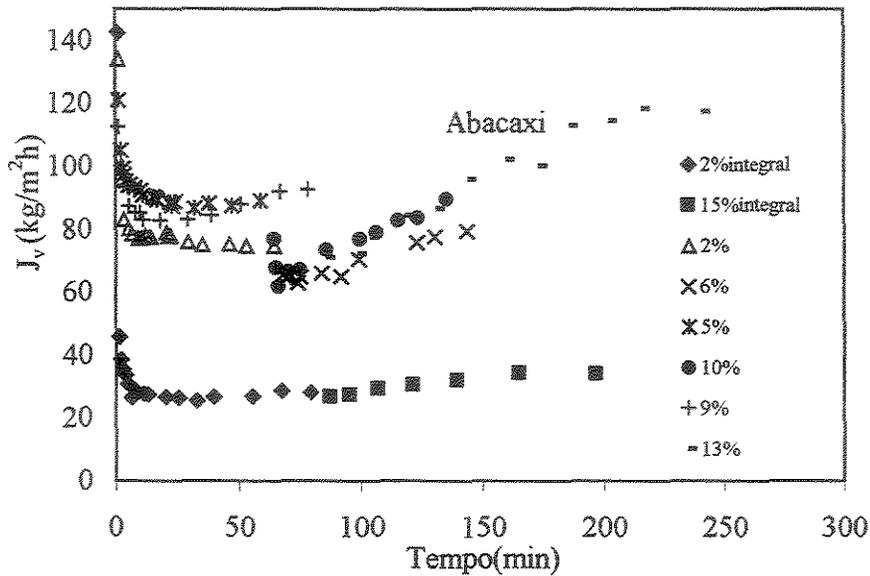
O diâmetro médio das partículas na corrente de retido do suco de acerola foi de $1,32 \mu\text{m}$, maior portanto que $1,28 \mu\text{m}$, que era o diâmetro médio das partículas do suco alimentado, neste caso observa-se que houve deposição de partículas menores. Segundo WEISNER (1989) pequenas partículas ou macrosolutos podem penetrar nos poros da membrana e causar um *fouling* irreversível mesmo com altas taxas de transporte, além da natureza gelatinosa da torta formada com o suco de acerola que também não sofre grandes modificações, sob a ação de altas taxas de escoamento tangencial.

Para a membrana de fibra oca, o fluxo permeado do suco de abacaxi sempre foi superior ao da acerola, como já mostrado no item 4. 1. 3. A adição de enzimas ao suco de acerola do lote 2 causou uma redução no tamanho das moléculas de pectina e sólidos insolúveis, o que causou entupimento interno dos poros causando um fluxo baixo, o qual não foi praticamente afetado pelo aumento da velocidade tangencial.

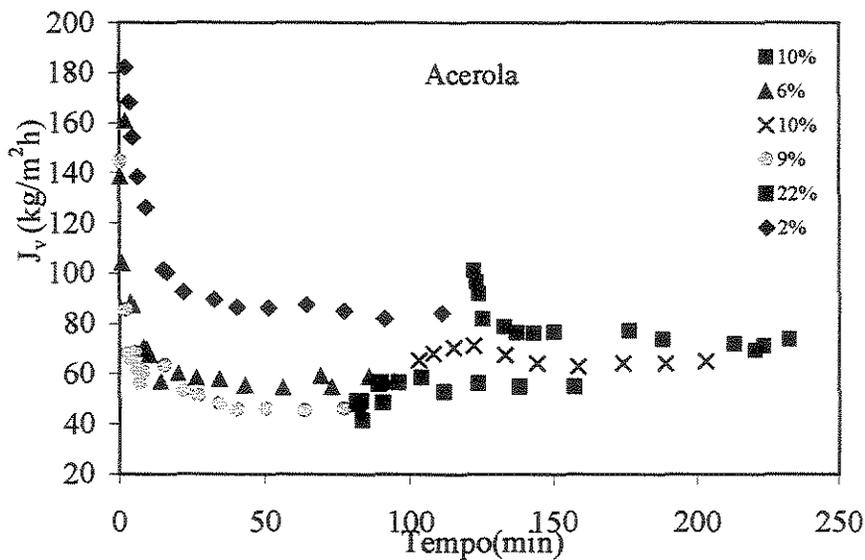
A variação do teor de polpa foi determinada utilizando-se as mesmas condições de operação para temperatura e pressão anteriores e, fixando-se a vazão tangencial máxima. Nas Figuras 4. 31 e 4. 32 são apresentados os comportamentos dos fluxos de permeado com o tempo, aumentando-se o teor de polpa após a estabilização dos mesmos, para membrana cerâmica tubular e de fibra oca de polissulfona, respectivamente.

O comportamento do fluxo permeado com o tempo, obtido aumentando-se o teor de polpa do suco de abacaxi, sendo ultrafiltrado na membrana cerâmica tubular foi completamente diferente do

que tem sido relatado por vários pesquisadores, CHERYAN, 1986 (c). Iniciando-se o processo com 2 % de polpa e adicionando-se polpa, após estabilização do fluxo permeado, de forma que se atinja no final do processo 6 % de polpa, observou-se um aumento do fluxo permeado com o tempo.



(a)



(b)

Figura 4. 31 Variação de fluxo de permeado na UF, com reciclo total de suco de abacaxi (a) e de suco de acerola (b) tratados e integral, pela membrana cerâmica tubular aumentando-se o teor de polpa após estabilização do fluxo de permeado

Iniciando-se o processo com 6 % e 9 % de polpa se observou-se um aumento de fluxo permeado em relação ao anterior, inclusive um aumento do mesmo ao longo do tempo, sendo este pronunciado com o teor de polpa de 9 %.

Aumentando-se o teor de polpa, sempre observou-se um aumento do fluxo permeado, mesmo processando o suco integral, sem tratamento enzimático, o aumento de fluxo permeado neste caso foi de 28 kg/(m².h) para um suco com 2 % de polpa, para 34 kg/(m².h) para um suco com 15 % de polpa.

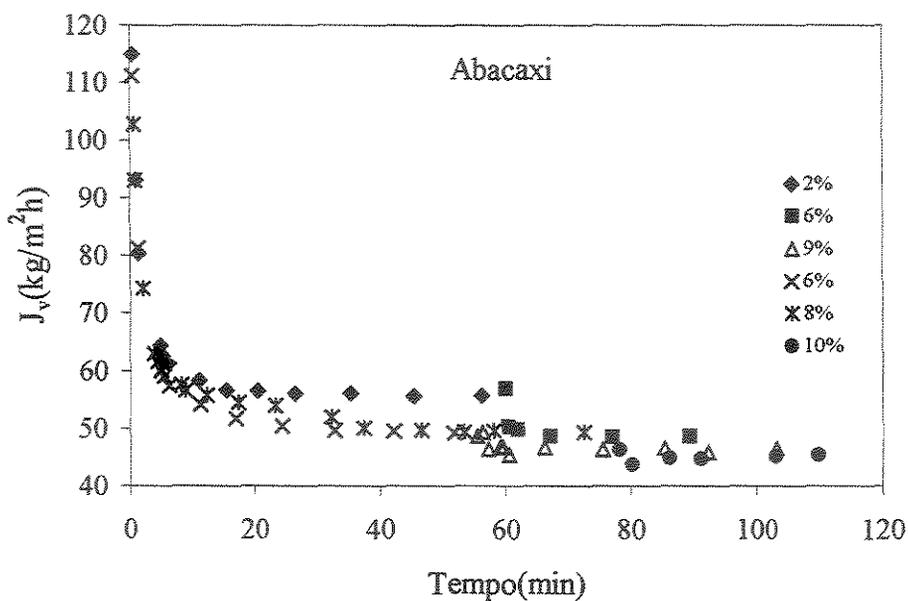
O processamento do suco de acerola com teores de polpa cada vez maiores resultaram em fluxos permeados menores, porém aumentando-se o teor de polpa após estabilização do fluxo, houve um aumento de fluxo permeado, exceto no caso em que se aumentou de 2 % para 10 %, onde ocorreu uma pequena diminuição do fluxo permeado. Segundo KWON *et al.* (2000) a baixas concentrações, a deposição de partículas acaba por entupir os poros da membrana, a competição por uma posição ótima na deposição de partículas não é muito grande, mas à medida que se aumenta a concentração uma competição relativamente grande deveria ocorrer para se conseguir uma posição ótima. Isto resultaria no cobrimento da superfície da membrana com partículas ao invés do entupimento dela.

WATANABE (1979) usando uma estreita suspensão de celulose sem pectina aderida, observou que a permeação do fluxo através de membrana de osmose reversa não foi afetada pela acumulação da celulose sobre a membrana, enquanto que numa mistura celulose – pectina, a celulose é encapsulada pela pectina a qual é depositada sobre a membrana.

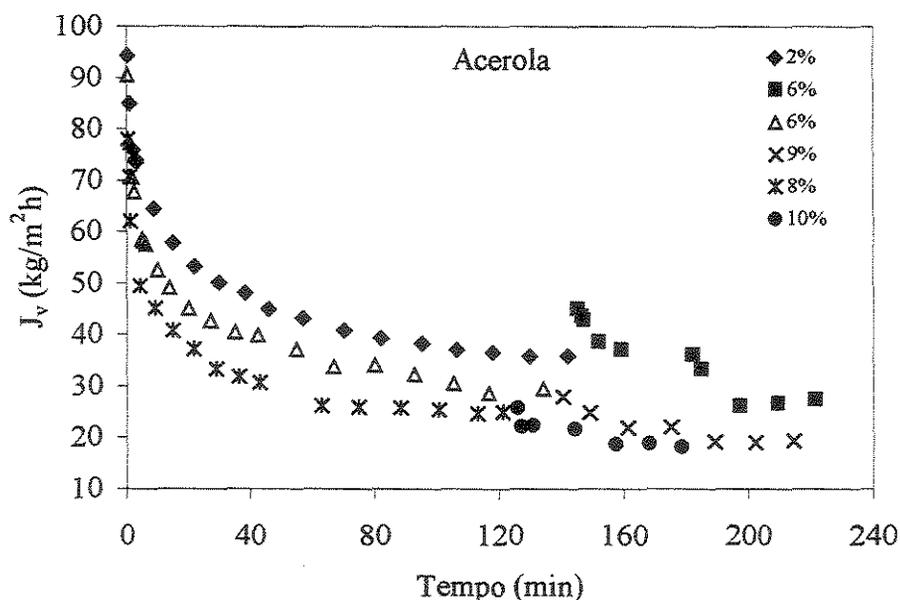
Segundo WEISNER (1989) os maiores aumentos de fluxos coincidem com os maiores diâmetros de partículas, um aumento no diâmetro de partículas em suspensão para serem filtrados produzem um aumento na permeabilidade da torta e um aumento no transporte de volta das partículas da torta, reduzindo assim a espessura da torta.

Na Figura 4. 32, observa-se a variação do fluxo permeado com o tempo para a membrana de fibra oca de polissulfona. Nestes casos houve uma diminuição sempre que se aumentou a concentração, embora para o abacaxi não se tenha observado diferença entre o fluxo de permeado com o tempo, quando se aumentou a concentração de polpa de 6 % para 8 %. Observou-se uma ligeira queda de pressão entre a entrada e a saída da membrana de 0,2 bar, chegando a 0,8 bar para o

maior teor de polpa. Obviamente que nestes casos observou-se um entupimento na entrada da membrana, concluindo-se que não é aconselhável trabalhar-se com um teor de polpa maior do 6 % em membrana de fibra oca.



(a)



(b)

Figura 4. 32 Variação de fluxo de permeado na UF, com reciclo total de suco de abacaxi (a) e de suco de acerola (b) tratados e integral, pela membrana de fibra oca aumentando-se o teor de polpa após estabilização do fluxo de permeado

4. 6. ESTUDO DO MODELO DE RESISTÊNCIA PARA ULTRAFILTRAÇÃO DOS SUCOS DE ACEROLA E ABACAXI

4. 6. 1 Modelo da Resistência Considerando R_m Constante Durante a UF

As resistências devido ao *fouling* (R_f), foram calculadas para cada par $J_v \times \Delta P$ pela equação (2. 20) considerando-se inicialmente que as propriedades intrínsecas da membrana não mudam durante a ultrafiltração. R_m foi calculada do fluxo com água através dos valores apresentados na Tabela 4. 17 ($R_m = 1/\text{Permeabilidade}$), e também foram avaliados os índices de resistência $\phi = R_f / \Delta P$.

Observou-se que a resistência intrínseca da membrana determinada com água (R_m), tem valores significativos para as pressões de 0,2 e 0,4 bar na membrana de fibra oca. Nestas pressões ocorre uma variação significativa de ϕ , quando então a resistência devido ao *fouling* (R_f) se torna significativa e independente da pressão para o suco de abacaxi. Para o suco de acerola R_f se torna independente até a pressão de 0,8 bar, sendo que a partir daí ocorre um acentuado aumento da resistência, que atribuiu-se à compressibilidade da camada gel e à flexibilidade da membrana de polissulfona, conforme mostrado na Figura 4. 33 (a) e (b)

Para a membrana cerâmica observou-se a predominância da resistência devido ao *fouling* a partir da pressão de 1,0 bar, sendo esta 10 vezes maior do que a resistência intrínseca da membrana (R_m). A resistência devido ao *fouling* variou acentuadamente até 4,0 bar de pressão, para o suco de acerola e pouco para o suco de abacaxi e a partir daí se manteve constante, caracterizando a estabilização da camada de polarização e formação da camada gel ou secundária, que se tornam responsáveis pela estabilização do fluxo permeado, conforme observado na Figura 4. 33 (c) e (d).

Das observações anteriores conclui-se que a partir de um certo valor de pressão transmembrana, o fluxo de permeado se torna independente da mesma. As alternativas para se aumentar o fluxo seriam: diminuir a concentração de alimentação ou aumentar a turbulência hidráulica.

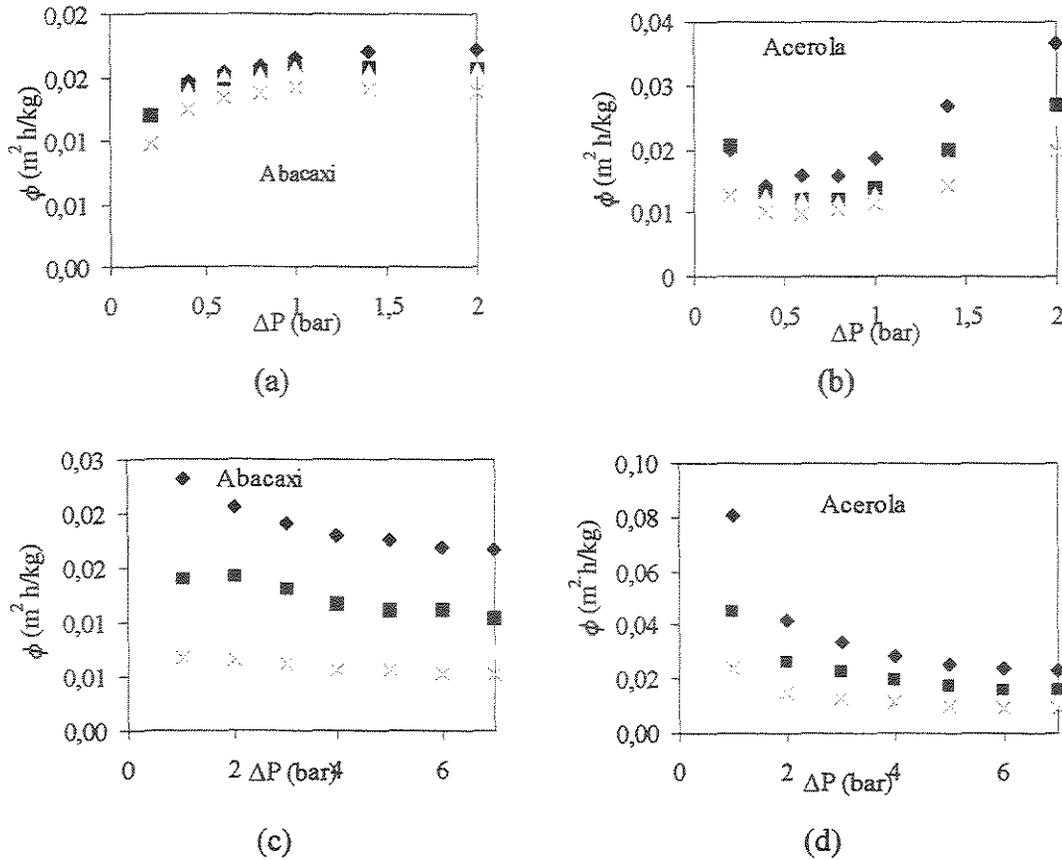


Figura 4. 33 Comportamento do índice de resistência ϕ com relação à pressão transmembrana. (a) e (b) relativas à membrana de fibra oca de polissulfona e (c) e (d) relativas à membrana cerâmica tubular. \blacklozenge 20 °C \blacksquare 30 °C \bullet 40 °C \times 50 °C

Determinando-se as resistências individuais devido ao *fouling* nos casos em que se variou a velocidade tangencial e o teor de polpa, ao se processar o suco com reciclo total na condição de pressão a partir da qual o fluxo se manteve constante (considerou-se apenas as corridas iniciais, até o estabelecimento de regime permanente do fluxo permeado, sem considerar o efeito do aumento da velocidade e teor de polpa), e levando em conta os valores dos respectivos índices de resistências (Tabelas B. 1 – Anexo B) foi possível o desenvolvimento de modelos. Tais modelos consideraram os efeitos da temperatura, velocidade tangencial e concentração de polpa como variáveis dependentes do índice de resistência, assim como interações entre as variáveis.

Baseado nos resultados concluiu-se que o índice de resistência ϕ é estatisticamente dependente das variáveis: temperatura, concentração e velocidade.

MASCIOLA *et al.* (2001) determinou ser o índice de resistência função da velocidade tangencial e da viscosidade usando uma membrana tubular de PVDF de 120 kDalton para processar emulsões de óleo-água. CHIANG e CHERYAN (1986) determinaram que o mesmo é função da velocidade e da concentração de alimentação, usando membrana de fibra oca para ultrafiltrar leite desnatado.

Os autores acima citados utilizaram equações polinomiais para correlacionarem seus dados; assim, neste estudo, polinômios foram ajustados, pelo critério dos mínimos quadrados, através do método de regressão não linear, utilizando-se o programa STATISTICA®, levando em conta os efeitos de temperatura (T), concentração (C) e velocidade (v) sobre o índice de resistência. Estas relações foram substituídas para ϕ na Equação (2.20), e as seguintes formas do modelo modificado das resistências em série, (RES) foram obtidas:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + (a + bT + cv + dC + eT^2 + fC^2 + gv^2) \Delta P} \quad (4.3)$$

Tabela 4.26 Valores das constantes da equação (4.3)

	$a.10^{-3}$	$b.10^{-3}$	$c.10^{-3}$	$d.10^{-3}$	$e.10^{-3}$	$f.10^{-3}$	$g.10^{-3}$
Abacaxi – Fibra oca	29,34	0,04	-8,42	0,31	-0,002	-	-2,56
Acerola – Fibra oca	30,07	-0,20	-	9,02	-	-0,52	-18,42
Abacaxi – Cerâmica	115,38	-1,1	36,5	-0,09	0,01	-	4,11
Acerola – Cerâmica	117,62	-1,86	-31,96	0,62	0,019	-	3,98

Os resultados dos modelos RES modificados e dados experimentais versus pressão transmembrana para cada par suco – membrana são apresentados na Figura 4.34 (a), (b),

(c) e (d). Os símbolos na Figura 4. 34 (a), (b), (c) e (d) representam os dados experimentais e as linhas representam os modelos.

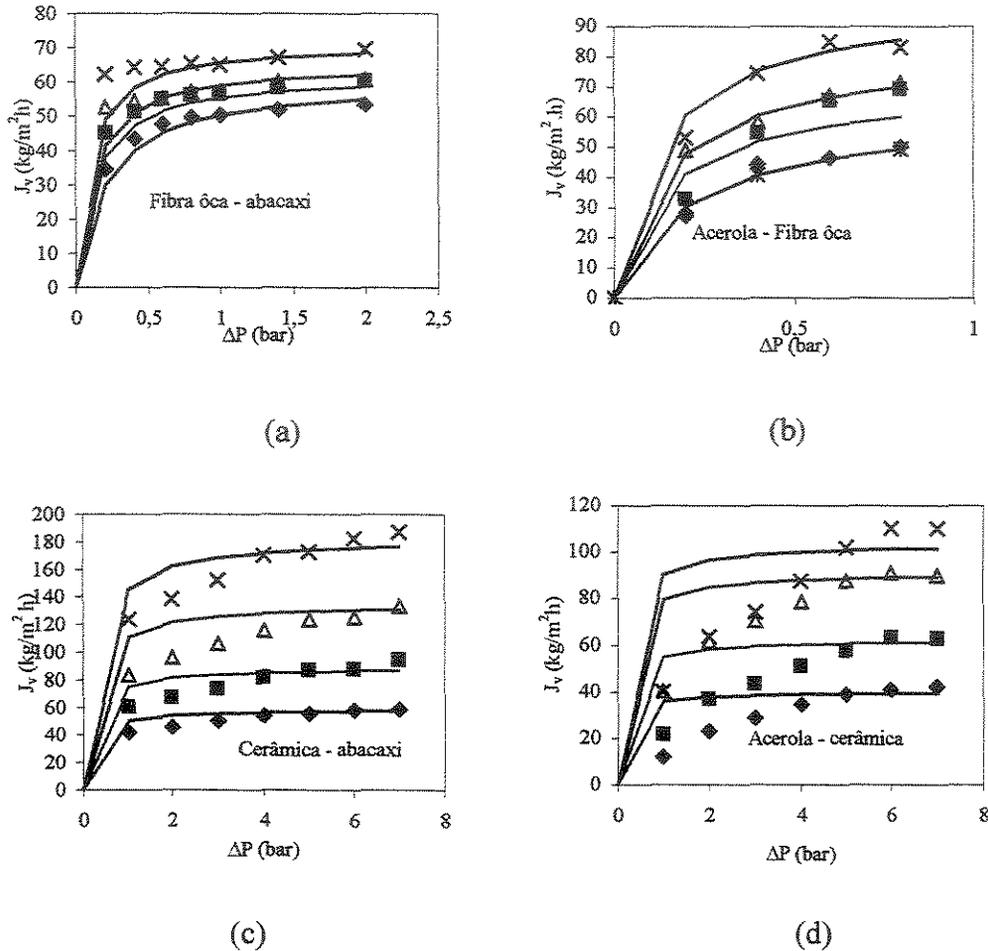


Figura 4. 34 Dados experimentais e resultados do modelo das resistências em série modificado (RES): (a) e (b) membrana de fibra oca de polissulfona; (c) e (d) membrana cerâmica tubular. UF com reciclo total, a diferentes temperaturas, dos sucos de acerola e abacaxi, tratados com 20 ppm de enzima, 40 °C e 90 min. Experimentais: \blacklozenge 20 °C \blacksquare 30 °C \blacktriangle 40 °C \times 50 °C. Estimados: linhas

As relações entre o fluxo de permeado, pressão transmembrana, temperatura, velocidade tangencial e concentração, obtidas para a membrana de fibra oca de polissulfona predizem adequadamente o comportamento, tanto da região dependente da pressão, como da região independente da pressão. Já para a membrana cerâmica tubular, as relações

predizem adequadamente na região independente da pressão ($> 4,0$ bar), fornecendo melhores resultados para o suco de abacaxi. De acordo com os comportamentos obtidos para a membrana cerâmica, podemos concluir que os modelos não prevêm adequadamente a região em que o fluxo aumenta linearmente com a pressão, o que provavelmente se deve à consideração de que a resistência da membrana não se altera no processo de ultrafiltração.

