

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ESTUDO DA CLARIFICAÇÃO DO SUCO DE LARANJA POR  
Parecer ULTRAFILTRAÇÃO**

*Este exemplar corresponde a redação  
final da tese defendida por Izabel  
Cristina Freitas e aprovada pela co-  
missão julgadora em*

**IZABEL CRISTINA FREITAS  
Engenheira de Alimentos**

*29.11.95*



**Prof. Dr. CARLOS ALBERTO GASPARETTO  
Orientador**

Dissertação Apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade  
Estadual de Campinas para a obtenção do Título de MESTRE em Engenharia de  
Alimentos

Campinas/SP  
Novembro/95

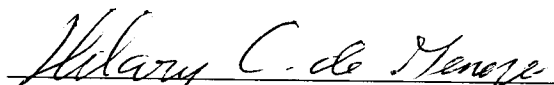


**Banca Examinadora**



---

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto  
(orientador)



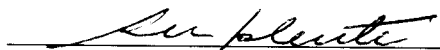
---

Profa. Dra. Hilary Castle de Menezes  
(membro)



---

Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig  
(membro)



---

Prof. Dr. Edson Bittencourt

Campinas/SP, 29 de novembro de 1995

À Deus,

Aos meus pais, Divino e Isabel, pelo amor e dedicação.

Aos meus irmãos: Simara, Carmem, Elaine e Marcos, pelo apoio e união.

À minha avó, Maria, pela compreensão e carinho.

Ao Claudio pelo companherismo, otimismo e amor.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto pelo seu bom humor, amizade e orientação na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig e Profa. Mirna Lúcia Gigante, por permitir o uso do equipamento de ultrafiltração e também por apresentarem sugestões para o bom desempenho deste trabalho.

À Profa. Leila Peres (FEQ-UNICAMP) pelo auxílio na operação do equipamento piloto, pela sua amizade e também pelas sugestões apresentadas na realização deste trabalho.

Ao Prof. Morris William Montgomery (FEA-UNICAMP), ao Prof. Luís Antonio Viotto (FEA-UNICAMP) e aos Engenheiros de Alimentos: Márcio (Koch Membranes Separations) e Vanda Cosequi (Citrovita) pelo fornecimento de informações e bibliografias que foram utilizadas nesse trabalho.

Ao Prof. Mário Eduardo C. Mata pelo respeito, amizade, estímulo e força concedidos no desenvolvimento do meu exame de qualificação e desta dissertação.

Às técnicas Claudia e Beth da Planta Piloto de Laticínios e à Izabel de Fátima do Centro de Computação pelo apoio e colaboração prestados no decorrer dos experimentos e digitação deste trabalho.

Aos meus amigos de pós-graduação que me incentivaram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho, me proporcionando alegrias.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas Técnicas (CNPq) pelo apoio financeiro recebido.

## SUMÁRIO

Lista de Tabelas.....	iii
Lista de Figuras .....	iv
Nomenclatura .....	v
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
<b>CAPÍTULO 1: Introdução .....</b>	<b>01</b>
<b>CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>04</b>
2.1 - Suco de Laranja.....	04
2.2 - Separação por Membrana .....	08
2.2.1- Definição dos Processos de Filtração.....	08
2.2.2 - Classificação e Aplicação dos Processos de Membranas.....	11
2.3 - Membranas.....	16
2.4 - Fenômenos que Limitam o Fluxo de Permeado.....	18
2.5 - Parâmetros de Operação de Ultrafiltração.....	20
2.6 - Modelos Matemáticos.....	22
2.6.1- Modelo de Hagen-Poiseuille.....	22
2.6.2 - Modelo do Filme .....	23
2.6.2.1- Avaliação do Coeficiente de Transferência de Massa.....	26
2.6.3- Modelo da Resistência.....	27
2.6.4 - Modelo da Pressão Osmótica.....	29
<b>CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos .....</b>	<b>30</b>
3.1 - Matéria-Prima.....	30
3.2 - Equipamento de Ultrafiltração .....	30
3.3 - Metodologia .....	33
3.3.1 - Experimentos de Ultrafiltração