Baseado nas magnitudes dos coeficientes dos modelos, a velocidade tangencial foi o fator com maior contribuição para o aumento da resistência devido à camada gel/polarizada e camada limite.

4. 6. 2 Modelo da Resistência Considerando a Resistência Total da Membrana

Para cada combinação de velocidade tangencial, temperatura e concentração de polpa, dados de fluxo de permeado – pressão transmembrana foram ajustados pelo critério de mínimos quadrados, por regressão não linear através do programa STATISTICA[®] para determinarem-se R'_m e ϕ . Os valores de R'_m variaram pouco com a temperatura e velocidade, exceto quando do processamento do suco de abacaxi em membrana cerâmica no qual o efeito da velocidade tangencial foi acentuado. Porém seguindo-se o procedimento de CHERYAN (1986), que considerou ser R'_m independente da temperatura e da velocidade tangencial, para o tratamento do leite desnatado usando membrana fibra ôca e de MASCIOLA (2001) que concluiu que R'_m não era dependente da velocidade tangencial, nem da viscosidade, na ultrafiltração de emulsão óleo – água em membrana tubular de PVDF, calcularam-se resistências intrínsecas médias, que foram reutilizadas nos novos cálculos dos índices de resistências ϕ , apresentados nas Tabelas B. 2 – Anexo B.

Os valores médios de resistências intrínsecas, obtidos para cada par membrana – suco, podem ser considerados como a soma entre a resistência da membrana virgem e a resistência devido ao *fouling* na membrana. Para a membrana cerâmica, na UF de suco de acerola, a resistência devido ao *fouling* corresponde a 92,8 % da resistência média total, e para o suco de abacaxi a 70,92 %.

Para a membrana de fibra oca de polissulfona, na UF de suco de acerola, a resistência devido ao *fouling* corresponde a 18,2 %, enquanto para o suco de abacaxi o valor

fica abaixo do valor da resistência da membrana virgem, o que caracteriza que não houve nenhum fenômeno relacionado ao *fouling* na membrana, podendo-se considerar que as propriedades da membrana permaneceram inalteradas durante o processo de ultrafiltração e que a polarização por concentração, com a conseqüente formação de camada gel, é o fator determinante no declínio de fluxo de permeado da membrana de fibra oca de polissulfona.

O efeito da resistência intrínseca devido ao *fouling* na membrana de fibra oca de polissulfona, quando da ultrafiltração do suco de acerola foi pequeno, ou seja, ocorreu uma modificação na estrutura original da membrana, devido aos fenômenos relacionados ao *fouling*, porém as variáveis que afetam a transferência de massa do sistema predominam na representação do fluxo de permeado como função da pressão.

Em função dos valores das resistências intrínsecas totais obtidas para a membrana cerâmica conclui-se que a mesma exerce um efeito muito acentuado no comportamento do fluxo. Ao se considerar a membrana cerâmica - suco de acerola, observamos a maior influência da resistência intrínseca, o que pode ser explicado devido à natureza da camada gel formada por pectinas na superfície da mesma, que é altamente compactada, constituindo o meio filtrante propriamente dito, conforme o que já foi explicado anteriormente. Os efeitos do *fouling* são devido à específicas interações entre membrana – soluto e os parâmetros operacionais terão pouco efeito sobre a resistência ao *fouling*, porém exercem influência importante na formação da camada/gel polarizada, que é tanto menor quanto maior a velocidade tangencial. Para a membrana cerâmica – suco de abacaxi observa-se o efeito importante do bloqueio de poros e adsorção na superfície da membrana, porém os parâmetros operacionais, neste caso, exercem uma influência importante, devido principalmente ao tamanho das partículas que compõem o suco e aos efeitos do aumento da turbulência, sobre a interação suco – membrana e sobre a formação da camada gel/polarizada.

Os valores dos índices de resistências ϕ variaram para cada par suco – membrana. Para a membrana cerâmica tubular – suco de acerola, a resistência da camada gel/polarizada ficou entre 0,00411 – 0,14742 bar.h.m²/kg para a faixa de pressão avaliada. Quando comparada com a resistência intrínseca média de 0,030362 (bar.h.m²)/kg conclui-se que a resistência da camada gel/polarizada foi predominante na formação da resistência, sendo que o mesmo comportamento foi observado para o caso membrana cerâmica tubular – suco de abacaxi e membrana de fibra oca de polissulfona– suco de acerola.

Para a membrana de fibra oca de polissulfona – suco de abacaxi, a resistência polarizada predominou em todas as condições. Os valores das resistências polarizadas foram menores e os fluxos de permeado maiores sob condições de altas velocidades tangenciais e baixas viscosidades. O efeito da concentração foi desconsiderado no ajuste dos novos modelos para a membrana cerâmica uma vez que, as magnitudes dos termos que levavam o mesmo em consideração, num primeiro ajuste, puderam ser desprezadas fornecendo resultados mais próximos aos experimentais.

A partir dos dados mostrados nas Tabelas B. 2 - Anexo foram ajustados novos modelos, como no item anterior. Os modelos obtidos em função da temperatura (T), velocidade tangencial (v) e concentração de polpa (C) para cada par suco – membrana são apresentados a seguir:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + (a + bT + cv + dC + eC^2 + fv^2) \Delta P} \quad (4.4)$$

Tabela 4.27 Valores das constantes da Equação (4. 4)

	$a.10^{-3}$	$b.10^{-3}$	$c.10^{-3}$	$d.10^{-3}$	$e.10^{-3}$	$f.10^{-3}$
Abacaxi – Fibra oca	36,60	-0,18	-12,0	0,29	-	-
Acerola – Fibra oca	48,18	-0,32	-33,53	0,87	-0,05	-
Abacaxi – Cerâmica	108,04	-0,40	-40,04	-	-	4,79
Acerola – Cerâmica	102,76	-0,55	-42,07	-	-	5,88

Os dados experimentais, representados por símbolos foram comparados aos obtidos através dos polinômios ajustados e são mostrados na Figura 4. 35.

Pela Figura 4. 35 (a) e (b) observamos que as relações polinomiais representam adequadamente o comportamento dos fluxos na membrana de polissulfona fibra oca nas

condições de temperaturas e pressões avaliadas e na velocidade tangencial máxima disponível, que é a que minimiza a polarização de concentração e subsequente declínio de fluxo.

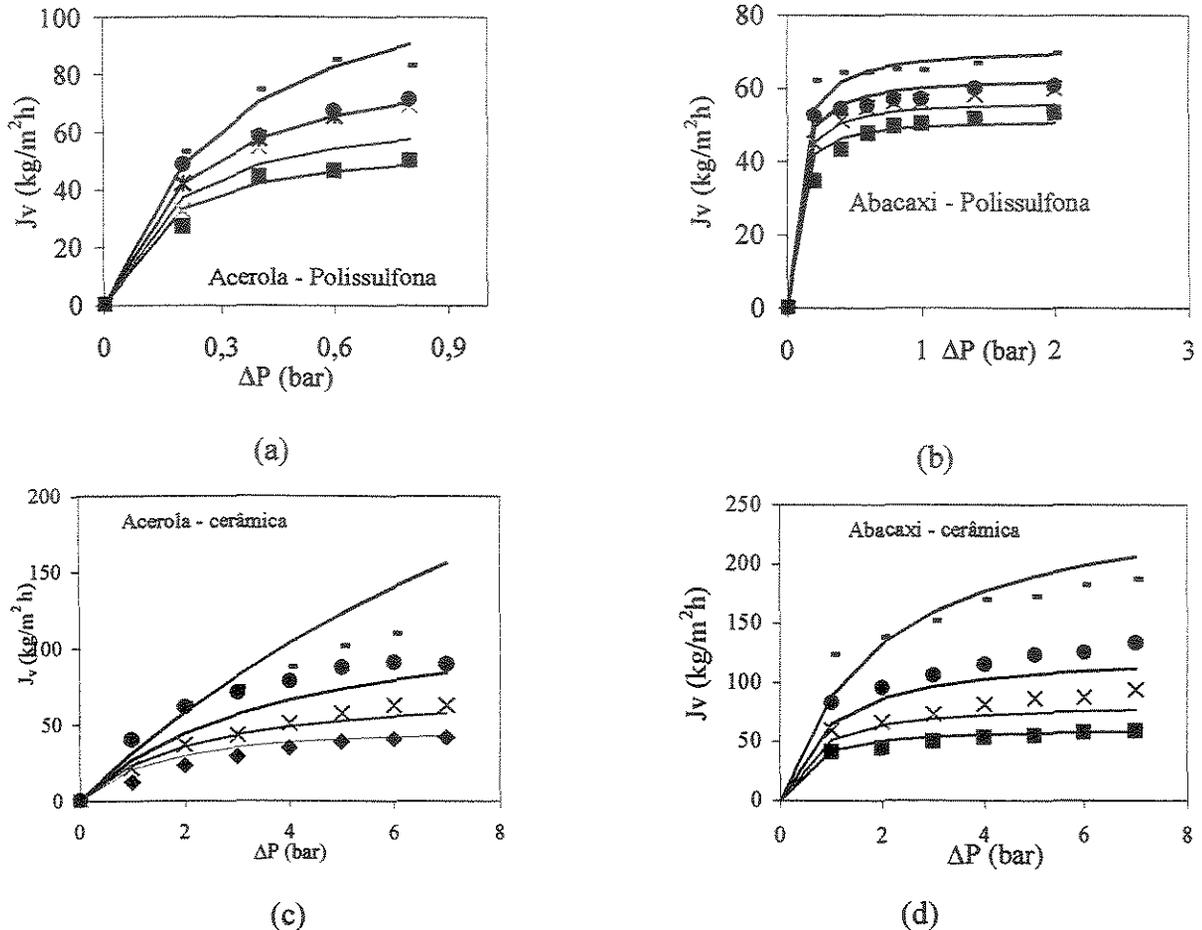


Figura 4. 35 Dados experimentais e resultados do modelo das resistências em série (RES) modificados, considerando-se R'_m médio na Equação (2. 20): (a) e (b) membrana de fibra oca de polissulfona, (c) e (d) membrana cerâmica tubular. Velocidades tangenciais máximas: 1,187m/s na membrana de fibra oca de polissulfona 4 4,17 m/s na membrana cerâmica tubular. Experimentais: ■ 20 °C ● 30 °C ● 40 °C – 50 °C. Estimados: linhas

Para os casos (c) e (d) os modelos representam adequadamente o comportamento do fluxo de permeado na membrana cerâmica tubular, nas temperaturas e pressões avaliadas. Os desvios percentuais encontrados foram de no máximo 28 %, fornecendo uma boa indicação da magnitude das resistências. De acordo com estes resultados, podemos

concluir que os efeitos da resistência intrínseca da membrana são importantes e que ela se modifica durante o processo de ultrafiltração, devendo ser levados em consideração. Segundo AIMAR *et al.* (1986) a resistência hidráulica ou intrínseca da membrana pode mudar durante um experimento de UF devido a pelo menos três diferentes fenômenos: gelificação, bloqueio de poros mecânico e adsorção. A adsorção conduz a ligação de proteínas sobre o material da membrana; as proteínas ligadas podem formar uma camada na superfície ou entupir os poros da pele da membrana.

4.7 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

4.7.1 Influência da Pressão e Temperatura sobre o Fluxo Permeado em Processo em Batelada (Reciclo Parcial)

Quando o permeado é coletado e não retorna ao tanque de alimentação (operação em batelada), a alimentação se torna cada vez mais concentrada conforme o suco é processado, o que reduz sensivelmente o fluxo de permeado. As Figuras 4.36 e 4.37 mostram os fluxos de permeado em processo em batelada, do suco de abacaxi pelas membranas: cerâmica e de fibra oca respectivamente.

O processamento em batelada é o mais comum em indústrias de processamento de sucos embora o que tem sido adotado recentemente são processos semi-contínuos, onde o suco pré-tratado é continuamente alimentado durante o processamento (VAILLANT *et al.*, 2001), o que acaba acarretando num alimentado mais concentrado.

Nos ensaios em batelada se procurou, além da verificação das condições mais adequadas de operação, para um maior fluxo de permeado, avaliarem-se também as condições físico-químicas do permeado obtido.

A Figura 4.36 mostra, o desempenho da membrana cerâmica na ultrafiltração do suco de abacaxi. Conforme se pode observar, o fluxo de permeado aumentou com o aumento da temperatura, permanecendo constante ao se aumentar a pressão transmembrana. Esperava-se uma pequena diferença, entre os fluxos de permeado obtidos para as diferentes pressões transmembranas usadas, pois no processamento a reciclo total

observou-se uma pequena variação do fluxo com a pressão. Deve-se porém considerar que no processamento em batelada a concentração do retido é continuamente aumentada, logo, o estabelecimento da camada polarizada se dá de maneira diferente à do processamento com reciclo total.

Comparando-se o diâmetro médio das partículas do suco retido obtido neste processo, que foi de $1,78 \mu\text{m}$ ao do retido obtido no processo com reciclo total, que foi de $1,32 \mu\text{m}$, notamos que o primeiro é maior do que o diâmetro médio do suco alimentado ($1,38 \mu\text{m}$), enquanto o segundo é menor, ou seja, no primeiro caso houve deposição de partículas menores, enquanto no segundo a deposição de partículas maiores. Como já discutido anteriormente, a deposição de partículas menores causa a formação de uma torta mais compacta, mais resistente à variação de pressão. Outro fato observado foi o de que não ocorreu aumento do fluxo permeado tão acentuado com o tempo, como ocorreu quando se aumentou o teor de polpa no reciclo total. Houve um pequeno aumento do fluxo de permeado após o mesmo ter atingido um valor mínimo, mas este não foi significativo.

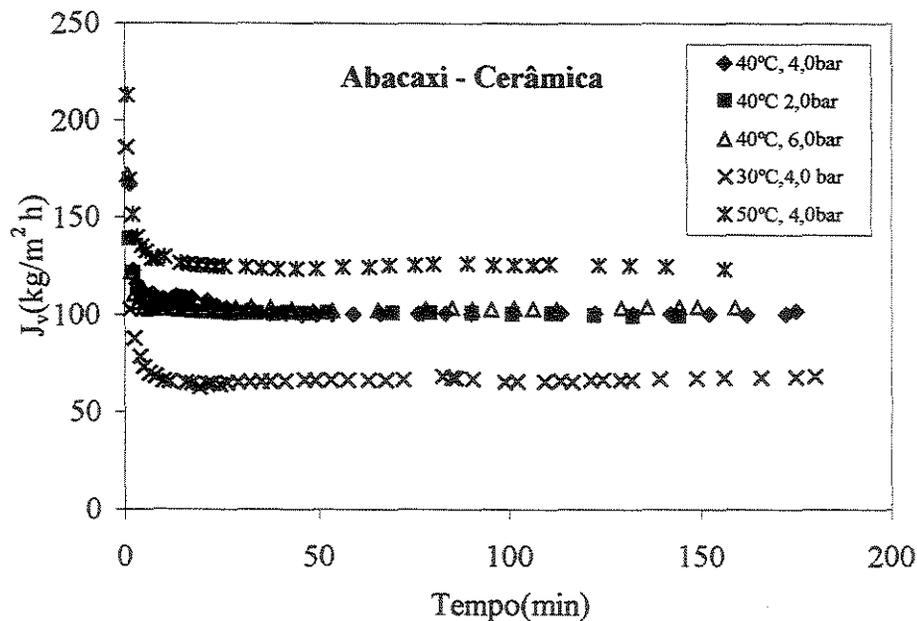


Figura 4. 36 Fluxos de permeado em função do tempo de ultrafiltração – processo batelada, para o par membrana cerâmica – suco de abacaxi, à várias temperaturas e pressões transmembranas.

A melhor condição de fluxo de permeado foi obtida para 50 °C e 4,0 bar de pressão, sendo claro na Figura 4. 36 que o aumento de pressão não representa vantagem no aumento de fluxo de permeado, porém o aumento da temperatura causa alteração importante.

Na Tabela 4. 28 são apresentados os parâmetros físico-químicos e reológicos do retido e do permeado suco de abacaxi, pela membrana cerâmica nas condições apresentadas e discutidas na Figura 4. 36. Através destes resultados a melhor condição aliando o maior fluxo e melhor qualidade do suco clarificado pode ser determinada.

A polpa foi totalmente retida e houve recuperação de ácido galacturômico no permeado, sendo que a percentagem de retenção do mesmo no retido foi em média de 80 %. A recuperação dos sólidos solúveis no permeado variou de 98 % a 93 % para a condição de 40 °C e 2,0 bar e 50 °C e 4,0 bar respectivamente.

A maior recuperação em ácido cítrico (ATT – acidez total titulável) foi no suco clarificado a 40 °C e 2,0 bar e correspondeu a 87 %, porém na condição de 50 °C, 4,0 bar esta recuperação foi de 85 %, não muito diferente da anterior. O valor encontrado (0,37g/100mL) é menor ao encontrado por CARVALHO (1994) em permeado de membrana cerâmica de 0,22 μm que foi de 0,42g/100mL, o que era esperado em função do menor diâmetro de poro da membrana cerâmica utilizada neste trabalho (0,01 μm).

A recuperação de açúcares redutores nos permeados foi maior do que 100 % (a concentração no permeado é maior do que no retido), exceto na condição de 30 °C e 4,0 bar enquanto a recuperação de ácido ascórbico foi maior do que 100 % nas condições de 40 °C e 2,0 bar e 50 °C, 4,0 bar o que demonstra que a operação a 50 °C não compromete o teor de ácido ascórbico, que foi extremamente pequeno em todos os casos, devido ao longo tempo em que o suco permaneceu congelado, antes do processamento e à oxidação da vitamina C causada pela incorporação de ar durante o mesmo.

O maior valor relativo de sólidos totais no permeado foi obtido na condição de 40 °C, 6,0 bar apresentando um valor de teor de polpa no retido de 8 % (o menor de todos), o que indica que nesta condição houve passagem de sólidos solúveis, tendo ocorrido retenção de sólidos insolúveis.

Tabela 4. 28 Parâmetros reológicos e físico-químicos dos retidos e permeados do suco de abacaxi na membrana cerâmica tubular, obtido nas diversas pressões transmembranas e temperaturas. Fator de concentração $\approx 1,8$

Análises	R40	P40	R40	P40	R40	P40	R30	P30	R50	P50
	2,0	2,0	4,0	4,0	6,0	6,0	4,0	4,0	4,0	4,0
pH	3,89	3,87	3,85	3,83	3,86	3,85	3,85	3,87	3,90	3,84
° Brix	13,00	12,70	14,00	13,00	12,80	12,00	13,20	11,50	13,50	11,80
ATT (%)	0,43	0,37	0,44	0,32	0,42	0,363	0,42	0,36	0,44	0,37
° Brix/ATT	30,38	34,29	31,60	40,15	30,39	33,09	31,43	31,67	30,77	31,60
Açúcares Red. (g/100mL)	3,93	4,10	4,50	5,11	4,52	4,85	5,07	4,37	4,75	5,44
AA(mg/100mL)	0,19	0,20	0,177	0,14	0,28	0,18	0,09	0,09	0,06	0,26
Teor polpa (%)	10,00	0,00	10,00	0,00	8,00	0,00	9,00	0,00	9,00	0,00
Sólidos Totais (%)	14,49	13,62	15,37	14,02	14,24	13,55	12,53	10,83	15,05	12,50
Massa específica 26 °C (g/ml)	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,06	1,05
Ac. galact. (mg/100mL)	6,27	1,82	7,65	1,599	5,91	1,69	2,15	2,27	6,01	1,12
Turbidez	2392	2,00	2281	0,00	2281	0,00	2278	0,00	2543	0,00
Absorv (%T)	4,20	0,15	3,31	0,12	2,76	0,10	2,79	0,09	3,54	0,12
Viscosidade (mPa.s)	2,00	1,90	2,30	1,80	2,10	1,90	2,00	1,80	2,10	1,80
Fluxo (kg/m ² h)		99,00		100,00		103,70		68,00		124,00

ATT – acidez total titulável em ácido cítrico; AA – ácido ascórbico; R – retido; P – permeado

* os números ao lado de R e de P significam a temperatura de operação em °C e abaixo dos mesmos, significam a pressão transmembrana em bar

A fim de se observar o que poderia ser denominado de “grau de clarificação”, foram obtidas, para os retidos e permeados as absorvâncias a 440 nm e a turbidez em FAU, que equivale a NTU. Observou-se que todas as absorvâncias foram compatíveis ao que era esperado e a turbidez sempre menor do que 2,0 FAU, que equivale a 2,0 NTU, que é considerado um índice excelente por PETRUS (1997).

De acordo com o que foi discutido, confirmou-se que a condição que fornece o maior fluxo de permeado também é a que permite obter o suco clarificado de melhor qualidade: 50 °C, 4,0 bar.

O comportamento do fluxo de permeado de suco de abacaxi pela membrana de fibra oca de polissulfona, com o aumento da pressão e da temperatura é apresentado na Figura 4. 37. Observou-se que, o fluxo de permeado aumentou com a temperatura mas muito pouco com a pressão. O comportamento foi semelhante ao obtido com reciclo total, no qual após 0,6 bar não se observou variação de fluxo de permeado significativa.

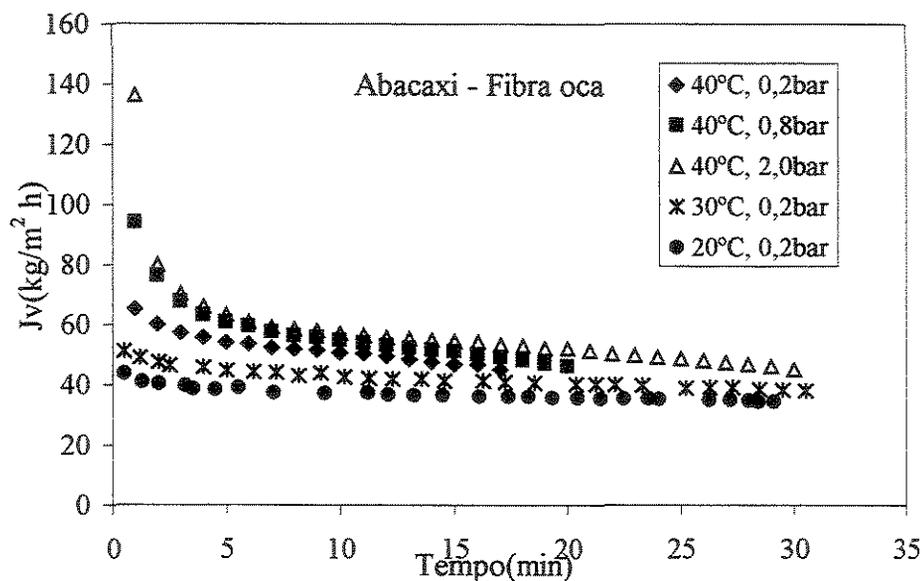


Figura 4. 37 Fluxos de permeado em função do tempo de ultrafiltração – processo batelada, para membrana de fibra oca de polissulfona – suco de abacaxi, a várias temperaturas e pressões transmembranas

A melhor condição de fluxo obtida neste caso foi de 40 °C e 0,8 bar. Como se observou com o reciclo total e no processo em batelada, à medida em que se aumenta a

temperatura, se obtêm fluxos maiores, logo a temperatura de 50 °C seria a que forneceria o maior fluxo. Devido ao tanque de alimentação comportar no máximo 5 litros de suco e o tempo de processamento ser rápido na temperatura de 50 °C, o que acarreta num tempo de filtração menor do que quinze minutos, não seria atingido o fluxo limite, pelo que optou-se por se trabalhar à 40 °C

Na Tabela 4. 29 a condição que proporcionou a maior recuperação de açúcares, sólidos solúveis e ácido ascórbico foi de 40 °C e 0,8 bar de pressão transmembrana. Nesta condição houve uma retenção de 62 %, de ácido galacturônico, o que segundo CAPANNELLI *et al.* (1992) corresponde a uma redução de 99 % de pectina solúvel, mantendo uma turbidez de 2,0 FAU. A absorvância lida a 440 nm foi compatível à obtida por CARVALHO (1994), que foi de 0,10 %T em membrana cerâmica de 50 kDalton.

O comportamento do fluxo de permeado do suco de acerola, através da membrana cerâmica é apresentado na Figura 4. 38. Não se notaram grandes variações do fluxo de permeado com a temperatura, principalmente entre 40 e 50 °C, sendo que após 250 min, o fluxo de permeado a 30 °C foi igual ao obtido a 50 °C. No processamento com reciclo total não houve variação entre o comportamento do fluxo de permeado obtido entre 40 e 50 °C. O fator que mais influenciou o fluxo de permeado foi a pressão transmembrana, sendo o fluxo de permeado estabelecido a 40 °C e 6,0 bar o maior obtido.

A condição que proporcionou a maior recuperação de ácido ascórbico foi a de 40 °C e 6,0 bar, como pode ser visto na Tabela 4.30. A retenção de pectina nesta condição foi de apenas 33 % em relação à quantidade do ácido galacturônico no retido, porém ao se comparar o valor absoluto obtido (6,93 %) aos valores de FERNANDES (1999), os quais ao atingirem 5,61 % correspondiam a um valor de 0,02 % de pectato de cálcio, podemos concluir que no suco permeado a presença de pectinas é baixa, nesta condição.

A recuperação de açúcares redutores e sólidos solúveis foi maior a 50°C e 4,0 bar, porém nesta condição a recuperação de ácido ascórbico foi menor, provavelmente devido a alta temperatura a que o suco foi exposto por um tempo longo. Como normalmente o objetivo da clarificação do suco de acerola é a recuperação da vitamina C, a melhor condição de operação é portanto, 40 °C e 6,0 bar.

Tabela 4. 29 Parâmetros reológicos e físico-químicos dos retidos e permeados do suco de abacaxi na membrana de fibra oca de polissulfona obtidos nas diversas pressões transmembranas e temperaturas. Fator de concentração $\approx 2,8$

Análises	R40	P40	R40	P40	R40	P40	R30	P30	R20	P20
	0,2	0,2	0,8	0,8	2,0	2,0	0,2	0,2	0,2	0,2
pH	3,87	3,91	3,94	3,95	3,84	3,92	3,91	3,92	3,91	3,94
° Brix	12,20	12,20	12,00	12,00	12,60	12,60	12,20	12,50	12,40	11,90
ATT(%)	0,40	0,36	0,41	0,41	0,43	0,38	0,40	0,37	0,42	0,38
° Brix/ATT(%)	30,65	33,54	28,99	29,56	29,07	33,68	30,72	33,67	29,89	31,65
Açúcares Red (g/100mL)	4,37	4,16	4,47	5,03	4,48	3,53	3,93	3,70	3,95	5,94
AA(mg/100mL)	0,29	0,21	0,23	0,40	0,27	0,19	0,25	0,21	0,30	0,23
Polpa suspensa (%)	4,50	0,00	10,00	0,00	14,00	0,00	8,00	0,00	8,00	0,00
Sólidos Totais (%)	11,48	11,47	12,60	12,05	12,19	11,70	11,89	11,94	11,54	11,46
Massa Esp. (g/L)	1,05	1,05	1,05	1,04	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
P(Ac.galac.) (mg/100 mL)	6,67	1,69	2,37	0,91	9,90	1,25	2,86	1,28	6,70	1,59
Turbidez (FAU)	2673	0,00	2713	2,00	2918	2,00	2411	0,00	2563	4,00
Absorv (%T)	3,03	0,21	4,20	0,15	2,76	0,10	2,79	0,09	3,54	0,13
Viscosidade (mPa.s)	2,10	1,90	2,20	2,00	2,30	1,70	2,10	1,80	2,20	1,80
Fluxo(kg/m ² .h)		45,30		46,00		45,50		38,00		34,30

ATT – acidez total titulável em ácido cítrico; AA – ácido ascórbico; R – retido; P – permeado

* os números ao lado de **R** e de **P** significam a temperatura de operação em °C e abaixo dos mesmos, significam a pressão transmembrana em bar

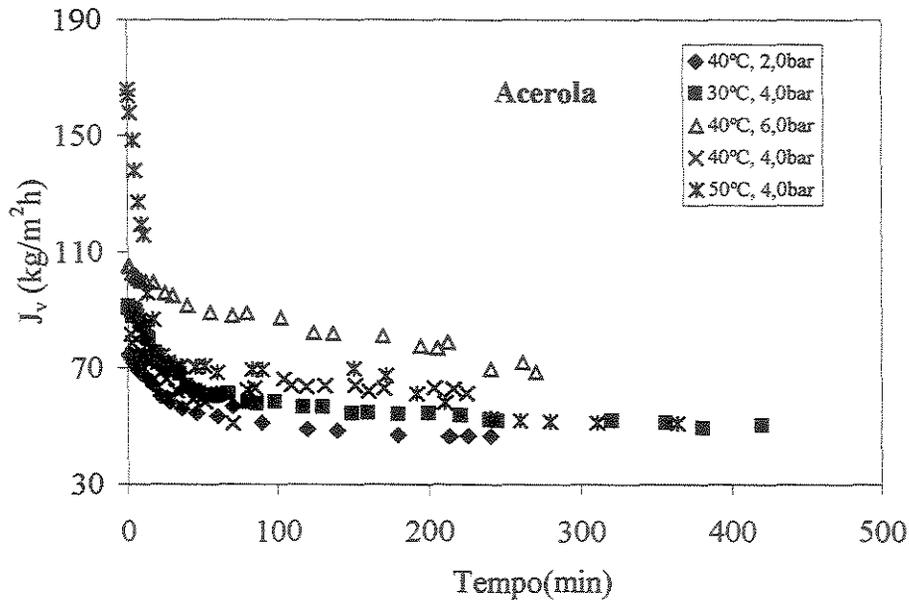


Figura 4. 38 Fluxos de permeado em função do tempo de ultrafiltração, membrana cerâmica – processo batelada, à várias pressões transmembranas e temperaturas.

Na Figura 4. 39 são apresentados os fluxos de permeado, do suco de acerola, pela membrana de fibra ôca. Pode-se observar que o aumento da temperatura de 30 para 40 °C à pressão de 0,2 bar não resultou em nenhuma alteração sobre o comportamento do fluxo de permeado com o tempo porém com um aumento da temperatura de 20 para 40 °C a 0,8 bar, observou-se um declínio de fluxo constante, porém o fluxo de permeado, para a maior temperatura foi maior. O aumento da pressão, quando se manteve a temperatura de 40 °C, resultou em maior fluxo de permeado, porém o aumento de 0,4 para 0,8 bar resultou num fluxo próximo ao anterior.

Tabela 4. 30 Parâmetros reológicos e físico-químicos dos retidos e permeados do suco de acerola na membrana cerâmica tubular, obtido nas diversas pressões transmembranas e temperaturas. $F_c \approx 1,8$

Análises	R40	P40	R40	P40	R40	P40	R30	P30	R50	P50
	2,0	2,0	4,0	4,0	6,0	6,0	4,0	4,0	4,0	4,0
PH	3,41	3,46	3,46	3,56	3,45	3,54	3,44	3,50	3,41	3,53
° Brix	7,00	6,00	6,80	4,40	7,40	4,40	7,00	5,40	7,00	6,20
ATT (%)	0,76	0,71	0,75	0,435	0,78	0,57	0,76	0,68	0,76	0,71
° Brix/ATT	9,21	8,45	9,01	10,11	9,45	7,72	9,21	7,94	9,21	8,73
Aç. Red (g/100mL)	6,80	4,83	6,99	3,70	7,35	3,43	7,12	3,50	7,10	5,03
AA(mg/100mL)	853,3	654,0	792,2	492,6	814,9	727,1	896,1	693,7	792,2	562,4
Teor polpa (%)	3,00	0,00	3,00	0,00	4,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Sólidos Totais (%)	6,37	5,363	6,5	5,2	7,13	4,26	6,73	4,93	8,07	5,06
Massa Esp. (g/L)	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03
(Ac.galac.) (mg/100mL)	19,17	14,91	13,0	4,91	10,34	6,93	11,93	4,91	13,0	9,51
Turbidez (FAU)	2540	0,00	3000	0,00	3597	3,00	2826	2,00	3622	3,00
Absorv (%T)	5,00	1,99	4,00	1,00	3,95	1,40	3,77	1,36	3,81	1,54
Viscosidade (mPa.s)	1,70	1,50	1,70	1,50	1,90	1,60	1,70	1,60	1,90	1,60
Fluxo(kg/m ² .h)		46,50		62,40		69,50		50,00		51,00

ATT – acidez total titulável em ácido málico; AA – ácido ascórbico; R – retido; P – permeado

* os números ao lado de R e de P significam a temperatura de operação em °C e abaixo dos mesmos, significam a pressão transmembrana em bar

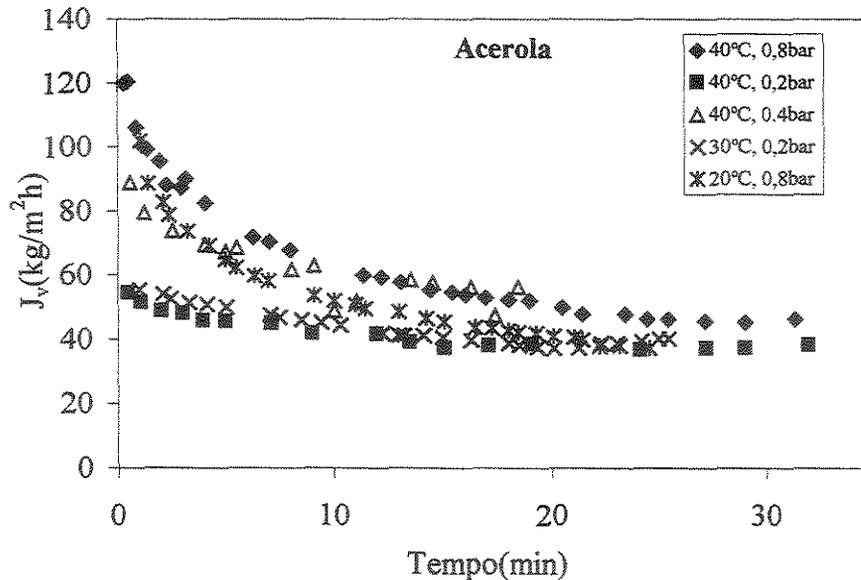


Figura 4. 39 Fluxos permeados em função do tempo de ultrafiltração, membrana de polissulfona fibra ôca – processo batelada, à várias pressões transmembranas e temperaturas.

Ao se considerar a recuperação de vitamina C, de sólidos solúveis, de açúcares redutores e acidez (Tabela 4. 31) observa-se que a condição de 0,8 bar foi a que forneceu os maiores valores, sendo portanto esta a melhor condição, dentre as avaliadas.

A retenção de ácido galacturônico foi baixa em todas as condições avaliadas. Este resultado já era esperado pois como se viu no item 4. 1. 3, o tratamento enzimático quebra as moléculas de pectina reduzindo sua massa molar média, o que provoca a passagem das substâncias pécticas pela membrana causando o seu entupimento. A melhor condição para esta membrana, ao se considerar o maior fluxo de permeado e a maior retenção de pectina seria ultrafiltrar a 40 °C e 0,8 bar, o suco sem tratamento enzimático.

Na Tabela 4. 32 é apresentado um resumo das melhores condições de operação obtidas, assim como um resumo dos valores de vitamina C, açúcares redutores, concentração de ácido galacturônico e turbidez.

Tabela 4.31 Parâmetros reológicos e físico-químicos dos retidos e permeados do suco de acerola na membrana de fibra oca de polissulfona, obtidos nas diversas pressões transmembranas e temperaturas. Fator de concentração $\approx 2,8$

Análises	R40	P40	R40	P40	R40	P40	R30	P30	R20	P20
	0,2	0,2	0,4	0,4	0,8	0,8	0,2	0,2	0,8	0,8
PH	3,55	3,50	3,46	3,50	3,55	3,65	3,43	3,57	3,49	3,57
° Brix	6,10	6,00	6,80	5,80	6,20	6,20	6,20	6,40	6,20	6,20
ATT(%)	0,75	0,72	0,75	0,71	0,72	0,72	0,73	0,67	0,67	0,67
° Brix/ATT	8,13	8,33	9,07	8,17	8,61	8,61	8,49	9,55	9,25	9,25
Aç.Red (g/100mL)	5,10	4,83	6,99	4,57	5,35	6,48	5,06	4,77	6,19	6,12
AA(mg/100mL)	970,8	715,0	792,25	643,0	603,3	1007,5	638,2	619,6	654,3	715,6
Teor polpa (%)	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Sólidos Totais (%)	6,85	5,54	6,11	5,33	7,03	5,65	6,57	5,79	5,93	5,42
Massa Esp. (g/L)	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03
(Ac.galac.) (mg/100 mL)	17,02	13,50	15,61	12,00	18,00	12,00	15,44	11,97	13,60	13,68
Turbidez	2987	2,00	2992	3,00	4118	2,00	3011	1,00	2451	0,00
Absorv (%T)	5,00	1,78	4,29	0,93	4,19	1,60	4,01	1,65	3,59	1,43
Viscosidade (mPa.s)	1,70	1,50	1,70	1,50	1,80	1,60	1,70	1,60	1,70	1,60
Fluxo(kg/m ² .h)		37,00		50,00		46,00		40,00		38,00

ATT – acidez total titulável em ácido málico; AA – ácido ascórbico; R – retido; P – permeado

* os números ao lado de R e de P significam a temperatura de operação em °C e abaixo dos mesmos, significam a pressão transmembrana em bar

Tabela 4. 32 Resumo das melhores condições para processamento em batelada, para cada par membrana-suco, visando o maior fluxo de permeado, as maiores recuperações de AA e açúcares redutores; menores turbidez e concentração de ácido galacturônico

	Melhor condição	Fluxo (kg/m ² .h)	Ácido ascórbico (mg/100mL)	Açúcares Red (mg/mL)	Ac.galacturônico (mg/100 mL)	Turbidez (FAU)
Abacaxi – cerâmica	50 °C 4,0	124,40	0,27	5,44	1,13	0,00
Abacaxi – fibra ôca	40 °C 0,8 bar	46,00	0,40	5,03	0,91	2,00
Acerola – cerâmica	40°C 6,0 bar	69,50	727,12	3,43	6,93	3,00
Acerola – fibra ôca	40 °C 0,8 bar	46,00	1007,50	6,48	12,00	2,00

Os fluxos de permeado foram comparados aos obtidos por outros pesquisadores e constatou-se que para o suco de abacaxi (Tabela 4. 33), o fluxo de permeado obtido neste trabalho é o mais alto em relação aos demais. Deve-se ressaltar que, o fluxo de permeado obtido na membrana cerâmica tubular é 3 vezes maior do que o obtido na membrana de polissulfona fibra oca, o que ocorre devido ao regime de escoamento na membrana cerâmica ser turbulento, aumentando a taxa de transferência das partículas da superfície da membrana para a corrente principal de fluxo, resultando numa torta menos compacta e acarretando num fluxo de permeado maior, comparando-se ao fluxo obtido devido à dinâmica de formação da torta que ocorre para a fibra oca onde o regime de escoamento laminar. Segundo JIRARATANANON *et al.* (1997) a torta é formada por moléculas celulósicas que têm tendência de formar agregados com outras macromoléculas, via pontes de hidrogênio. Aumentando-se a pressão transmembrana o efeito de compactação aumenta, diminuindo assim a porosidade da mesma o que explica o fato do fluxo de permeado praticamente não mudar com o aumento da pressão para as duas membranas.

Segundo AIMAR *et al.*(1986) a resistência hidráulica ou intrínseca da membrana pode mudar durante um experimento de UF devido à pelo menos três diferentes fenômenos: gelificação, bloqueio de poros mecânico e adsorção. A adsorção conduz a ligação de proteínas sobre o material da membrana; as proteínas ligadas podem formar uma camada na superfície ou entupir os poros da pele da membrana.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4. 34 pode-se observar que além das condições operacionais, os fatores que influenciam o fluxo permeado, ou a resistência intrínseca ou hidráulica das membranas, são o bloqueio de poros (que já foi amplamente discutido ao se considerarem as influências da pressão e o tamanho das partículas/moléculas dos sucos e o tamanho de poros das membranas) e a adsorção. Observamos que a adsorção tem muita influência sobre a membrana cerâmica pois a resistência hidráulica é maior para ambos os sucos. Como as condições operacionais são iguais, e como apesar da influência do tamanho das partículas/moléculas serem importantes, os mesmos não são decisivos sobre o fluxo permeado, pois para a membrana de fibra ôca, os fluxos limitantes foram iguais para os dois sucos.

Podemos concluir que a adsorção seria o fator principal que determina o fluxo permeado pela membrana cerâmica, o que mereceria um estudo da adsorção de solutos como pectina, celulose e hemicelulose sobre a membrana, levando em conta a concentração, pH e o tempo de contato, sobre as modificações da resistência hidráulica (AIMAR *et al.*,1986) durante a UF dos sucos de acerola e abacaxi.

Comparando-se o fluxo obtido neste trabalho para o suco de acerola, com o obtido por da MATTA (1999), observa-se um fluxo bem superior para a membrana de microfiltração (0,3 μm) de polietersulfona, como previsto em função do maior tamanho de poro. O fluxo para a membrana de polifluoreto de vinilideno (30 – 80 kDalton) foi praticamente a metade do fluxo obtido para a membrana de polisulfona (100 kDalton), cujo resultado em termos de fluxo de permeado pode ser considerado bom.

Comparando-se o fluxo obtido por FERNANDES (1999), também se constatou ser o deste trabalho maior, embora em termos de qualidade de produto final, o suco clarificado obtido por FERNANDES seja superior pois tem uma menor quantidade de ácido galacturônico e uma maior recuperação de açúcares redutores e de ácido ascórbico, o que também ocorreu neste trabalho na condição de 40 °C e 0,8 bar, para a membrana de fibra oca de polissulfona.

Tabela 4. 33 Comparação entre fluxos de permeado obtidos neste trabalho e obtidos por outros pesquisadores – Suco de Abacaxi.

	Membrana	Fluxo
Este trabalho	Cerâmica tubular 0,01 μm	124,0 kg/m ² .h
	Polissulfona fibra ôca (100kDalton)	46,0 kg/m ² .h
CARVALHO <i>et al.</i> (1998) (suco de abacaxi sem tratamento enzimático, temperatura ambiente)	Polisulfona placa e quadros 50 kDalton (4,9 bar)	25,0 L/m ² .h
	Cerâmica tub. 0,22 μm (1,0 bar)	52,0 L/m ² .h
	Cerâmica tub. 50 kDalton (3,8 bar)	46,8 L/m ² .h
GASSAYE <i>et al.</i> (1991)	Óxido de zircônio tubular (30°C, 1,0 bar, 4,0m/s)	
	0,08 μm (tratamento enzimático)	56,5 L/m ² .h
	(Sem tratamento enzimático)	43,5 L/m ² .h
	Alumina tubular (SCT) 0,2 μm (tratamento enzimático)	77,0 L/m ² .h
	Copolímero de acrílico sobre suporte de nylon 0,2 μm (trat. enzimático)	53,6 L/m ² .h
	Alumina tubular (NGK) 0,2 μm (trat. Enzimático)	31,63 L/m ² .h
JIRARATANANON <i>et. al.</i> (1997) (sem trat. Enzimático) 25 °C, 3,0bar 2,0 m/s	Alumina monolita 0,1 μm	6,37 L/m ² .h
	0,01 μm	15,8 L/m ² .h

Tabela 4.34 Comparação entre fluxos permeado obtidos neste trabalho e obtidos por outros pesquisadores – Suco de Acerola.

	Membrana	Fluxo
Este trabalho	Cerâmica tubular 0,01 μm	69,5 L/m ² .h
	Polissulfona fibra ôca (100kDalton)	46,0 L/m ² .h
FERNANDES (1999) 37 °C, 5,0 bar	Acetato de Celulose (30 kDalton – trat enzimático)	32 L/m ² .h
	da MATTA (1999) 30°C, 2,0 bar	
	Polietersulfona tubular (0,3 μm)	106,7 L/m ² .h
	Fluoreto de polivinilideno (30 – 80 kDa)	21,1 L/m ² .h

4. 7. 2 Utilização dos Modelos das Resistências em Série na Previsão dos Fluxos Permeados dos Processos com Concentração

Utilizando-se os modelos do item 4. 6, estimaram-se os fluxos de permeado que seriam obtidos para as concentrações finais obtidas no processamento em batelada que foram comparados com os fluxos experimentais. Os desvios percentuais foram calculados e os resultados são apresentados nas Tabelas 4. 35, 4. 36, 4. 37 e 4. 38.

Os desvios obtidos para a membrana de fibra oca de polissulfona foram inferiores a 28 %, proporcionando uma boa previsão dos fluxos, tanto para os modelos em que se considerou ser a resistência da membrana constante, como para os modelos em que se considerou a resistência total.

Tabela 4. 35 Valores de fluxos de permeado limites estimados pelas Equações obtidas no item 4. 6 e valores de fluxos experimentais (kg/m².h) - Membrana de fibra oca de polissulfona– suco de abacaxi

T (°C)	ΔP (bar)	$J_{lim}(Eq. 4. 3)$	$J_{lim}(Eq. 4. 4)$	$J_{exp.}$	Desvio % (Eq. 4. 3)	Desvio % (Eq. 4. 4)
40	0,2	40,69	47,80	45,30	10,17	5,53
	0,8	47,69	52,09	46,00	-3,69	13,25
	2,0	51,42	50,81	45,50	-13,01	11,68
30	0,2	34,83	42,07	38,00	-8,32	10,71
20	0,2	28,33	39,10	34,30	-17,38	14,02

Tabela 4. 36 Valores de fluxos permeados limites estimados pelas Equações obtidas no item 4. 6 e valores de fluxos experimentais (kg/m².h) - Membrana de polissulfona fibra oca – suco de acerola

T (°C)	ΔP (bar)	$J_{lim}(Eq. 4. 3)$	$J_{lim}(Eq. 4. 4)$	$J_{exp.}$	Desvio % (Eq. 4. 3)	Desvio % (Eq. 4. 4)
40	0,2	36,38	33,30	37,00	-6,76	-9,99
	0,4	43,43	42,28	50,00	-1,14	-15,44
	0,8	48,08	48,86	46,00	4,52	6,24
30	0,2	32,25	30,09	40,00	-19,38	-24,77
20	0,8	37,27	37,23	38,00	-1,92	-2,04

Para a membrana cerâmica tubular as previsões foram satisfatórias considerando a resistência total, exceto a 50 °C onde o erro ultrapassou 40 % para o suco de abacaxi e 100 % para o suco de acerola. Este resultado embora desanimador não inviabiliza a utilização do modelo para previsão do fluxo do suco de acerola, pois de acordo com a análise da qualidade do produto e maior fluxo permeado obtido, a condição recomendada

para trabalho é de 40 °C e 6,0 bar. Para o suco de abacaxi pode-se prever a ordem de magnitude do fluxo a 50 °C.

Tabela 4. 37 Valores de fluxos de permeado limites estimados pelas Equações obtidas no item 4. 6 e valores de fluxos experimentais (kg/m².h) - Membrana cerâmica tubular – suco de acerola

T (°C)	ΔP (bar)	$J_{lim}(Eq. 4. 3)$	$J_{lim}(Eq. 4. 4)$	$J_{exp.}$	Desvio % (Eq. 4. 3)	Desvio % (Eq.4. 4)
40	2	75,38	43,39	46,50	62,11	5,66
	4	77,74	65,93	62,40	25,0	-5,50
	6	78,55	79,13	69,50	13,02	13,86
30	4	46,82	48,39	50,00	-6,36	-3,23
50	4	84,99	103,44	51,00	66,65	102,82

Tabela 4. 38 Valores de fluxos de permeado limites estimados pelas Equações obtidas no item 4. 6 e valores de fluxos experimentais (kg/m².h) - Membrana cerâmica tubular – suco de abacaxi.

T (°C)	ΔP (bar)	$J_{lim}(Eq. 4. 3)$	$J_{lim}(Eq. 4. 4)$	$J_{exp.}$	Desvio % (Eq. 4. 3)	Desvio % (Eq.4. 4)
40	2	148,61	86,03	99,00	50,11	-13,10
	4	158,97	102,55	100,00	58,07	2,55
	6	161,49	109,56	103,70	55,73	5,65
30	4	96,84	72,19	68,00	42,41	6,17
50	4	236,05	176,94	124,00	90,37	42,70

4. 8 ESTUDO DA DINÂMICA DO DECAIMENTO DE FLUXO

Um modelo matemático capaz de descrever adequadamente o declínio de fluxo em ultrafiltração tangencial foi apresentado por FIELD *et al.* (1995), e posteriormente utilizado por GIORNO *et al* (1998) para representar a dinâmica de declínio de fluxo do suco de maçã, com e sem tratamento enzimático, permeando membranas de poliamida. O desenvolvimento das equações foi apresentado no capítulo 3, item 3. 5. 2. O modelo foi unificado na equação diferencial geral (3. 25). De acordo com o que já foi visto no capítulo 3, o expoente n_i pode assumir os valores 0, 1, 1,5, e 2. Dependendo do valor que n_i assume, a equação (3. 25) gera quatro equações representativas de possíveis mecanismos de *fouling*.

Para cada conjunto de dados experimentais $J \times t$, uma série de quatro corridas de otimizações foram realizadas seqüencialmente, utilizando-se as equações (3. 20), (3. 23), (3. 24) e (2. 43) para os $n_i=0, 1, 1,5$ e 2 respectivamente, e os correspondentes valores de J_{lim} em estado estacionário, observados experimentalmente. Os valores de K_{n_i} assumiram os valores de K_b na equação (2. 43), quando $n_i=2$; de G na equação (3. 20), quando $n_i=0$; de σ , na equação (3. 23), quando $n_i=1$ e $(K'_s/2)A^{0.5}$, quando $n_i=1,5$. Observou-se que os resultados experimentais de K_{n_i} eram dependentes da temperatura e da pressão. Estes procedimentos de regressão não linear foram executados através do programa MATLAB®.

Foi determinada uma correlação entre K_{n_i} e os parâmetros do processo, na forma de uma relação polinomial utilizando-se o programa STATISTICA®. Os modelos são apresentados a seguir:

$$K_{n_i} = \alpha^n + \beta^n T + \gamma^n P + \delta^n P^2 \quad (4. 5)$$

os valores de α^n , β^n , γ^n e δ^n são apresentados nas Tabelas 4. 39 a 4. 42, para cada respectivo par membrana-suco.

Tabela 4. 39 Valores de α'' , β'' , γ'' e δ'' , equação (4. 5), membrana cerâmica - suco de acerola.

Parâmetro	α''	β''	γ''	δ''	R
K_0	$1,59.10^{-5}$	$-1,30.10^{-8}$	$-7,60.10^{-6}$	$1,05.10^{-6}$	0,99
K_1	$5,88.10^{-4}$	-	$-1,80.10^{-4}$	$1,50.10^{-5}$	0,99
$K_{1,5}$	$6,73.10^{-3}$	$4,00.10^{-6}$	$-2,70.10^{-4}$	$2,30.10^{-5}$	0,99
$K_{2,0}$	$2,69.10^{-1}$	$7,95.10^{-4}$	$-1,15.10^{-1}$	$1,10.10^{-2}$	0,99

Tabela 4. 40 Valores de α'' , β'' , γ'' e δ'' , equação (4. 5), membrana cerâmica tubular - suco de abacaxi.

Parâmetro	α''	β''	γ''	δ''	R
K_0	$4,50.10^{-5}$	$-7,60.10^{-7}$	$-8,00.10^{-6}$	$2,00.10^{-6}$	0,87
K_1	$3,55.10^{-3}$	$-1,50.10^{-5}$	$-1,83.10^{-3}$	$3,73.10^{-4}$	0,91
$K_{1,5}$	$3,46.10^{-3}$	-	$-2,68.10^{-3}$	$6,79.10^{-4}$	0,92
$K_{2,0}$	$-22,70.10^{-1}$	$-3,80.10^{-3}$	$17,30.10^{-1}$	$-1,56.10^{-1}$	0,92

Tabela 4. 41 Valores de α'' , β'' , γ'' e δ'' , equação (4. 5), membrana de fibra oca polissulfona - suco de acerola.

Parâmetro	α''	β''	γ''	δ''	R
K_0	$7,10.10^{-5}$	$-1,0.10^{-6}$	$4,70.10^{-5}$	$-7,60.10^{-5}$	0,95
K_1	$1,48.10^{-3}$	$-3,3.10^{-5}$	$1,20.10^{-2}$	$-1,23.10^{-2}$	0,96
$K_{1,5}$	$6,60.10^{-4}$	$-9,4.10^{-5}$	$2,46.10^{-2}$	$-2,08.10^{-2}$	0,97
$K_{2,0}$	$4,92.10^{-1}$	$-2,12.10^{-2}$	$21,20.10^{-1}$	$-14,50.10^{-1}$	0,95

Tabela 4. 42 Valores de α'' , β'' , γ'' e δ'' equação (4. 5), membrana de fibra oca polissulfona - suco de abacaxi.

Parâmetro	α''	β''	γ''	δ''	R
K_0	$6,58.10^{-5}$	$-8,90.10^{-7}$	$2,65.10^{-5}$	$-1,41.10^{-5}$	0,95
K_1	$1,67.10^{-3}$	$-5,00.10^{-6}$	$2,62.10^{-3}$	$-1,20.10^{-3}$	0,89
$K_{1,5}$	$-8,70.10^{-4}$	$2,00.10^{-5}$	$8,89.10^{-3}$	$-3,50.10^{-3}$	0,99
$K_{2,0}$	$-1,20.10^{-1}$	$-5,66.10^{-3}$	$24,21.10^{-1}$	$-5,92.10^{-1}$	0,99

A Tabela 4. 43 permite que se avalie o índice geral n_i e o coeficiente fenomenológico K_{n_i} que melhor representa o comportamento experimental, numa dada situação física.

Estas comparações podem ser melhor visualizadas na Figura 4. 40.

Como se observa, não existe um índice geral único que representa todas as situações de *fouling*. Para a temperatura de 40 °C o modelo que melhor representou o comportamento experimental foi o do bloqueio completo de poros, $n_i=2$, enquanto para 30 e 50 °C, foi o modelo de formação de torta, $n_i=0$. Estes resultados coincidem com os obtidos utilizando-se os dados experimentais, para se determinar o comportamento dos fluxos de permeado.

Tabela 4.43 Comparações entre os valores de $K_{n_i,exp}$ e $K_{n_i,ajust}$, membrana cerâmica-acerola

T(°C)	P (bar)	$n_i=0$ $K_{n_i,exp}$	SMQ	$n_i=0$ $K_{n_i,ajust}$	SMQ
40	2	$4,34 \cdot 10^{-6}$	385,39	$4,38 \cdot 10^{-6}$	381,9
	4	$2,19 \cdot 10^{-6}$	69,29	$1,78 \cdot 10^{-6}$	95,30
	6	$7,39 \cdot 10^{-6}$	49,41	$7,58 \cdot 10^{-6}$	324,5
30	4	$1,55 \cdot 10^{-6}$	46,21	$1,91 \cdot 10^{-6}$	73,30
50	4	$1,30 \cdot 10^{-6}$	221,76	$1,78 \cdot 10^{-6}$	218,00
T(°C)	P (bar)	$n_i=1$ $K_{n_i,exp}$	SMQ	$n_i=1$ $K_{n_i,ajust}$	SMQ
40	2	$2,93 \cdot 10^{-4}$	523,10	$2,88 \cdot 10^{-4}$	530,40
	4	$1,46 \cdot 10^{-4}$	80,75	$1,08 \cdot 10^{-4}$	124,00
	6	$7,3 \cdot 10^{-5}$	54,63	$4,80 \cdot 10^{-5}$	119,20
30	4	$1,09 \cdot 10^{-4}$	77,44	$1,08 \cdot 10^{-4}$	81,70
50	4	$1,09 \cdot 10^{-4}$	554,50	$1,08 \cdot 10^{-4}$	568,10
T(°C)	P (bar)	$n_i=1,5$ $K_{n_i,exp}$	SMQ	$n_i=1,5$ $K_{n_i,ajust}$	SMQ
40	2	$3,90 \cdot 10^{-4}$	819,56	$3,85 \cdot 10^{-4}$	825,60
	4	$9,76 \cdot 10^{-5}$	142,67	$1,21 \cdot 10^{-4}$	157,00
	6	$4,88 \cdot 10^{-5}$	108,62	$4,10 \cdot 10^{-5}$	121,96
30	4	$9,76 \cdot 10^{-5}$	308,90	$8,10 \cdot 10^{-5}$	349,22
50	4	$1,83 \cdot 10^{-4}$	1257,00	$1,21 \cdot 10^{-4}$	1682,60
T(°C)	P (bar)	$n_i=2,0$ $K_{n_i,exp}$	SMQ	$n_i=2,0$ $K_{n_i,ajust}$	SMQ
40	2	$1,15 \cdot 10^{-1}$	327,47	$1,15 \cdot 10^{-1}$	328,2
	4	$1,56 \cdot 10^{-2}$	53,60	$1,71 \cdot 10^{-2}$	53,35
	6	$7,90 \cdot 10^{-3}$	60,63	$7,80 \cdot 10^{-3}$	60,63
30	4	$1,02 \cdot 10^{-2}$	75,44	$9,30 \cdot 10^{-3}$	85,12
50	4	$2,60 \cdot 10^{-2}$	342,79	$1,72 \cdot 10^{-2}$	542,69

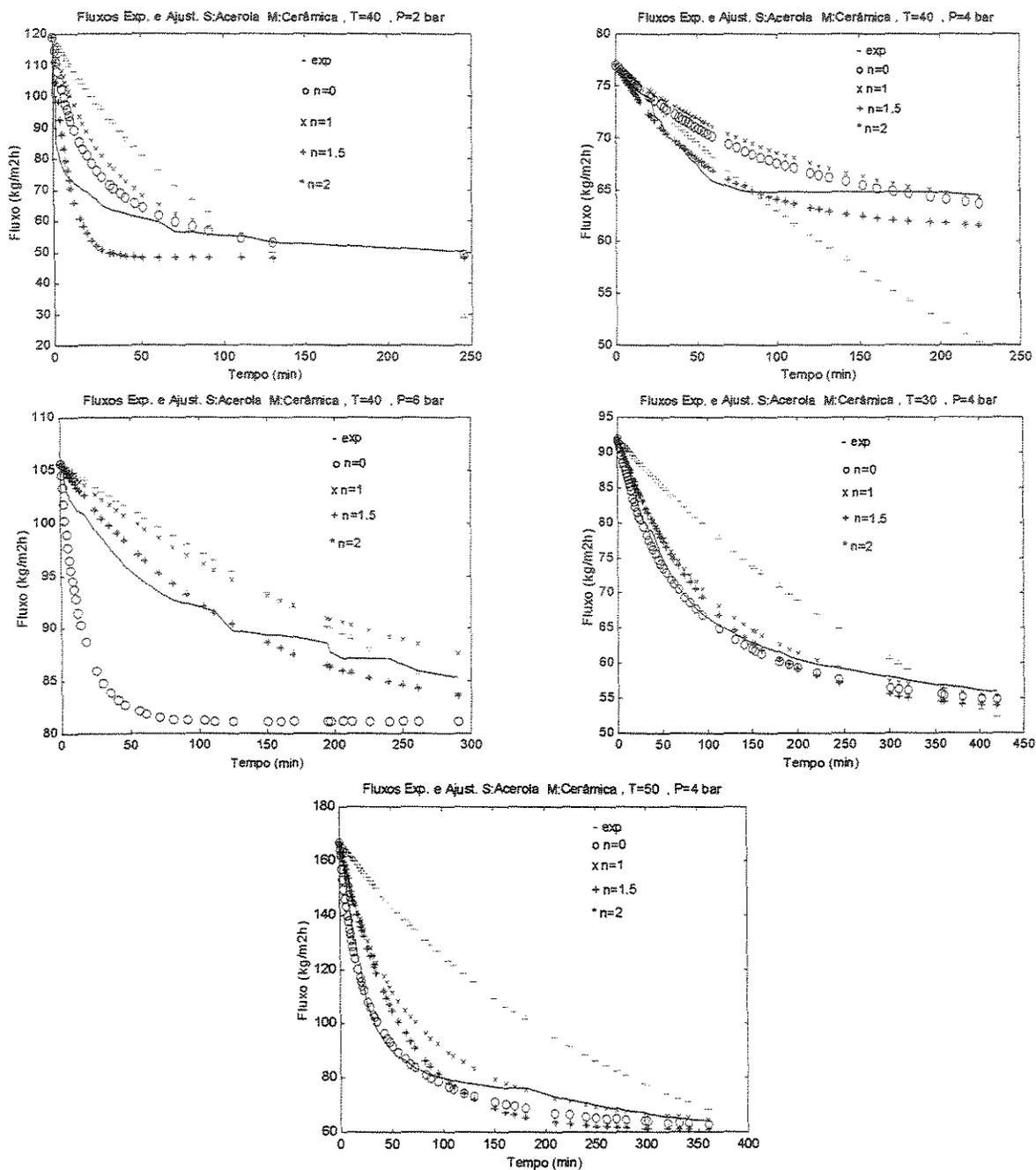


Figura 4.40 Decaimento de fluxo como função da temperatura, T (°C), e pressão transmembrana (bar) aplicada a Re=20 511. Membrana cerâmica – suco de acerola

Na Tabela 4. 44, considerando-se os valores de $K_{n_i exp}$, o valor de $n_i=0$ apresenta os menores valores de soma dos mínimos quadrados (SMQ) para as condições de 40 °C a 2,0 e 6,0 bar e 30 °C e 4,0 bar, enquanto o valor de $n_i=2$ apresenta os menores valores para

40 °C e 4,0 bar e 50 °C e 4,0 bar, o que significa que ocorrem diferentes mecanismos de *fouling*, dependendo da pressão transmembrana aplicada.

Tabela 4. 44 Comparações entre os valores de $K_{n_i, exp}$ e $K_{n_i, ajust}$, membrana cerâmica - suco de abacaxi

T(°C)	P (bar)	$n_i=0$ $K_{n_i, exp}$	SMQ	$n_i=0$ $K_{n_i, ajust}$	SMQ
40	2	$6,39 \cdot 10^{-5}$	219,01	$6,60 \cdot 10^{-6}$	212,30
	4	$2,17 \cdot 10^{-6}$	1445,00	$1,46 \cdot 10^{-5}$	206,30
	6	$3,86 \cdot 10^{-5}$	30,01	$3,86 \cdot 10^{-5}$	30,08
30	4	$2,79 \cdot 10^{-5}$	97,90	$2,22 \cdot 10^{-5}$	185,80
50	4	$1,28 \cdot 10^{-5}$	246,03	$7,00 \cdot 10^{-6}$	542,06
T(°C)	P (bar)	$n_i=1$ $K_{n_i, exp}$	SMQ	$n_i=1$ $K_{n_i, ajust}$	SMQ
40	2	$7,81 \cdot 10^{-4}$	253,80	$7,80 \cdot 10^{-4}$	254,50
	4	$2,90 \cdot 10^{-4}$	2577,30	$1,60 \cdot 10^{-3}$	634,80
	6	$5,40 \cdot 10^{-3}$	150,52	$5,40 \cdot 10^{-3}$	149,80
30	4	$2,40 \cdot 10^{-3}$	604,81	$1,70 \cdot 10^{-3}$	873,70
50	4	$2,10 \cdot 10^{-3}$	521,43	$1,00 \cdot 10^{-3}$	782,00
T(°C)	P (bar)	$n_i=1,5$ $K_{n_i, exp}$	SMQ	$n_i=1,5$ $K_{n_i, ajust}$	SMQ
40	2	$7,80 \cdot 10^{-4}$	463,90	$8,18 \cdot 10^{-4}$	455,60
	4	$5,86 \cdot 10^{-4}$	4790,90	$3,60 \cdot 10^{-3}$	20680
	6	$1,15 \cdot 10^{-3}$	643,38	$1,18 \cdot 10^{-2}$	631,70
30	4	$4,90 \cdot 10^{-3}$	1865,4	$3,60 \cdot 10^{-3}$	2208,00
50	4	$4,90 \cdot 10^{-3}$	1232,50	$3,60 \cdot 10^{-3}$	1460,30
T(°C)	P (bar)	$n_i=2,0$ $K_{n_i, exp}$	SMQ	$n_i=2,0$ $K_{n_i, ajust}$	SMQ
40	2	$4,09 \cdot 10^{-1}$	64,51	$4,11 \cdot 10^{-1}$	64,30
	4	$1,47 \cdot 10^0$	159,59	$1,99 \cdot 10^0$	236,70
	6	$2,33 \cdot 10^0$	46,64	$2,34 \cdot 10^0$	45,51
30	4	$2,29 \cdot 10^0$	126,72	$2,04 \cdot 10^0$	159,90
50	4	$2,22 \cdot 10^0$	128,63	$1,96 \cdot 10^0$	148,30

O fenômeno de formação de torta, representado pelo índice geral $n_i=0$, supõe que as partículas ou macromoléculas não entram nos poros, formando a torta na superfície da

membrana. A resistência total é composta de uma resistência da torta e da membrana, suposta constante. Neste caso, o fluxo convectivo do seio da solução para a membrana, prevalece sobre a retrodifusão do material rejeitado, resultando na formação da torta, este resultado vem confirmar o que foi discutido no item 4. 7. 1, ao se afirmar que no processamento com reciclo parcial, ou com concentração do produto, a torta formada é mais compacta e de diâmetro de partícula menor, e por isso mais resistente à variação de pressão.

Ao se considerarem os valores de $K_{n_i \text{ ajust}}$, a condição que melhor representa os resultados experimentais é a de bloqueio completo de poros, $n_i=2$, que pode ser visualizada na Figura 4. 41. Nos casos em que o fenômeno de bloqueio de poros ($n_i=2$) prevalece, tendo apresentado o menor valor de SMQ, observa-se pela Figura 4. 41 que após se atingir o estado estacionário, o fenômeno de *fouling* pode ser representado por $n_i=0$, pois as curvas são coincidentes, o que indica que no início, o *fouling* tem um mecanismo que muda após o estabelecimento do fluxo limite. Ao se prever o fluxo limite, os valores de K_{n_i} para $n_i=0$ podem ser usados. Um fato interessante a ser observado é que em todas as situações mostradas nas Figuras 4. 40 e 4. 41, no início do processamento, a curva mais representativa do fenômeno de *fouling* foi a de $n_i=2$, que indica o bloqueio total dos poros com conseqüente formação de torta após o estabelecimento do fluxo, em alguns casos.

De acordo com o que já foi considerado em relação aos modelos, obtidos com reciclo total, aplicados para previsões dos fluxos com reciclo parcial, no item 4. 6. 2, aqueles que melhor representaram os fluxos permeados pela membrana cerâmica, foram os que consideraram a modificação da resistência intrínseca da membrana, que ocorre devido ao *fouling* na membrana, que neste caso deve ter sido devido à formação da camada gel/polarizada e adsorção na superfície da membrana, a qual ocorreu no início do processamento.

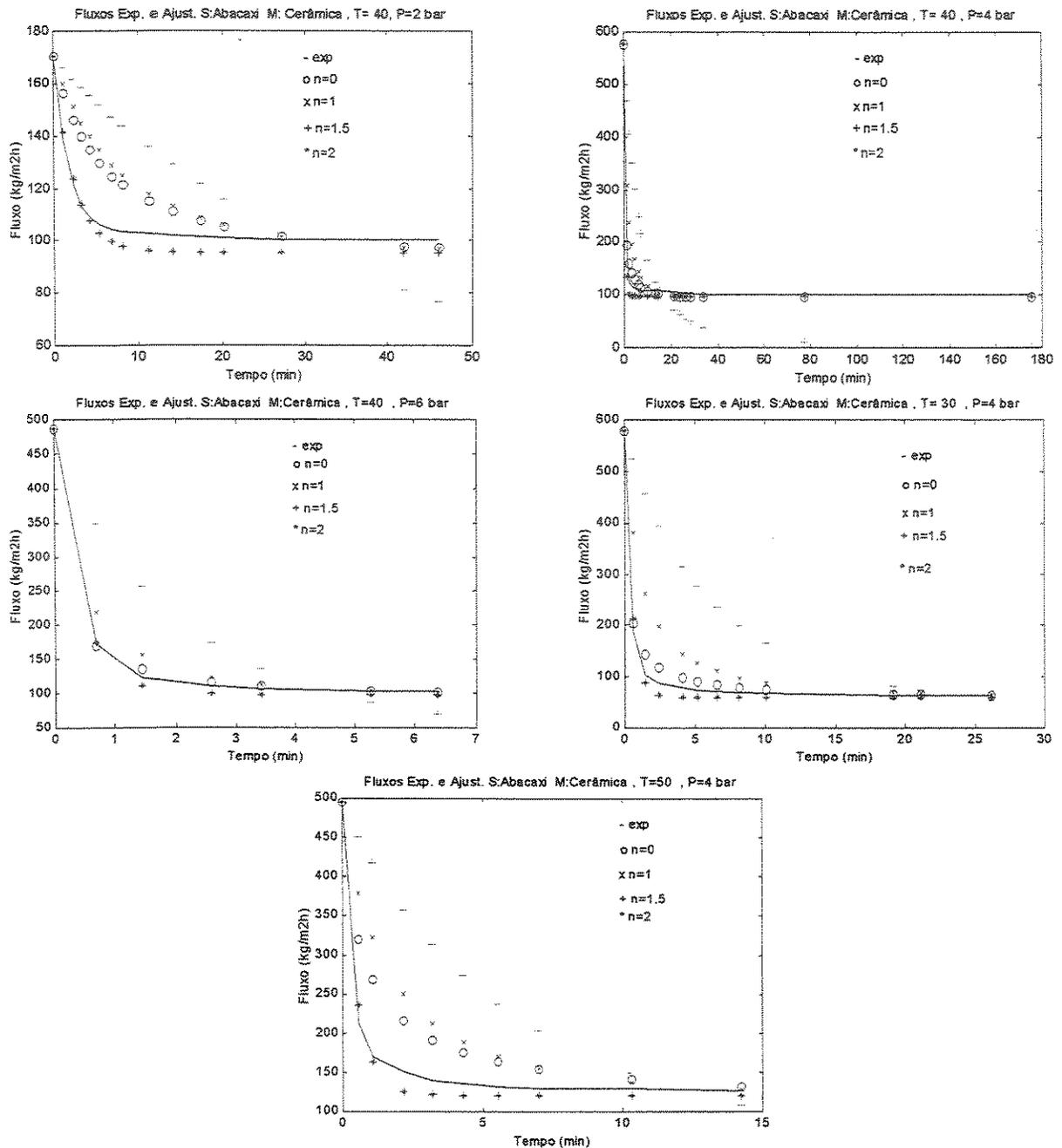


Figura 4.41 Decaimento de fluxo como função da temperatura, T (°C), e pressão transmembrana aplicada a Re=20 511. Membrana cerâmica – suco de abacaxi

O mecanismo de *fouling* no processamento do suco de abacaxi e acerola pela membrana tipo fibra ôca foi o de formação de torta, em todas as condições de temperatura e pressão avaliadas. As Tabelas 4. 45 e 4. 46 mostram que os menores valores de SMQ equivalem às curvas representadas pelo modelo de formação de torta.

Tabela 4.45 Comparações entre os valores de $K_{n_i,exp}$ e $K_{n_i,ajust}$, membrana de fibra oca de polissulfona - suco de acerola

T(°C)	P (bar)	$n_i=0$ $K_{n_i,exp}$	SMQ	$n_i=0$ $K_{n_i,ajust}$	SMQ
40	0,2	$5,48 \cdot 10^{-5}$	19,69	$5,09 \cdot 10^{-5}$	22,84
	0,4	$5,11 \cdot 10^{-5}$	61,60	$5,11 \cdot 10^{-5}$	61,60
	0,8	$3,13 \cdot 10^{-5}$	104,8	$3,34 \cdot 10^{-5}$	112,9
30	0,2	$5,35 \cdot 10^{-5}$	50,12	$5,03 \cdot 10^{-5}$	46,66
20	0,8	$4,85 \cdot 10^{-5}$	86,28	$4,65 \cdot 10^{-5}$	79,08
T(°C)	P (bar)	$n_i=1$ $K_{n_i,exp}$	SMQ	$n_i=1$ $K_{n_i,ajust}$	SMQ
40	0,2	$2,3 \cdot 10^{-3}$	26,76	$2,10 \cdot 10^{-3}$	32,09
	0,4	$3,10 \cdot 10^{-3}$	69,29	$3,10 \cdot 10^{-3}$	69,24
	0,8	$2,00 \cdot 10^{-3}$	193,13	$2,10 \cdot 10^{-3}$	183,39
30	0,2	$2,30 \cdot 10^{-3}$	40,78	$2,50 \cdot 10^{-3}$	44,99
20	0,8	$2,80 \cdot 10^{-3}$	308,91	$2,70 \cdot 10^{-3}$	326,89
T(°C)	P (bar)	$n_i=1,5$ $K_{n_i,exp}$	SMQ	$n_i=1,5$ $K_{n_i,ajust}$	SMQ
40	0,2	$1,50 \cdot 10^{-3}$	77,75	$9,8 \cdot 10^{-4}$	110,63
	0,4	$3,40 \cdot 10^{-3}$	167,02	$3,40 \cdot 10^{-3}$	167,73
	0,8	$3,00 \cdot 10^{-3}$	571,93	$3,30 \cdot 10^{-3}$	541,79
30	0,2	$1,40 \cdot 10^{-3}$	31,267	$1,90 \cdot 10^{-3}$	74,92
20	0,8	$5,40 \cdot 10^{-3}$	1091,3	$5,10 \cdot 10^{-3}$	1128,60
T(°C)	P (bar)	$n_i=2,0$ $K_{n_i,exp}$	SMQ	$n_i=2,0$ $K_{n_i,ajust}$	SMQ
40	0,2	$1,44 \cdot 10^{-1}$	27,07	$9,60 \cdot 10^{-3}$	221,12
	0,4	$2,58 \cdot 10^{-1}$	89,109	$2,59 \cdot 10^{-1}$	89,10
	0,8	$3,43 \cdot 10^{-1}$	300,70	$4,09 \cdot 10^{-1}$	307,91
30	0,2	$8,83 \cdot 10^{-2}$	24,88	$2,22 \cdot 10^{-1}$	121,86
20	0,8	$9,01 \cdot 10^{-1}$	386,53	$8,34 \cdot 10^{-1}$	389,34

Tabela 4.46 Comparações entre os valores de $K_{n_i exp}$ e $K_{n_i ajust}$, membrana de fibra oca de polissulfona - abacaxi

T(°C)	P (bar)	$n_i=0$ $K_{n_i exp}$	SMQ	$n_i=0$ $K_{n_i ajust}$	SMQ
40	0,2	$3,79 \cdot 10^{-5}$	28,88	$3,49 \cdot 10^{-5}$	32,32
	0,8	$4,26 \cdot 10^{-5}$	126,91	$4,24 \cdot 10^{-5}$	127,76
	2,0	$2,72 \cdot 10^{-5}$	269,35	$2,68 \cdot 10^{-5}$	274,34
30	0,2	$3,84 \cdot 10^{-5}$	28,49	$4,38 \cdot 10^{-5}$	28,13
20	0,2	$5,56 \cdot 10^{-5}$	57,44	$5,27 \cdot 10^{-5}$	60,39
T(°C)	P (bar)	$n_i=1$ $K_{n_i exp}$	SMQ	$n_i=1$ $K_{n_i ajust}$	SMQ
40	0,2	$2,10 \cdot 10^{-3}$	36,71	$1,90 \cdot 10^{-3}$	38,69
	0,8	$2,80 \cdot 10^{-3}$	297,16	$2,80 \cdot 10^{-3}$	301,01
	2,0	$1,90 \cdot 10^{-3}$	743,51	$1,90 \cdot 10^{-3}$	722,60
30	0,2	$1,70 \cdot 10^{-3}$	36,04	$2,00 \cdot 10^{-3}$	34,65
20	0,2	$2,20 \cdot 10^{-3}$	65,14	$2,10 \cdot 10^{-3}$	70,52
T(°C)	P (bar)	$n_i=1,5$ $K_{n_i exp}$	SMQ	$n_i=1,5$ $K_{n_i ajust}$	SMQ
40	0,2	$1,70 \cdot 10^{-3}$	75,32	$1,60 \cdot 10^{-3}$	77,04
	0,8	$4,8 \cdot 10^{-3}$	717,79	$4,80 \cdot 10^{-3}$	716,90
	2,0	$3,70 \cdot 10^{-3}$	1743,0	$3,70 \cdot 10^{-3}$	1742,30
30	0,2	$1,10 \cdot 10^{-3}$	79,39	$1,40 \cdot 10^{-3}$	94,76
20	0,2	$1,30 \cdot 10^{-3}$	113,54	$1,20 \cdot 10^{-3}$	117,35
T(°C)	P (bar)	$n_i=2,0$ $K_{n_i exp}$	SMQ	$n_i=2,0$ $K_{n_i ajust}$	SMQ
40	0,2	$1,52 \cdot 10^{-1}$	43,94	$1,14 \cdot 10^{-1}$	44,61
	0,8	$1,21 \cdot 10^0$	192,88	$1,21 \cdot 10^0$	192,89
	2,0	$2,13 \cdot 10^0$	296,31	$2,12 \cdot 10^0$	296,38
30	0,2	$9,53 \cdot 10^{-2}$	42,25	$1,70 \cdot 10^{-1}$	74,72
20	0,2	$2,65 \cdot 10^{-1}$	71,80	$2,27 \cdot 10^{-1}$	71,56

Conforme se observa nas Figuras 4. 42 e 4. 43, os valores previstos pela equação 3. 19 de ($K_{n_i exp}$) e os previstos pela equação 4. 5 ($K_{n_i ajust}$) representam adequadamente o comportamento dos dados experimentais do início do processamento ao estabelecimento do fluxo limite.

Neste caso, como no do reciclo total, a resistência intrínseca da membrana sofreu pouca influência, permanecendo praticamente constante durante o processamento. Devido a este fato, os valores de fluxos limites foram bem representados pelos modelos apresentados no item 4. 5. 2 , obtidos quando se considerou a resistência intrínseca da membrana, constante.

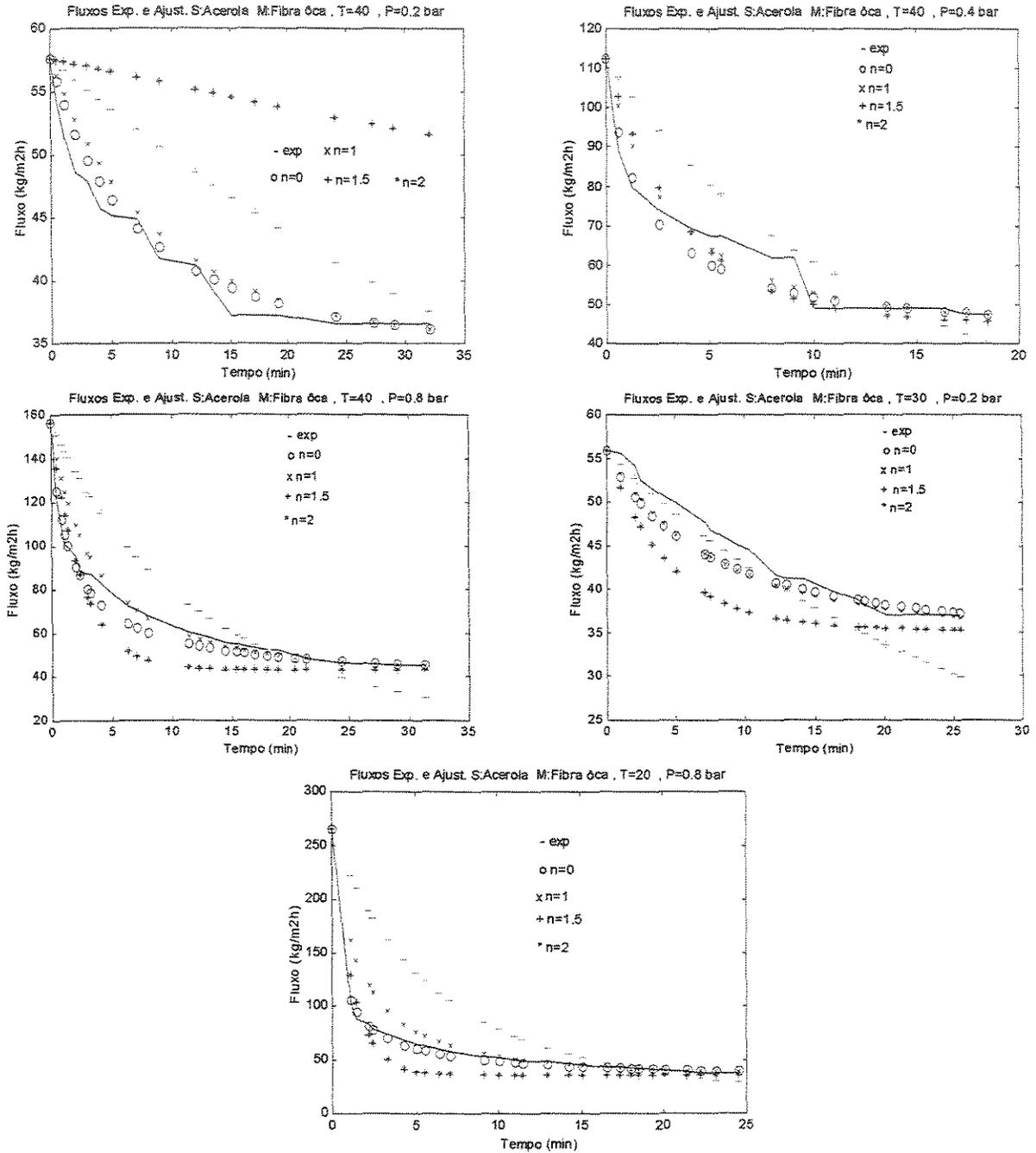


Figura 4.42 Decaimento de fluxo como função da temperatura, T (°C), e pressão transmembrana aplicada à Re=1 308. Membrana de fibra oca– suco de acerola

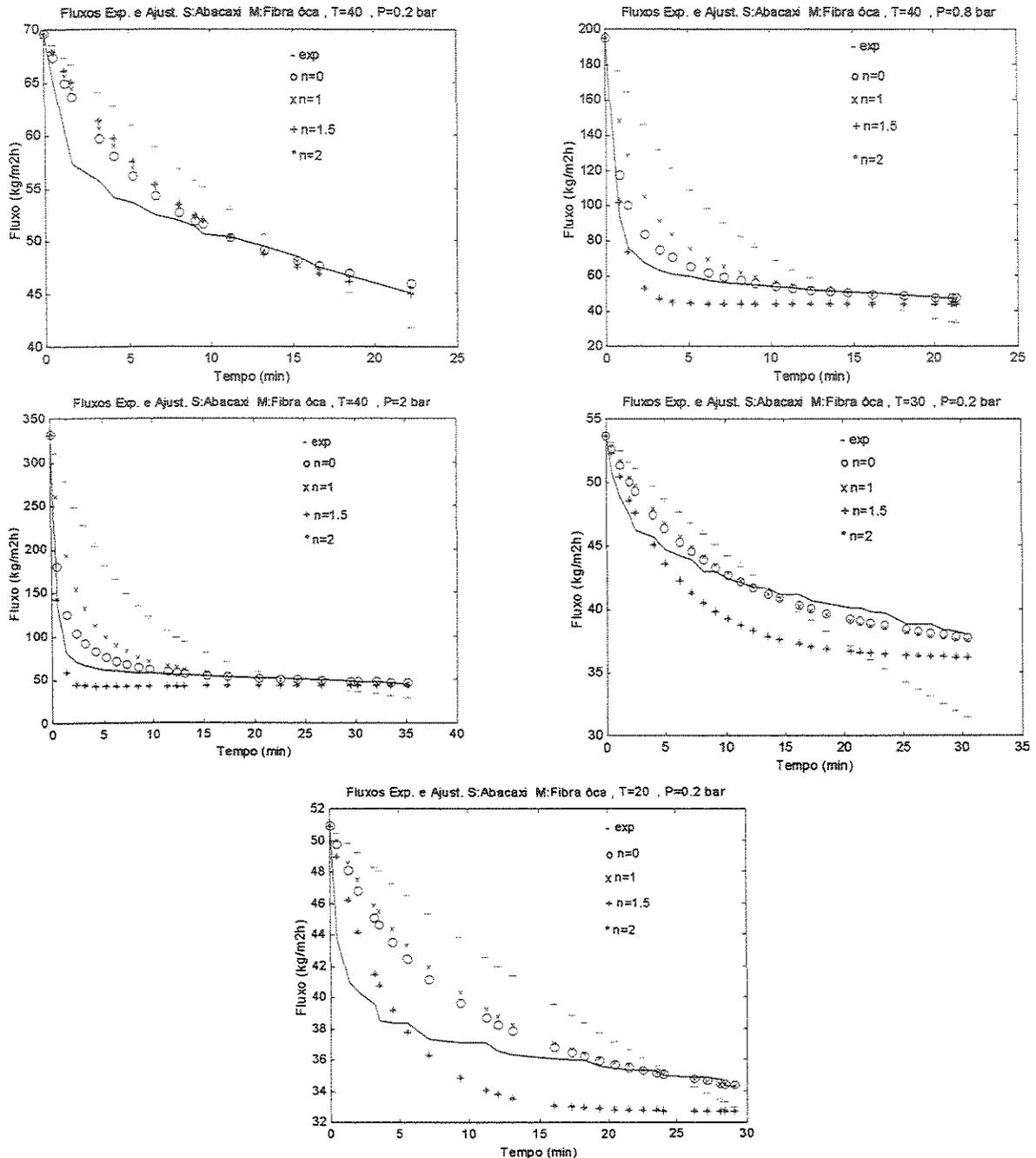


Figura 4.43 Decaimento de fluxo como função da temperatura, T (°C), e pressão transmembrana aplicada à Re=834. Membrana de fibra oca de polissulfona – suco de abacaxi

4. 8. 1 Simulação da Dinâmica de Decaimento de Fluxo

Com os modelos apresentados nos itens 4. 5. 1 e 4. 5. 2, pode-se fazer uma previsão adequada dos fluxos de permeado limites que seriam alcançados a uma determinada condição de temperatura e pressão.

O conhecimento sobre o declínio de fluxo durante a ultrafiltração tangencial, pode ser útil no projeto do processo, para se avaliar o tempo necessário para se alcançar determinada condição estável, prever o tempo de duração do processamento e estabelecer o ciclo de limpeza da membrana.

A simulação da dinâmica de decaimento de fluxo, da clarificação por ultrafiltração em membrana de polissulfona tipo fibra ôca, dos sucos de acerola e abacaxi , foi feita a partir da determinação do fluxo inicial, J_0 , considerando a resistência intrínseca da membrana constante, equação (2. 17), e do fluxo limite, J_{lim} , determinado pela equação (2. 21), com $R'_m = R_m$. As curvas obtidas para $n_i = 0$, cujo mecanismo de *fouling* é o da formação de torta foram as que melhor representaram a dinâmica de decaimento de fluxo, conforme se observa pelas Figuras 4. 44 e 4. 45. Foram usados os valores de K estimados pela equação (4. 5), com os respectivos valores das constantes, fornecidos pelas Tabelas 4. 43 e 4. 44.

A curva que melhor simulou a dinâmica de decaimento de fluxo para a ultrafiltração do suco de abacaxi em membrana cerâmica tubular, apresentada na Figura 4. 46, foi a obtida para $n_i = 2$, cujo mecanismo de *fouling* é o de bloqueio completo de poros. Foram usados os valores de K estimados também pela equação (4. 5), com os valores das constantes, fornecidos pela Tabela 4. 38, J_0 e J_{lim} foram determinados pelas equações (2. 17) e (2. 20), com $R'_m = 0,00749$ (m².h.bar)/kg, tendo sido utilizado como resistência da membrana para determinar o fluxo inicial, J_0 .

Como pode ser visto na Figura 4. 47, nenhuma das curvas obtidas na simulação da dinâmica de decaimento dos processos de UF do suco de acerola em membrana cerâmica tubular, representou adequadamente o fenômeno. Da mesma forma os valores de K fornecidos pela equação (4. 5) com as constantes da Tabela 4. 37 não representaram

adequadamente a dinâmica de decaimento de fluxo, que foi determinada a partir dos fluxos inicial e final, equações (2. 17) e (2. 21) com $R'_m = 0,030362$ (m².h.bar /kg).

A Figura 4. 47 apresenta as curvas obtidas para os índices gerais $n_i = 0, 1, 1,5$ e $2,0$ com os valores de K_{n_i} fornecidos pela Tabela 4. 47, obtidos ajustando-se aos J_0 , J_{lim} e R'_m previstos.

As curvas que melhor representaram o *fouling* no processamento do suco de acerola em membrana cerâmica tubular foram as de bloqueio de poros, $n_i = 2,0$ que permitem que se estime razoavelmente o tempo de estabilização do fluxo de permeado.

Tabela 4. 47 Valores dos coeficiente fenomenológico K_{n_i} e índice geral n_i , determinados a partir dos fluxos inicial e final, equações (2. 17) e (2. 21) com $R'_m = 0,030362$ (m².h.bar)/kg para a ultrafiltração do suco de acerola em membrana cerâmica tubular.

T(°C)	P(bar)	$n_i = 0$	SMQ	$n_i = 1$	SMQ	$n_i = 1,5$	SMQ	$n_i = 2,0$	SMQ
40	2	$1,54 \cdot 10^{-6}$	273,30	$9,80 \cdot 10^{-5}$	272,40	$7,30 \cdot 10^{-5}$	270,90	$4,30 \cdot 10^{-3}$	270,30
	4	$4,99 \cdot 10^{-6}$	516,50	$3,90 \cdot 10^{-4}$	882,10	$2,93 \cdot 10^{-4}$	1635,20	$6,69 \cdot 10^{-1}$	252,50
	6	$1,22 \cdot 10^{-6}$	13670	$1,22 \cdot 10^{-4}$	16410	$1,95 \cdot 10^{-5}$	2173,10	$2,85 \cdot 10^0$	627,90
30	4	$1,31 \cdot 10^{-6}$	894,10	$9,8 \cdot 10^{-5}$	1157,00	$1,71 \cdot 10^{-5}$	16020	$3,67 \cdot 10^{-2}$	823,70
50	4	$7,71 \cdot 10^{-7}$	593,80	$7,32 \cdot 10^{-5}$	653,50	$1,46 \cdot 10^{-5}$	860,40	$8,80 \cdot 10^{-3}$	726,90

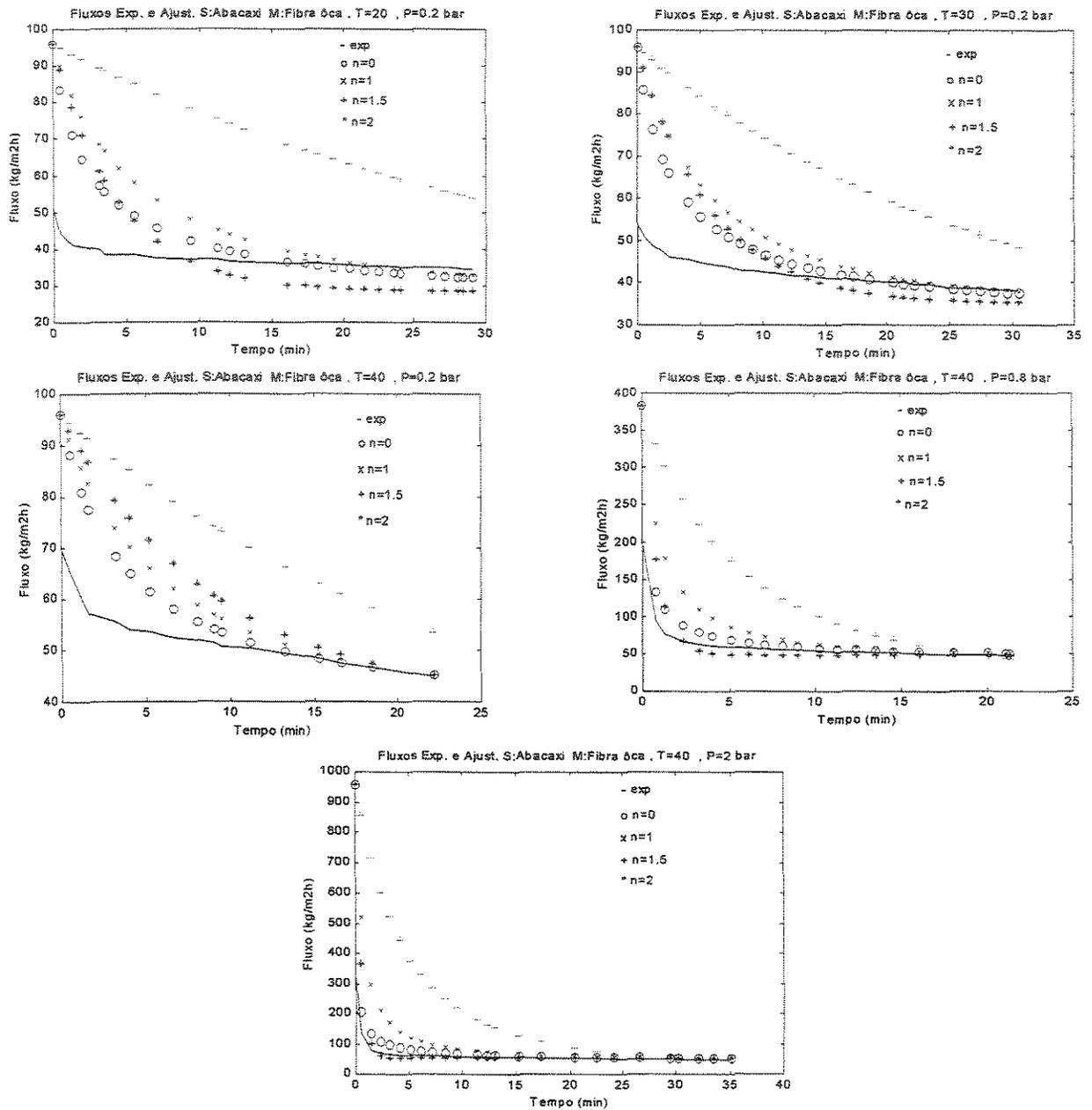


Figura 4. 44 Simulação do decaimento de fluxo, sendo J_0 e J_{lim} determinados pelas equações (2. 17) e (2. 21) e k pela equação (4. 5). Suco de abacaxi – membrana de fibra oca de polissulfona. T (°C)

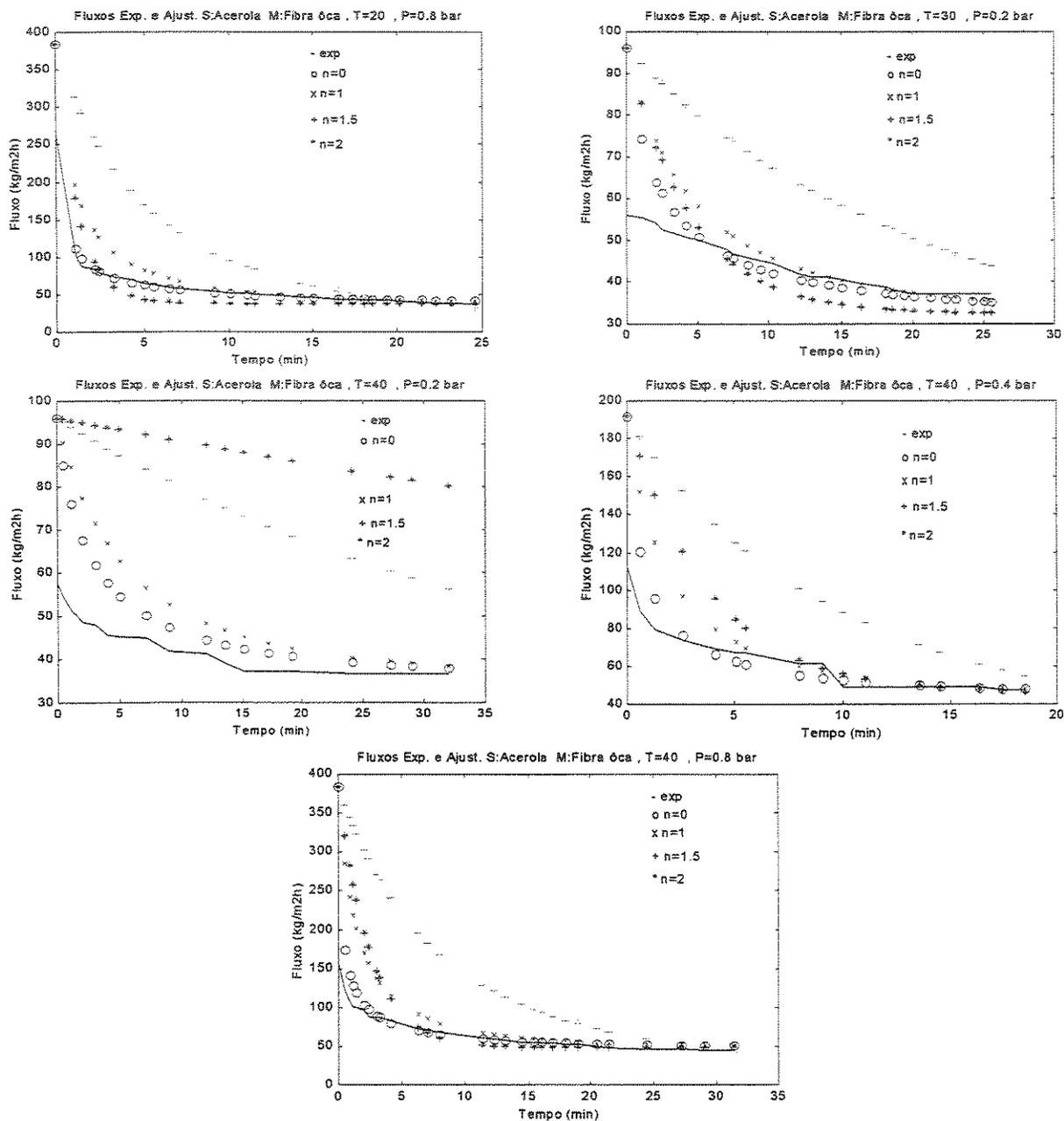


Figura 4. 45 Simulação do decaimento de fluxo, sendo J_0 e J_{lim} determinados pelas equações (2. 17) e (2. 21) e k pela equação (4. 5). Suco de acerola— de fibra oca de polissulfona. T (°C)

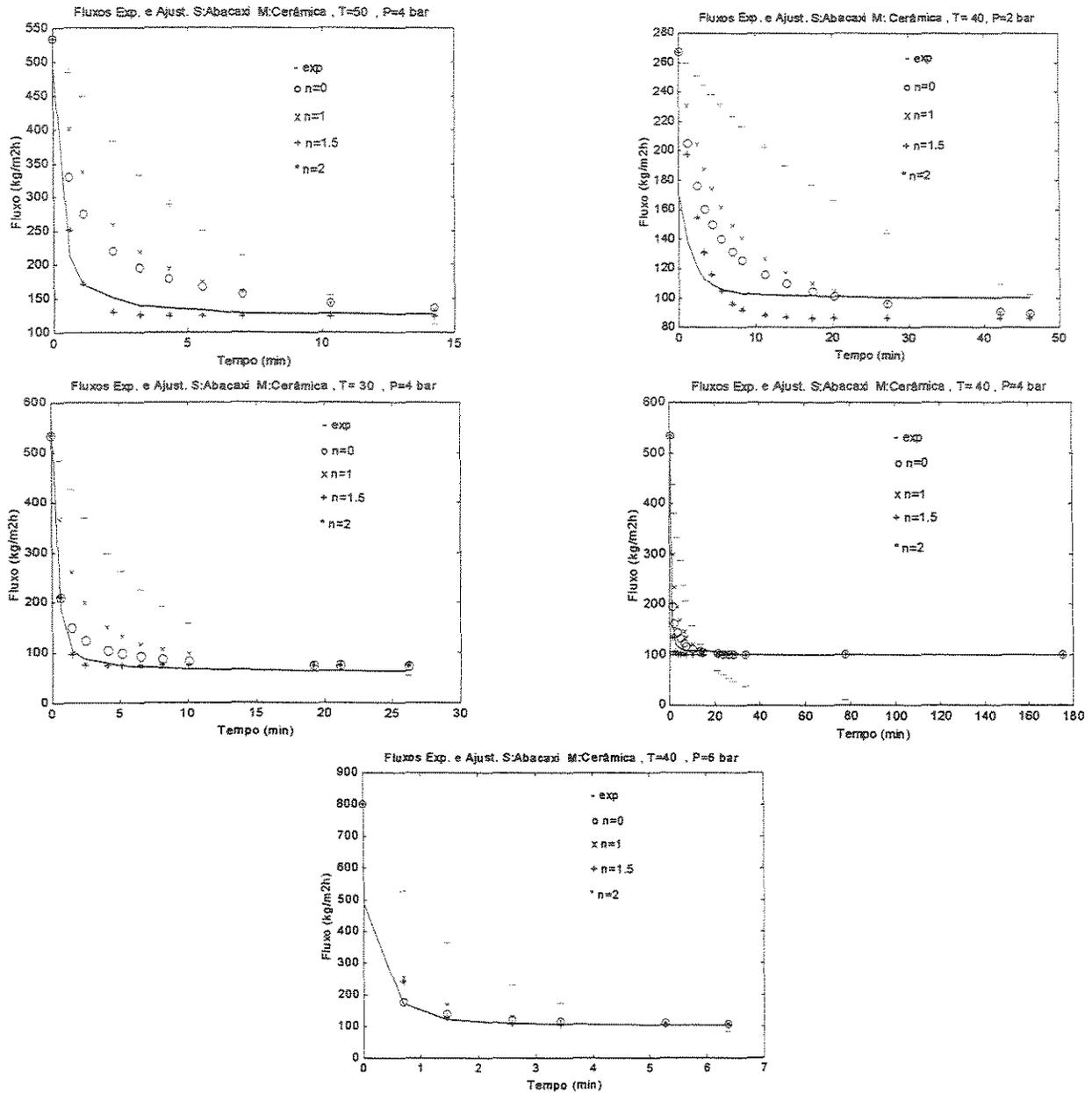


Figura 4. 46 Simulação do decaimento de fluxo, sendo J_0 e J_{lim} determinados pelas equações (3. 17) e (3. 21) e k pela equação (4. 5). Suco de abacaxi– membrana cerâmica tubular. T (°C)

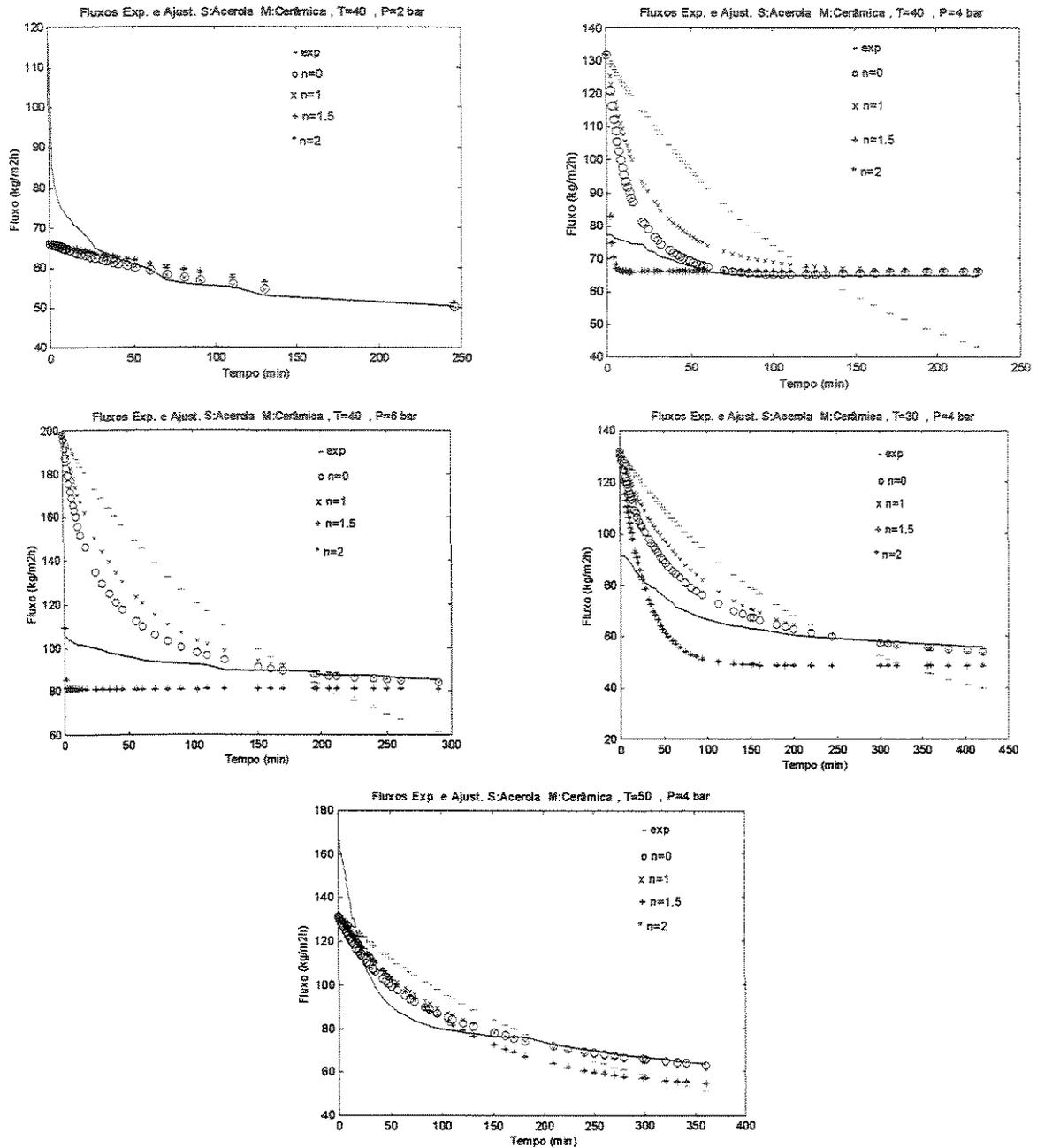


Figura 4. 47 Simulação do decaimento de fluxo, sendo J_0 e J_{lim} determinados pelas equações (3. 17) e (3. 21) e k pela Tabela 4. 45. Suco de acerola – membrana cerâmica tubular. T (°C)

4.9 ANÁLISE ENERGÉTICA DO PROCESSO

Uma análise energética do processo, para diferentes condições de operação foi feita e está sumarizada na Tabela 4. 48, em termos de consumo de energia específica (kwh/kg permeado produzido). O consumo de energia aumentou com o aumento da pressão transmembrana aplicada, o que não é surpresa considerando que, aumentando a força motriz há um aumento da resistência ao escoamento, devido a deposição do material rejeitado (polpa, pectina, proteína, etc.) sobre a superfície da membrana.

TODISCO *et al.* (1998) realizaram uma análise energética do processo de microfiltração do suco de laranja, para diferentes condições de velocidade tangencial e pressão transmembrana e verificaram que a número de Reynolds de 5 000 a 10 000 a pressão deveria ser mantida no valor mínimo, no caso 0,3 bar, para reduzir a formação de torta e o consumo de energia. No entanto, a alto número de Reynolds (15 000), o *fouling* foi governado primeiramente pelo bloqueio de poros, o que significa que a formação de torta é minimizada e embora a área de filtração seja reduzida, o nível do fluxo pode ser aumentado elevando-se a pressão (0,5 – 0,7 bar), enquanto o consumo de energia é reduzido.

A menor temperatura não garante o menor consumo de energia, uma vez que o consumo de energia é inversamente proporcional ao fluxo permeado e ao aumentar-se a temperatura a resistência ao escoamento diminui, o que causa um fluxo permeado maior e conseqüentemente um consumo de energia de bombeamento menor, por kg de permeado produzido.

Para o suco de acerola processado em membrana de polissulfona tipo fibra ôca, o aumento de temperatura de 30 para 40 °C à pressão de 0,2 bar causa um aumento de consumo de energia de 7 % enquanto o aumento de 20 para 40 °C à 0,8 bar causa uma redução de consumo de energia de 17,63%. A condição que forneceu um menor consumo de energia de bombeamento foi de 30 °C e 0,2 bar, o que é uma boa condição pois 30 °C é praticamente a condição de temperatura ambiente. A rejeição de ácido galacturônico (22 %), recuperação de ácido ascórbico (97 %) e de açúcares redutores (94 %), bem como a turbidez igual a 1,0 FAU nesta condição (Tabela 4. 31), poderiam determinar esta como uma condição favorável à clarificação por ultrafiltração, já que não difere muito da

condição que forneceu o melhor fluxo e qualidade do produto (40 °C, 0,8 bar) e proporciona uma economia relativa a esta condição de 29 % no consumo de energia.

Tabela 4. 48 Consumo de energia específica* [kWh/kg de permeado] como função das condições operacionais de temperatura e pressão.

		Membrana de polissulfona de fibra oca	
T (° C)	P (bar)	Suco de acerola	Suco de abacaxi
40	0,2	0,71	0,58
	0,4	1,06	-
	0,8	2,29	2,29
	2,0	-	5,79
30	0,2	0,66	0,69
20	0,2	-	0,77
	0,8	2,78	-
		Membrana cerâmica tubular	
40	2,0	136,17	63,96
	4,0	202,95	126,64
	6,0	273,32	183,18
30	4,0	253,28	186,23
50	4,0	248,32	102,13

* calculado como (vazão de recirculação. queda de pressão)/(fluxo permeado. área da membrana)

O aumento da temperatura, causa uma sensível redução no consumo de energia de bombeamento, do suco de abacaxi pela membrana de polissulfona tipo fibra ôca, enquanto, o aumento da pressão, causa um aumento no consumo da mesma. A condição, que consome menor energia é portanto 40 °C e 0,2 bar. Ao se analisarem as características físico-químicas do produto (Tabela 4. 29), observa-se uma redução na recuperação de açúcares redutores, e ácido ascórbico, em relação a condição que forneceu melhor qualidade e maior fluxo permeado (40 °C, 0,8 bar), porém, a redução de consumo de energia relativa a esta condição, é de 75 %, o que deve ser considerado ao se projetar a unidade de clarificação por UF.

Para o processamento do suco de acerola, em membrana cerâmica, existe uma temperatura crítica (40 °C), acima da qual o consumo de energia aumenta, o que permite concluir, ser esta a temperatura ideal de trabalho, pois coincide com a que aliou maior fluxo permeado e melhor qualidade do produto. A pressão, que forneceu o menor consumo de energia foi a menor (2,0 bar), para os dois sucos. A rejeição de 22 % de ácido galacturônico, recuperação de ácido ascórbico de apenas 77 % e turbidez igual a 0 FAU (Tabela 4. 30), considerada como ótima por PETRUS (1997), levam a se considerar esta condição como pouco provável para a clarificação do suco de acerola se o que se deseja é aumentar a recuperação de ácido ascórbico, pois a 6,0 bar embora a rejeição do ácido galacturônico diminua, a recuperação do ácido ascórbico é de 89,2 %, porém, o aumento de consumo de energia é maior do que 50 %.

Já para o suco de abacaxi, a condição de operação em membrana cerâmica, de 40 °C e 2,0 bar, além de fornecer uma economia de consumo energético de 37 %, produz um suco com qualidade muito próxima ao que se obteria, na condição de 50 °C e 4,0 bar (Tabela 4. 28), que foi considerada a que forneceu maior fluxo permeado e melhor qualidade do produto.

Ao se comparar o custo energético, entre a membrana cerâmica tubular e de fibra oca de polissulfona, não resta a menor dúvida que a segunda deveria ser considerada preferencialmente, por proporcionar uma economia de energia 100 vezes maior em relação à primeira.

O efeito do aumento da velocidade tangencial sobre o consumo de energia pode ser observado na Tabela 4. 49, o mesmo, causou redução no consumo de energia para o

processamento em membrana cerâmica. Ao se processar o suco de abacaxi, este consumo foi acentuado, enquanto para o suco de acerola existe uma vazão tangencial crítica, a partir da qual o aumento causa um aumento no consumo de energia.

Para o processamento em membrana de fibra oca de polissulfona, o aumento da velocidade tangencial, causou um aumento no consumo de energia, tendo este sido mais pronunciado no processamento do suco de acerola, este comportamento foi devidamente justificado no item 4. 5. 3.

Tabela 4.49 Consumo de energia específica* [kWh/kg de permeado] como função da velocidade tangencial. (Processamento com reciclo total, T=30 °C e P=4,0 bar na membrana cerâmica, T=30 °C e P=0,8 bar, na membrana de polissulfona de fibra oca).

Velocidade tangencial (L/h)	288	378	452	560
Acerola – cerâmica	199,96	204,84	170,21	182,97
Abacaxi – cerâmica	220,65	195,31	161,97	139,79
Acerola – Fibra ôca	2,32	2,50	2,79	3,70
Abacaxi – fibra ôca	1,40	1,67	1,86	1,82

*calculado como (vazão de recirculação. queda de pressão)/(fluxo permeado. área da membrana)

5 - CONCLUSÕES

▪ **Influência do Tratamento Enzimático**

O tratamento enzimático do suco de abacaxi permitiu a obtenção de um produto com menor turbidez, viscosidade e pectina total. Para o suco de acerola obteve-se um produto com menor viscosidade e pectina total, porém houve um aumento da turbidez para todas as variações de tratamento utilizadas. O tamanho médio das partículas de sólidos suspensos dos sucos, aumentou após o tratamento enzimático.

O fluxo de permeado limite, obtido na ultrafiltração do suco de acerola tratado enzimaticamente, na membrana de fibra oca de polissulfona, foi um pouco menor que o obtido para o suco não tratado, para todas as variações de tratamento enzimático executadas. Neste caso, portanto, o tratamento enzimático é desaconselhável.

O fluxo de permeado aumentou para todos os sucos tratados e processados em membrana cerâmica tubular, em comparação com os sucos integrais.

O tratamento enzimático com 20 ppm de enzimas, à temperatura de 40°C e tempo de processamento de 90 minutos, mostrou ser o mais adequado aliando aumento de fluxo de permeado e menor gasto de enzima.

▪ **Efeito da Pressão Transmembrana, Temperatura, Velocidade Tangencial, Variação da Velocidade e do Teor de Polpa, sobre o Fluxo de Permeado**

O fluxo permeado de água foi diretamente proporcional à pressão transmembrana satisfazendo adequadamente o modelo de Hagen-Poiseuille. As permeabilidades aumentaram com o aumento da temperatura para as duas membranas.

As variáveis operacionais que mais influenciaram os fluxos de permeado, no processamento a reciclo total foram: a pressão, temperatura e velocidade tangencial. O comportamento em geral não foi uniforme, devido às interações membrana – suco.

Para a **membrana cerâmica tubular – suco de acerola**, o fluxo de permeado aumentou até a pressão de 6,0 bar mantendo-se constante após esta pressão. O desvio da linearidade entre fluxo – pressão, a altas pressões, se deve à consolidação da camada gel polarizada, que no caso do suco de acerola se forma devido à pectina presente.

Para a **membrana cerâmica tubular – suco de abacaxi**, o fluxo de permeado aumentou até a pressão de 6,0 bar, após este valor ocorreu um aumento muito pequeno com o aumento da pressão. Altos fluxos de permeado foram obtidos, comparados aos apresentados na literatura. Este comportamento foi atribuído ao mecanismo de *fouling* de bloqueio dos poros. As altas tensões de cisalhamento previnem a formação da torta, neste caso constituída por partículas de tamanhos maiores do que os do suco de acerola, o que possibilita o bloqueio parcial dos poros, permitindo que ao se aumentar a pressão transmembrana, se aumente o fluxo de permeado.

Para a **membrana de fibra oca de polissulfona – suco de acerola**, o fluxo de permeado aumenta até a pressão transmembrana de 0,8 bar, após este valor, diminui com o aumento da pressão. O decréscimo de fluxo depois de se atingir um valor máximo com o aumento da pressão transmembrana, foi atribuído ao colapso das pontes de ligação de hidrogênio às unidades agregadas de ácido galacturônico, que compõem as substâncias pécticas na forma gel; estas pontes quando comprimidas se rompem, ocupando os espaços que existiam antes entre as moléculas, tornando a camada mais compacta e impermeável, a qual comprime e obstrui a membrana de polissulfona, diminuindo o fluxo. O caráter elástico da membrana, que aumenta com a temperatura, contribui para que esta obstrução ocorra.

Para a **membrana de fibra oca de polissulfona – suco de abacaxi** ocorreu um aumento acentuado de fluxo até a pressão de 0,8 bar; após esta pressão há tendência ao estabelecimento de um fluxo praticamente constante. Para valores de pressão transmembrana maiores que 0,8 bar, o aumento do fluxo para todas as temperaturas foi menos significativo, sendo ,entretanto, mais importante para a temperatura de 50 °C, para a qual, desde as menores pressões se obtiveram os maiores fluxos de permeado.

A presença de partículas grandes no suco de abacaxi, causa a formação de uma camada, que atua como uma segunda membrana, a qual age como um filtro e remove muitas das pequenas partículas, antes que elas alcancem a superfície da membrana, porém

algumas chegam à superfície da membrana causando uma resistência extra à permeação. Quando sob pressão, estas pequenas partículas atravessam a membrana, o que ocasiona um pequeno aumento do fluxo com a pressão. O efeito da pressão deixa entretanto de ser verificado, quando estas pequenas partículas não conseguem mais permear a camada secundária.

O aumento da temperatura mostrou-se importante para o aumento do fluxo de permeado, para os dois sucos e para as duas membranas. Como a maior temperatura utilizada neste trabalho foi de 50 °C, esta foi a temperatura que apresentou maior fluxo para as duas membranas. No entanto, para o estabelecimento das condições ótimas de operação, deve-se avaliar os efeitos desta temperatura sobre a qualidade final do produto e sobre o balanço energético do processo.

O aumento da velocidade tangencial causou aumento no fluxo de permeado limite para todos os pares membrana-suco.

A alteração da velocidade tangencial, durante o processamento, provocou uma maior alteração no fluxo de permeado do suco de abacaxi na membrana cerâmica, do que no fluxo do suco de acerola. Já na membrana de polissulfona fibra oca a alteração de velocidade tangencial causou um aumento de fluxo permeado do suco de abacaxi, enquanto nenhum efeito foi observado para o suco de acerola. Portanto, a alteração de velocidade durante o processamento pode ser utilizada, em muitos casos, como meio de redução do *fouling* e para se manter um fluxo limite mais alto.

No processamento do suco de abacaxi e de acerola na membrana cerâmica tubular, o aumento do teor de polpa, durante o processamento, causou em geral um aumento de fluxo de permeado, exceto para o aumento de 2 para 10 % de polpa no suco de acerola. Isto sugere que o aumento do teor de polpa, na membrana cerâmica, contribui para o aumento do fluxo permeado.

Os fluxos obtidos com o aumento de teor de polpa para os sucos processados na membrana de fibra oca de polissulfona foram todos menores, sendo que a queda de pressão através da membrana aumentou significativamente com teores de polpa superiores a 6%.

▪ **Estudo do Modelo de Resistência para Ultrafiltração dos Sucos de Acerola e Abacaxi**

Nos processamentos a **reciclo total**, para a membrana de polissulfona fibra ôca, os modelos matemáticos obtidos neste trabalho, relacionando o fluxo de permeado, pressão transmembrana, temperatura, velocidade tangencial e concentração de polpa, considerando tanto a resistência intrínseca da membrana constante, R_m , como a total, R'_m , predizem adequadamente o comportamento do fluxo de permeado, tanto da região dependente da pressão, como na região independente da pressão.

Já para a membrana cerâmica tubular, os modelos desenvolvidos predizem adequadamente o comportamento do fluxo de permeado na região independente da pressão (> 4,0 bar).

Baseado nas magnitudes dos coeficientes dos modelos, a velocidade tangencial foi o fator predominante para o fluxo de permeado, contribuindo para a diminuição da resistência à polarização. Em todos os casos a resistência à polarização foi predominante, permitindo-se concluir que esforços no sentido de maximizar a velocidade tangencial e minimizar a concentração, diminuindo os efeitos das características de transferência de massa do sistema, permitem otimizar as condições de operação.

▪ **Efeito da Concentração**

No processamento a **reciclo parcial**, o fluxo de permeado do suco de abacaxi pela membrana cerâmica aumenta com o aumento da temperatura, enquanto o aumento da pressão transmembrana não é recomendado, pois não altera substancialmente o fluxo. A condição que forneceu o maior fluxo de permeado também é a que forneceu melhor qualidade do produto (maior recuperação de vitamina C e açúcares redutores e baixa turbidez), ou seja, 50 °C e 4,0 bar.

O fluxo de permeado do suco de abacaxi, processado com **reciclo parcial**, pela membrana de polissulfona fibra ôca aumentou com a pressão e com a temperatura,

comportamento semelhante ao obtido com o reciclo total. A condição que aliou o melhor fluxo e a melhor qualidade do produto foi 40 °C e 0,8 bar.

Não se notaram grandes variações no fluxo permeado do suco de acerola, processado com **reciclo parcial**, pela membrana cerâmica, com a temperatura. O aumento da pressão transmembrana, acarretou aumento do fluxo de permeado até a pressão de 6,0 bar, no reciclo total e no reciclo parcial. A condição que forneceu melhor fluxo e melhor qualidade do produto foi 40 °C e 6,0 bar.

O fluxo de permeado do suco de acerola, processado com **reciclo parcial**, pela membrana de fibra oca de polissulfona, aumentou quando se aumentou a temperatura de 20 °C para 40 °C e a pressão de 0,2 para 0,8 bar. A condição de maior fluxo foi portanto a 40 °C e 0,8 bar e ainda foi a que apresentou a melhor recuperação de vitamina C e açúcares redutores. Como a retenção de ácido galacturônico nesta condição foi baixa, o tratamento enzimático permite a passagem de fragmentos de pectinas, que foram quebradas pela enzima, causando entupimento da membrana. Neste caso a melhor condição para se ultrafiltrar o suco de acerola na membrana de fibra oca seria a de 40 °C, 0,8 bar, sem tratamento enzimático.

Os modelos matemáticos obtidos a reciclo total, que levam em conta que a resistência intrínseca da membrana, R_m , permanece constante durante o processamento ou que consideram a resistência intrínseca total, R'_m , durante o processamento, permitem uma previsão adequada no processamento a reciclo parcial, para a membrana de fibra oca de polissulfona.

Os modelos matemáticos obtidos a reciclo total, considerando a resistência intrínseca total, representam adequadamente os fluxos de permeado obtidos a reciclo parcial, ou seja concentrando, nas temperaturas de 20 e 40 °C, entre as pressões de 2,0 a 7,0 bar.

▪ **Estudo da Dinâmica do Decaimento de Fluxo**

O estudo da dinâmica de decaimento de fluxo, nos processamentos com reciclo parcial, comprovou as conclusões já obtidas nos processamentos com reciclo total, ou seja,

que o mecanismo de *fouling* na membrana de polissulfona tipo fibra oca foi o de formação de torta, enquanto para a membrana cerâmica tubular predomina o de bloqueio de poros.

As simulações da dinâmica de decaimento de fluxo, feitas a partir das correlações obtidas neste trabalho, demonstraram-se adequadas na previsão do tempo de estabilização de fluxo, porém não representaram satisfatoriamente a formação da polarização de concentração, que ocorre no início do processo, o que indica que é necessário que mais estudos relativos à dinâmica de formação da polarização de concentração sejam realizados, inclusive através de análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica da torta formada e levantamento adequado do tamanho e características das partículas que a compõem.

Ao se considerar apenas o menor consumo de energia, tendo em conta a análise energética preliminar realizada, as condições operacionais recomendadas para a clarificação por ultrafiltração seriam as de menor pressão transmembrana e temperatura de 40 °C, exceto para o suco de acerola–membrana de polissulfona fibra oca, em que a temperatura é de 30 °C.

Conclusões Finais

Para a obtenção de processos de elevado desempenho (altos fluxos de permeado) e alta eficiência (boa qualidade do produto final), ficou extremamente evidente, neste trabalho, em que foram usados dois sucos distintos e duas membranas de diferentes materiais, a importância das interações: material da membrana – componentes do produto a ser ultrafiltrado, bem como da distribuição e do diâmetro médio das partículas de sólidos suspensos presentes, pelo seu impacto na dinâmica de formação e morfologia da camada secundária e sobre os mecanismos predominantes de *fouling*.

Este trabalho mostrou que o benefício do tratamento enzimático deve ser previamente investigado, pois o seu uso não garante o aumento do fluxo de permeado, em todas as situações.

Foram avaliadas as condições operacionais que permitem a obtenção do maior fluxo de permeado, aliado a melhor qualidade de suco clarificado, tendo-se obtido para o

suco de abacaxi, usando membrana cerâmica, o maior fluxo de permeado relatado, até o momento, na literatura.

Demonstrou-se que os resultados da investigação experimental realizada, confrontados com a literatura, proporcionaram condições de se descreverem os mecanismos de *fouling* nas membranas, caso a caso, que foram comprovados posteriormente, através dos modelos matemáticos obtidos para o processamento a reciclo total e parcial. Estes modelos representaram adequadamente os processos estudados e permitem a avaliação do tempo para se atingir o fluxo limite, a previsão do tempo de duração do processamento e o estabelecimento do ciclo de limpeza, que são fundamentais para uma operação em escala industrial.

5.1 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

A adsorção parece ser o fator principal que determina o fluxo de permeado pela membrana cerâmica, o que mereceria um estudo da adsorção de solutos como pectina, celulose e hemicelulose sobre a membrana cerâmica, e das modificações resultantes na resistência hidráulica, levando em conta a concentração, pH e o tempo de contato (AIMAR *et al*, 1986) durante a UF dos sucos de acerola e abacaxi.

Ultrafiltrar o suco de acerola sem o tratamento enzimático na membrana de polissulfona tipo fibra ôca e concentrar posteriormente numa membrana de osmose reversa, avaliando-se as características físico-químicas e sensoriais do produto final. Averiguar ainda a estabilidade do produto e a vida de prateleira, após assepticamente embalado. Avaliar ainda a qualidade e aceitação do produto obtido juntando o permeado concentrado, ao retido da ultrafiltração, após a pasteurização do mesmo.

Simular os fluxos permeados para membranas de comprimentos e áreas maiores.

Calcular os custos de um processo global de clarificação e concentração de sucos, verificando a viabilidade econômica para posterior instalação em pequenas propriedades rurais.

Realizar um estudo da clarificação dos sucos em membrana cerâmica, partindo-se da polpa, com e sem tratamento enzimático e sem filtração prévia.

O aumento do fluxo de permeado com a concentração, obtido na membrana cerâmica com reciclo total, sugere que um estudo de concentração seja realizado nas condições que correspondam à região dependente da pressão, para se avaliarem as melhores condições de operação em batelada, tentando-se aliar melhores fluxos de permeados e melhores condições físico-químicas do suco clarificado obtido. Avaliar-se ainda os efeitos do *backflushing* e de incrementos de pulsos de velocidades tangenciais, durante o processamento, procurando-se assim diminuir os custos com a limpeza das membranas.

Realizar, após o tratamento enzimático, especialmente para o suco de acerola, a centrifugação do suco e verificar as modificações na formação da camada de polarização e nos mecanismos de *fouling*. Caracterizar o material precipitado na centrifugação.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIMAR, P., FIELD, R. Ideal limiting fluxes in ultrafiltration: comparison of various theoretical relationships. *Journal of Membrane Science*, v. 80, p. 107-115, 1993.
- AIMAR, P., FIELD, R. Limiting flux in membrane separations: a model based on the viscosity dependency of the mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Science*, v. 47, nº3, p. 579-586, 1992.
- AIMAR, PIERRE, BAKLOUT SEMIA, SANCHEZ, V. Membrane - solute interactions: influence on pure solvent transfer during ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 29, p. 207-224, 1986.
- ALVARADO, J. DE DIOS, ROMERO, C. H. Physical properties of fruits I – II. Density and viscosity of juices as functions of soluble solids content and temperature. *Latin American Applied Research*, 19, p. 15-21, 1989.
- ALVAREZ, S., ALVAREZ, R., RIERA, F. A., COCA, J. Influence of depectination on apple juice ultrafiltration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 138, p. 377-382, 1998.
- ALVAREZ, V., ALVAREZ, S., RIERA, F. A., ALVAREZ, R. Permeate flux prediction in apple juice concentration by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 127, p. 25-34, 1997.
- ALVAREZ, V., ANDRES, J. L., RIERA, F. A., ALVAREZ, R. Microfiltration of apple juice using inorganic membranes: process optimization and juice stability. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 74, february, 1996.
- A. O. A. C. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemist*. 14 edition , Arlington, 1984.
- ASENJO, C. F., CAMPILLO, ALICE DEL The distribution of ascorbic acid, dehydroascorbic acid, and diketogulomic acid in the acerola fruit at different stages of development *Journal of Agriculture of University of Puerto Rico*, nº41, 1957.
- ASENJO, CONRAD F. Aspectos químicos y nutritivos de la acerola. *Revista Hispano-Americana de Ciências Puras y Aplicadas*, v. XIX, num. 6-7, 1947.

- ASSIS, S. A. de, LIMA, D. C., FARIA OLIVEIRA, O. M. M. Acerola's pectin methylesterase: studies of heat inactivation. *Food Chemistry*, 71, p. 465-467, 2000.
- BABU, P. RAMESH, GAIKAR, V. G. Membrane characteristics as determinant in fouling of UF membranes. *Separation and Purification Technology*, 24, p. 23-34, 2001.
- BACCHIN, P., AIMAR, P., SANCHEZ, V. Model for colloidal fouling of membranes *AIChE Journal*, february, v. 41, n°2, 1995.
- BADER, M. S. H., VEENSTRA, J. N. Analysis of concentration polarization phenomenon in ultrafiltration under turbulent flow conditions. *Journal of Membrane Science*, 114, p. 139-148, 1996.
- BIRCH, G. G., BLAKEBOUGH, N., PARKER, K. J. *Enzymes and Food Processing* Applied Science Publishers Ltd. London, 1981. Cap 7: Application of enzymes in fruit juices technology, p. 129-147.
- BENNASAR, M., LA FUENTE, T. Model of fouling and of the working of mineral membrane in tangential filtration. *Science des Aliments*, v. 7, p. 647-655, 1987.
- BEN AMAR, R., GUPTA, B. B., JAFFRIN, M. Y. Apple juice clarification using mineral membrane: fouling control by backwashing and pulsating flow. *Journal of Food Science*, v. 55, n° 6, 1990.
- BHATTACHARJEE, C., DATTA, SIDDHARTA A mass transfer for prediction of rejection and flux during ultrafiltration of PEG-6000. *Journal of Membrane Science*, v. 125, p. 303-310, 1997.
- BHATTACHARYA, P. K. Prediction of mass-transfer coefficient with suction in the applications of reverse osmosis and ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 128, p. 119-131, 1997.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Fenómenos de Transporte* Editorial Reverté, S. A., 1975.
- BITTER, J. G. A. *Transport mechanisms in membrane separation processes*. Plenum Press, New York, 1991. 219 p.

- BOWEN, RICHARD, W., JENNER, FRANK Dynamic ultrafiltration model for charged colloidal dispersions: a wigner-seitz cell approach. *Chemical Engineering Science*, v.50, nº11, p. 1707-1736, 1995.
- BROWN, B. I. Observations on physical and chemical properties of acerola fruit and puree. *Queensland Journal of Agriculture and Animal Sciences*, v. 23, 1996.
- Catálogo da Novo Nordisk contendo a ficha técnica da enzima Citrozym™ Ultra – L, 1998.
- CABRAL, L. M. C., NAVES, L. C., LEITE, S. G. F., DA MATTA, V. M. Esterilização de suco de acerola por microfiltração. *Revista da SBCTA*, RJ, 1998.
- CAPANNELLI, G., BOTTINO, A., MUNARI, S. The use of membrane processes in the clarification of orange and lemon juices. *Journal of Food Engineering*, v. 21, p. 473-483, 1994.
- CAPANNELLI, G., BOTTINO, A., MUNARI, S. BALLARINO, G., RISPOLI, G., LISTER, D. G., MASCHIO, G. Ultrafiltration of fresh orange and lemon juices. *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, v. 25, p. 518-522, 1992.
- CARVALHO, L. M. J., SILVA, C. A. B., PIERUCCI, A. P. T. Clarification of pineapple juice (*ananas comosus l. merryl*) by ultrafiltration and microfiltration: physicochemical evaluation clarified juices, soft drink formulation, and sensorial evaluation. *J. Agric Food Chem.*, v. 46, p. 2185-2189, 1998.
- CARVALHO, L. M. J. *Clarificação de suco de abacaxi (ananas comosus (l.) merril), por microfiltração e ultrafiltração para uso em refrigerante*. UFRRJ, Itaguaí, Rio de Janeiro, 1994. 96 p. Tese (Mestrado)
- CHAMCHONG, M., NOOMHORM, A. Effect of pH enzymatic treatment on microfiltration and ultrafiltration of tangerine juice. *Journal of Food Process Engineering*, v. 14, p. 21-34, 1991.
- CHANG, TUN-SUN, SIDDIQ, M., SINHA, N. K., CASH, J. N. Plum juice quality affected by enzyme treatment and finning. *Journal of Food Science*, v. 59, nº5, p. 1065-1069, 1994.
- CHAPLIN, M. F., KENNEDY, J. F. *Carbohydrate Analysis*. Irl Press, Oxford. 1987

- CHERYAN, MUNIR *Ultrafiltration Handbook*, Lancaster. Technomic Publishing Company Inc., 1986. 375 p.
- CHERYAN, M., ALVAREZ, J. R. Food and beverage industry applications, In: *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, Edited by R. D. Noble and S. A. Stern, 1995, Elsevier Science B.V., (a) p.78, (b) p. 82, (c) p. 189.
- CHIANG, B. H., CHERYAN, M. Ultrafiltration of skim milk in hollow fibers. *Journal of Food Science*, v. 51, n°2, p. 340-344, 1986.
- CHIANG, B. H. e YU, Z. R. Fouling and restoration of ultrafiltration of passion fruit juice. *Journal of Food Science*, v. 52, n°2, 1987.
- CLEIN, NORMAN W. Acerola juice – the richest known source of vitamina C *Journal Ped.*, 48 (2). p. 140-145, 1956.
- CONSTELA, D. T. e LOZANO, J. E Effect of ultrafiltration on concentrated apple juice color and turbidity. *International Journal of Food and Technology*, 30, p. 23-30, 1995.
- CONSTELA, D. T., LOZANO, J. E. Predicting stationary permeate flux in the ultrafiltration of apple juice *Lebensm. Wiss. U. – Technol.*, 29, p. 587-592, 1996.
- CONSTELA, D. T., LOZANO, J. E. Hollow fibre ultrafiltration of apple juice: macroscopic approach. *Lebensm. Wiss. U. – Technol.*, v. 30, p. 373-378, 1997.
- CROSS, S. Membrane concentration of orange juice. *Proc. Fla. State Hort. Soc.*, 102: 1989.
- DA MATTA, V. M. *Estudo da utilização dos processos de separação por membranas para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado*. FEA – UNICAMP, 1999. 181 p. Tese (Doutorado)
- DENISOV, G, A. Theory of concentration polarization in cross-flow ultrafiltration: gel-layer model and osmotic- pressure model. *Journal of Membrane Science*, v. 91, p. 173-187, 1994.
- DOKO, M. B., VALENTE, M., JACOB, M., PUECH, A. Consequences of fouling and macromolecule adsorption onto ultrafiltration membrane for pineapple juice processing. *Journal of Food Process Engineering*, v. 14, p. 279-289, 1991.

- DRIOLI E., CALABRÓ V. Membrane Technology in Agro-Based Industry. In Workshop on Membrane Separation Process, 1994, Proc. ASEAN-EU on Kuala Lumpur, Malasya, july, pp.26-30, p.130-141.
- DZIEZAK, J. D. Enzymes catalysts for food processes. *Food Technology*, January, 1991.
- ELZO, D., SCHMITZ, P., HOUI, D., JOSCELYNE, S. Measurement of particle/membrane interactions by a hydrodynamic method. *Journal of Membrane Science*, 109, p. 43-53, 1996.
- EYKAMP, W. *Microfiltration and Ultrafiltration* in NOBLE, R. D. and STERN, S. A. Membrane Separation Technology – Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995, p.1-43.
- FERNANDES, L. M. *Clarificação do suco de acerola por processos com membranas.*, UEM/ PR, 1999. 100 p. Tese (Mestrado)
- FIELD, R. W., WU, D., HOWELL, J. A., GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100, p. 250 – 272, 1995.
- FRANÇA, V. C., NARAIN, N. Estudo comparativo de três clones de acerola (*Malpighia emarginata*) com ênfase sobre os teores de ácido ascórbico, In: anais do XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, p. 1255-1257, Rio de Janeiro, 15, 16 e 17 de julho. 1999.
- FITTING, KATHERINE, O. e MILLER, CAREY D. Variation in the ascorbic content of individual fruits of the acerola. *Hawaii Farm Science*, october, 1958.
- FRANÇA, V. C., NARAIN, N. Estudo comparativo de três clones de acerola (*malpighia emarginata*) com ênfase sobre os teores de ácido ascórbico. *Revista SBCTA*, RJ, 1998.
- FREITAS, I. C. *Estudo da clarificação do suco de laranja por ultrafiltração*, FEA/UNICAMP, 1995. 73 p. Tese (mestrado)
- FUKUMOTO, L. R., DELAQUIS, P., GIRARD, B. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification *Journal of Food Science*, v. 63, nº5, 1998.
- GADDIS, J. L. Effects of pressure and crossflow velocity on ultrafiltration flux. *Chem. Eng. Comm.*, v. 116, p. 153-169, 1992.

- GASSAYE, S. I., DAVIN, A. PEUCHOT, M.M., AIM, B. Intérêt des techniques à membrane dans la production de jus de fruits tropicaux (cas des jus clarifiés d'ananas): A: Evolution des flux de filtration au cours du procédé, *Fruits*, 46, n°3, p. 251 – 258, 1991.
- GIORNO, L., TODISCO, S., DONATO, L., D DRIOLO, E. Study of fouling phenomena in apple juice clarification by enzyme membrane reactor. *Separation Science and Technology*, 33 (5), p. 739-756, 1998.
- GILL, W. N., WILEY, D. E., FELL, C. J. D., FANE, A. G. Effect of viscosity on concentration polarization in ultrafiltration. *AIChE Journal*, 34, p. 1563-1567, 1988.
- GOKMEN, V., BORNEMAN, Z., NIJHUIS, H. Improved ultrafiltration for color reduction and stabilization of apple juice. *Journal of Food Science*, v. 63, n° 3, 1998.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R. *Escola Piloto em Engenharia Química - Processos de Separação com Membranas*. COPPE/UFRJ, 1997.
- HEATHERBELL, D A., SHORT, J. L., STRUBI, P. Apple juice clarification by ultrafiltration. *Confructa*, v. 22, n°5/6, p. 157-169, 1977.
- HERNANDEZ, E., CHUEN, C. S., SHAW, P. E., CARTER, R. D., BARROS, S. Ultrafiltration of orange juice: effect on soluble solids, suspended solids, and aroma. *Journal Agric. Food Chem.*, 40, p. 986-988, 1992.
- HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws – application to power – law non-Newtonian fluids. *Trans Ichem.E.*, v. 60, p. 183 – 187, 1982
- HOWELL, J., FIELD, R., WU, D. Ultrafiltration of high-viscosity solutions: theoretical developments and experimental findings. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n°9, p. 1405-1415, 1996.
- HUISMAN, I., ELZO, D., MIDDELINK, A. TRAGARDH, A. C. Properties of cake layer formed during crossflow microfiltration. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138, p. 265-281, 1998.
- HUISMAN, I., PRÁDANOS, P., HERNÁNDEZ, A. The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 179, p. 79-90, 2000.

- ILIAS, S., GOVIND, R. A study on concentration polarization in ultrafiltration. *Separation Science and Technology*, 28 (1-3), p. 361-381, 1993.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, vol 1, *Normas Analíticas: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimento*. São Paulo, 1985.
- ITOUA GASSAYE, S., DAVIN, A., PEUCHOT, M., BENAÏM, R. Intérêt des techniques à membrane dans la production de jus de fruits tropicaux (cas des jus clarifiés d'ananas): l'évolution des flux de filtration au cours du procédé. *Fruits*, v. 46, p. 251 – 258, 1991.
- JANSER, E. Enzyme applications for tropical fruits and citrus. *Fruit Processing*, v. 10, n° 6, p. 388-393, 1997.
- JIRARATANANON, R., UTTAPAP, D., TANGAMORNSUKSUN, C. Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice. *Journal of Membrane Science*, 129, p. 135-143, 1997.
- JIRARATANON, R., CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. *Journal of Membrane Science*, 111, p. 39-48, 1996.
- JOHNSON, J. R., BRADDOCK, R. J., CHEN C.S. Flavor losses in orange juice during ultrafiltration and subsequent evaporation. *Journal of Food Science*, vol. 61, n°3, p. 540-543, 1996.
- JONSSON, A. S., TRAGARDH, G. Ultrafiltration applications. *Desalination*, v. 77, p.134-179, 1990.
- JONSSON, C., JONSSON E., ANN-SOFI Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 108, p. 79-87, 1995.
- KATCHALSKY, A., P. F. CURRAN *Non-equilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard Univ. Press, (1972). 248 p.
- KIMURA, S. Transport phenomena in membrane separation processes. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol.25, n° 5, 1992.
- KINTNER, P. K., BUREN, J. P. VAN Carbohydrate interference and its correction in pectin analysis using the m-hydroxydiphnol method. *Journal of Food Science*, v. 47, p. 756-759, 1982.

- KIRK, D. E., MONTGOMERY, M. W., KORTEKAAS, M. G. Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. *Journal of Food Science*, 48, p. 1663-1666, 1983.
- KOLEV, S. D, LINDEN, W. E. VAN DER Mathematical modelling of a flow- injection system with membrane separation module *Analytica Chimica Acta*, 268, p. 7-27, 1992.
- KOLTUNIEWICZ, A., NOWORYTA, A. Dynamic properties of the systems in light of the surface renewal theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, p. 1771-1779, 1994.
- KOSEOGLU, S. S., LAWHON, J. T., LUSAS, E. W. Vegetables juices produced with membrane technology. *Food Technology*, January, 1991.
- KOSEOGLU, S. S., LAWHON, J. T., LUSAS, E. W. Use of membranes in citrus juice processing. *Food Technology*, december, 1990.
- KWON, D. Y., VIGNESWARAN, S., FANE, A. G., AIM, R. B. Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration. *Separation and Purification Technology*, 19, p. 169-181, 2000.
- KUBERKAR, V. T., DAVIS, R. H. Modeling of fouling reduction by secondary membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 168, p. 243-258, 2000.
- LEFEBVRE, M. S. *Membrane technology and the food industry*. Tropical Science, 1986.
- LEHNINGER, A. L., *Bioquímica*, 2ª ed., v. 1, Edgard Blucher, S.P., p.265, 1976.
- MADDEN, D. *The use of enzymes in the manufacture of fruit juices* NBCE, 1-8.
- MANGAS, JUAN J., SUAREZ, B., PICINELLI, A., MORENO, J., BLANCO, D. Differentiation by phenolic profile of apple juices prepared according to two membrane techniques. *J. Agric. Food Chem.*, 45, p. 4777-4784, 1997.
- MASCIOLA, D. A., VIADERO, R. C., REED, B. E. Tubular ultrafiltration flux prediction for oil-in-water emulsions: analysis of series resistances. *Journal of Membrane Science*, 184, p. 197-208, 2001.
- MATSUURA, F. C. A. *Processamento e caracterização de suco integral e concentrado congelado de acerola*. FEA/UNICAMP, 1994. 141p. Tese (Mestrado)
- MATSUURA, T., BAXTER, A. G., SOURIRAJAN, S. Concentrationn of fruit juices by reverse osmosis using porous cellulose acetate membranes *Acta Alimentaria*, v. 2 (2), p. 109-150, 1973.

- MCDONOGH, R. M. Separation efficiency of membranes in biotechnology: an experimental and mathematical study of flux control. *Chemical Engineering Science*, v. 47, nº1, p. 271-279, 1992.
- MEDINA, B., GARCIA III, A. Concentration Of Orange Juice By Reverse Osmosis, *Journal Of Food Process Engineering*, 10, p. 217-230, 1988.
- MONDOR, M., GIRARD, B., MORESOLI, C. Modeling flux behavior for membrane filtration of apple juice. *Food Research International*, 33, p. 530 –548, 2000.
- MUTLU The use of commercial pectinase In: Fruit Juice Industry, Part I: Viscometric determination of enzyme activity. *Journal of Food Engineering*, 1999.
- NETO, L. G., SOARES, J. M. *Acerola para exportação; aspectos técnicos da produção*, EMBRAPA, Brasília, 1994.
- NÓBREGA, R. *Processos de separação com membranas e suas aplicações em biotecnologia*. Palestra proferida no 2ºSHEB, 1996, Mgá/PR.
- NOBLE, R. D., STERN, S. A. *Membrane Separation Technology – Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995. 717 p.
- OLIVEIRA, R. P. S. *Determinação de Propriedades Físicas e de Transporte de Suco de Acerola*. FEA - UNICAMP, 1997. Tese (mestrado)
- PADILLA, O. I., MCLELLAN, M. R. Molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes and the quality and stability of apple juice. *Journal of Food Science*, v. 54, nº 5, p. 1250-1254, 1989.
- PAULSON, D. J., WILSON, R. L., SPATZ, DEAN Crossflow membrane technology and its applications. *Food Technology*, December, 1984.
- PERSSON, K. M., GEKAS, V., TRAGARDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science*, 100, p. 155-162, 1995.
- PERES, L. *Estudo da ultrafiltração pó membranas minerais de leite coagulado enzimaticamente*, FEA, UNICAMP, 1997. 135 p. Tese (Doutorado)

- PETRUS, J. C. C. *Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas*, FEA/ DTA/ UNICAMP/ SP, 1997. 139 p. Tese (Doutorado)
- POLESELLO, A., RIZZOLO, A. Application of HPLC to determination of water soluble vitamins in foods: 2 (a review 1985 – 9). *Journal of Micronutrient analysis*, v. 8, p. 105 – 158, 1990.
- PUPIM, P. Com mercado garantido, acerola ganha o campo. *Jornal da UEM*. 3:11, abril, 1991.
- QUEIROZ, A. J. DE MELO *Estudo do comportamento reológico dos sucos de abacaxi e manga*, FEA/UNICAMP, 1998. 170 p. Tese (Doutorado).
- RAMANI, M. P. S. Mass transport mechanism on the high- pressure side in reverse osmosis: analysis. *Chemical Engineering Science*, v. 47, nº15/16, p. 4099-4105, 1992.
- RAMOS, V. P. S. R. *Contribuição ao estudo da ultrafiltração em módulos tubulares de membranas minerais*. FEQ/UNICAMP, 1994. 79 p. Tese (mestrado)
- RAO, M. A., ACREE, T. E., COOLEY, H. J., ENNIS, R. W. Clarification of apple juice by hollow fiber ultrafiltration: fluxes and retention of odor-active volatiles. *Journal of Food Science*, v. 52, nº1672, p. 375-377, 1987.
- RUSSEL PATERSON, Effects of surface modifications on fouling of ceramic membranes. In WORKSHOP ON MEMBRANE TECHNOLOGY IN AGRO-BASED INDUSTRY July 26-30, 1994. *Proceedings of the ASEAN-EU*, Kuala, Lumpur, Malasya, p. 259-267, 1994.
- RIEDL, K., GIRARD, B., LENCKI, R.W. Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification. *Journal of Membrane Science* 139, p. 155 – 166, 1998.
- RIEDL, K., GIRARD, B., LENCKI, R.W. Interactions responsible for fouling layer formation during apple juice microfiltration. *J. Agric. Food Chem.*, 46, p. 2458-2464, 1998.
- SANCHEZ, J., KANESIRO, M. A. B., DURIGAN, J. F., TOSTES, D. R. D. Qualidade de acerolas durante o congelamento. *Revista da SBCTA*, R. J., 1998.

- SANTOS, Z. L., FURTADO, S. M. B. e FILGUEIRA, P. R. Determinação físico-química de componentes da acerola comercializada na cidade de Natal/RN. *Revista SBCTA*, R J, 1998.
- SARAVACOS, G.D. Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. *Journal of Food Science*. v.35, p. 122-125, 1970.
- SCOTT, K., HUGHES, R. *Industrial Membrane Separation Technology*. Chapman & Hall, 1996. Cap: Mass transport and the design of membrane systems, p. 93.
- SHEU, M. J., WILEY, R. C. Preconcentration of apple juice reverse osmosis. *Journal of Food Science*, v. 48, p.422-428, 1983
- SILVA, FERNANDO T. *Concentração de suco de laranja por osmose inversa*. Tese de mestrado, FEA/UNICAMP, 1995.
- SNIR, R., WICKER, L., KOEHLER, P. E., SIMS, K. A. membrane fouling and molecular weight cutoff effects on the partitioning of pectinesterase. *J. Agric. Food Chem*, 44, p. 2091-2095, 1996.
- STAROV, VICTOR M. A model and mathematical representation for membrane concentration and purification of macromolecular solutions containing low molecular weight contaminants. *Journal of Membrane Science*, 70, p. 241-251, 1993.
- SULAIMAN, M. Z., SULAIMAN, N. M., YIH, L. S. Limiting permeate flux in the clarification of untreated starfruit juice by membrane ultrafiltration. *Chemical Eng. Journal*, v. 69, p. 145-148, 1998.
- TANSEL, B., BAO, W. Y., TANSEL, I. N. Characterization of fouling kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model. *Desalination*, 129, p. 7 – 14, 2000.
- TARLETON, E. S., WAKEMAN, R. J. Understanding flux decline in crossflow microfiltration. Part I- Effects of Particle and Pore Size. *Trans IChemE*, 71, Part A, July 1993
- THOMAS, R. L., GADDIS, J. L., WESTFALL, T. C., ELLIS, N. D. Optimization of apple juice production by single pass metallic membrane ultrafiltration. *Journal of Food Science*, vol. 52, nº5, p.1263-1266, 1987.

- TODISCO, S., PENÃ, L., DRIOLI, E., TALLARICO, P. Analysis of the fouling mechanism in microfiltration of orange juice. *Journal Food Processing and Preservation*, 20, p. 453-466, 1996.
- TODISCO, S., TALLARICO, P., DRIOLI, E. Modelling and analysis of ultrafiltration effects on the quality of freshly squeezed orange juice. *Italian Food & Beverage Technology*, XII, 3-8, May, 1998.
- VAIJA, P., RANDON, J., A., COT, L. Prediction of flux through an ultrafiltration membrane using fuzzy mathematics. *Journal of Membrane Science*, 83, p. 173-179, 1993.
- VAILLANT, F., MILLAN, A., DORNIER, M., DECLOUX, M., REYNES, M. Strategy for economical optimization of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. *Journal of Food Engineering*, 48, p. 83-90, 2001.
- VAILLANT, F., MILLAN, A., DORNIER, M., DECLOUX, M., REYNES, M. Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction. *Journal of Food Engineering*, 42, p. 215-224, 1999.
- VATAI, G., TEKIE, M. N. Ultrafiltration of pectin solution in hollow – fibre modules. *Lebensm. Wiss u. Technol.*, v. 24, p. 566 – 568, 1991.
- VEYRE, R., Utilisation des membranes minérales Carbosep en industrie agro-alimentaire. *Le Lait*, 64, p. 261-275, 1984.
- VISENTAINER, JESUÍ VERGÍLIO, VIEIRA, O. A., MATSUSHITA M., SOUZA, NILSON E. Caracterização físico-química da acerola malpighia glabra l. produzida na região de Maringá, estado do Paraná, Brasil. *Archivos Latino Americanos de Nutricion*, vol.47, nº1, 1997.
- VON MEIEN, O. F., NÓBREGA, R. Ultrafiltration model for partial solute rejection in the limiting flux region. *Journal of Membrane Science*, 95, p. 277-287, 1994.
- WATANABE, A., KIMURA, S., OHTA, Y., RANDALL, J. M., KIMURA, S. Nature of the deposit on reverse osmosis membranes during concentration of pectin/cellulose solutions. *Journal of Food Science*, 44, p. 1505-1509, 1979.
- WEISNER, M. R., CLAVE, M. M. MALLEVIALLE, M. M. Membrane filtration of coagulated suspensions. *Journal of environmental engineering*, 115, p. 20-40, 1989.

- WILSON, E. L., BURNS, DONALD J. W. Kiwifruit juice processing using heat treatment techniques and ultrafiltration. *Journal of Food Science* , v. 48, p. 1101-1105, 1983.
- WINZELER, H.B., BELFORT, G. Enhance performance for pressure-driven membrane processes: the argument for fluid instabilities. *Journal of Membrane Science*, 80, p. 35-47, 1993.
- YEN, GOW-CHIN, LIN, HSING-TANG Effects of high pressure and heat treatment on pectic substances and related characteristics in guava juice. *Journal of Food Scienc*, 63, p. 684-687, 1998.
- YU, ZER RAN, CHIANG, B. H., HWANG, L. S. Passion Fruit Juice Concentration by Ultrafiltration and Evaporation. *Journal of Food Science*, vol 51, nº 6, p. 1501-1505, 1986.
- YU, ZER RAN, CHIANG, B. H., HWANG, L. S. Retention of passion fruit juice compounds by ultrafiltration. *Journal of Food Science*, vol 51, nº 3, p. 841-844, 1986.
- ZANIN, G. M., MORAES, F. F.de *Tecnologia de imobilização de células e enzimas aplicada à produção de álcool de biomassas – Relatório de Pesquisa nº 2/UEM, junho/87*, p. 315 – 321, 1987
- ZYDNEY, A. L. Stagnant film model for concentration polarization in membrane systems. *Journal of Membrane Science*, 130, p. 275-281, 1997.

ANEXOS

ANEXO A.1 - Formação de torta

Partindos-se da Equação (3. 19)

$$-\frac{1}{J^2} \frac{dJ}{dt} = G(J - j_s)$$

Que é uma equação diferencial com variáveis separadas:

Para integrar a Equação (3. 19), a razão $\frac{1}{J^2(J - j_s)}$ pode ser escrita como

$$\frac{1}{J^2(J - j_s)} dJ = -G dt$$

$$\frac{1}{J^2(J - j_s)} = \frac{AJ + C}{J^2} + \frac{B}{(J - j_s)}$$

as constants A, B e C podem ser obtidas escrevendo

$$(AJ + C)(J - j_s) + BJ^2 = 1$$

$$AJ^2 - Aj_s J + CJ - Cj_s + BJ^2 = 1$$

$(A + B)J^2 + (-Aj_s + C)J - Cj_s = 1$ a qual leva as três seguintes equações lineares

$$\begin{cases} A + B = 0 \\ -Cj_s = 1 \\ -Aj_s + C = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} B = 1/j_s^2 \\ C = -1/j_s \\ A = -1/j_s^2 \end{cases}$$

substituindo estes valores e integrando de J_0 a J e de 0 a t

$$\int_{j_0}^J \frac{-\frac{1}{j_s^2} J - \frac{1}{j_s}}{J^2} dJ + \int_{j_0}^J \frac{\frac{1}{j_s^2}}{(J-j_s)} dJ = -G \int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{j_s^2} \int_{j_0}^J \frac{J}{J^2} dJ - \frac{1}{j_s} \int_{j_0}^J \frac{1}{J^2} dJ + \frac{1}{j_s^2} \int_{j_0}^J \frac{1}{(J-j_s)} dJ = -G t$$

$$-\frac{1}{j_s^2} \ln\left(\frac{J}{J_0}\right) - \frac{1}{j_s} \left(\frac{J^{-2+1}}{-2+1}\right) \Big|_{j_0}^J + \frac{1}{j_s^2} \ln\left(\frac{J-j_s}{J_0-j_s}\right) = -G t$$

$$\frac{1}{j_s^2} \left[\ln \frac{J_0}{J} + \ln \frac{J-j_s}{J_0-j_s} \right] + \frac{1}{j_s} \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) = -G t$$

a solução é

$$\frac{1}{j_s^2} \left[\ln\left(\frac{J_0}{J} \cdot \frac{J-j_s}{J_0-j_s}\right) \right] + \frac{1}{j_s} \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) = -G t$$

$$G t = \frac{1}{j_s^2} \left[\ln\left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0-j_s}{J-j_s}\right) \right] - \frac{1}{j_s} \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right)$$

$$G t = \frac{1}{j_s^2} \left[\ln\left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0-j_s}{J-j_s}\right) - j_s \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$$

ANEXO A.2 - Lei da filtração para o bloqueio intermediário

Partindo-se da Equação (3. 22)

$$-\frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} = \sigma J - B'$$

é uma equação diferencial com variáveis separadas

$$\frac{1}{J(B' - \sigma J)} dJ = dt$$

Para integrar a Equação (3. 22), a razão $\frac{1}{J(B' - \sigma J)}$ pode ser escrita como

$$\frac{1}{J(B' - \sigma J)} = \frac{\alpha}{J} + \frac{\beta}{(B' - \sigma J)}$$

As constantes α e β podem ser obtidas escrevendo

$$\alpha(B' - \sigma J) + \beta J = 1$$

$$\alpha B' - \alpha \sigma J + \beta J = 1$$

$\alpha B' + (-\alpha \sigma + \beta)J = 1$ o que permite chegar as duas seguintes equações

$$\begin{cases} \alpha B' = 1 \\ -\alpha \sigma + \beta = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha = 1/B' \\ \beta = \sigma/B' \end{cases}$$

Substituindo estes valores e integrando de J_0 a J e de 0 a t

$$\int_{J_0}^J \frac{1}{B'} \frac{dJ}{J} + \int_{J_0}^J \frac{\frac{\sigma}{B'}}{(B' - \sigma J)} dJ = \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{B'} \ln \frac{J}{J_0} - \frac{1}{B'} \int_{J_0}^J \frac{1}{\left(J - \frac{B'}{\sigma}\right)} dJ = t$$

$$\ln \frac{J}{J_0} - \ln \frac{J - B'/\sigma}{J_0 - B'/\sigma} = B' t$$

mas $\frac{B'}{\sigma} = j_i$ (porque $\frac{B'}{\sigma} [=] \frac{s^{-1}}{m^{-1}} = m s^{-1}$ $j_i [=] m s^{-1}$)

$$\ln\left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - j_i}{J - j_i}\right) = \frac{B'}{\sigma} \sigma t$$

a solução da Equação (3.22) é

$$\sigma t = \frac{1}{j_i} \ln\left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - j_i}{J - j_i}\right) \text{ ou}$$

$$\sigma t = \frac{1}{j_i} \ln\left(\frac{J_0 - j_i}{J_0} \cdot \frac{J}{J - j_i}\right)$$

ANEXO A. 3.-Lei do bloqueio de poros

Partindo-se da Equação (3. 7)

$$-\frac{1}{A^2 J^3} \frac{dJ}{dt} = k_i \left(\frac{1}{AJ} \right)^{n_i}$$

Substituindo-se n_i por 3/2 e simplificando, chega-se a

$$\frac{dJ}{dt} = -k'_s A^{0.5} J^{3/2}$$

Integrando de J_0 a J e de 0 a t , obtêm-se a Equação (3. 24)

$$\frac{1}{J^{0.5}} = \frac{1}{J_0^{0.5}} + (K'_s/2)A^{0.5}t$$

ANEXO B

Tabela B.1 Valores do índice de resistência ϕ , calculados considerando que as propriedades das membranas não mudam durante a ultrafiltração ($R_m = 1/\text{Permeabilidade Tabela 4. 17}$).

Fibra oca - abacaxi			
Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Concentração (%)	ϕ (m ² h/kg)
20	1,1859	2	0,01661
30	1,1859	2	0,015559
40	1,1859	2	0,015506
50	1,1859	2	0,0138911
30	0,5992	2	0,023707
30	0,7864	2	0,0212008
30	0,9404	2	0,0196435
30	1,1859	6	0,017606
30	1,1859	8	0,017626
Fibra oca – Acerola			
Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Concentração (%)	ϕ (m ² h/kg)
20	1,1859	2	0,01579
30	1,1859	2	0,011871
40	1,1859	2	0,011845
50	1,1859	2	0,010028
30	0,5992	3	0,04087
30	0,7864	3	0,033106
30	0,9404	3	0,030725
30	1,1859	3	0,025122
30	1,1859	6	0,031278
30	1,1859	9	0,03775

Cont. Tabela B. 1

Tubular-- Abacaxi			
Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Concentração (%)	ϕ (m ² h/kg)
20	4,17	2	0,017236
30	4,17	2	0,011064
40	4,17	2	0,007756
50	4,17	2	0,005349
30	2,07	2	0,033938
30	2,76	2	0,02271
30	3,36	2	0,015585
30	4,17	5	0,01087
30	4,17	9	0,01069
Tubular - abacaxi			
Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Concentração (%)	ϕ (m ² h/kg)
20	4,17	2	0,02525
30	4,17	2	0,01686
40	4,17	2	0,01127
50	4,17	2	0,009559
30	2,07	2	0,020705
30	2,76	2	0,023845
30	3,36	2	0,016405
30	4,17	5	0,017096
30	4,17	9	0,021338

Tabela B.2 Valores do índice de resistência ϕ , calculados considerando que as propriedades das membranas mudam durante a ultrafiltração (R'_m determinado com pares $J_v, X \Delta P$).

Fibra oca – Abacaxi - $R'_m = 0,0008932 \text{ m}^2 \text{ h bar/kg}$			
Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Concentração (%)	ϕ (m ² h/kg)
20	1,1859	2	0,01951
30	1,1859	2	0,01678
40	1,1859	2	0,01616
50	1,1859	2	0,01388
30	0,5992	2	0,025199
30	0,7864	2	0,02269
30	0,9404	2	0,021106
30	1,1859	6	0,019098
30	1,1859	8	0,01912
Fibra oca – Acerola - $R'_m = 0,002551 \text{ m}^2 \text{ h bar/kg}$			
Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Concentração (%)	ϕ (m ² h/kg)
20	1,1859	2	0,01732
30	1,1859	2	0,01166
40	1,1859	2	0,01057
50	1,1859	2	0,00796
30	0,5992	3	0,0403
30	0,7864	3	0,0325
30	0,9404	3	0,03014
30	1,1859	3	0,02454
30	1,1859	6	0,03069
30	1,1859	9	0,03717

Cont. Tabela B. 2

Tubular - Abacaxi			
$R'_m = 0,00749 \text{ m}^2 \text{ h bar/kg}$			
Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Concentração (%)	ϕ (m ² h/kg)
20	4,17	2	0,01608
30	4,17	2	0,01198
40	4,17	2	0,00788
50	4,17	2	0,003779
30	2,07	2	0,03336
30	2,76	2	0,02168
30	3,36	2	0,01523
Tubular – Acerola			
$R'_m = 0,030362 \text{ m}^2 \text{ h bar/kg}$			
Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Concentração (%)	ϕ (m ² h/kg)
20	4,17	2	0,018577
30	4,17	2	0,013077
40	4,17	2	0,007577
50	4,17	2	0,002077
30	2,07	2	0,02437
30	2,76	2	0,01494
30	3,36	2	0,01129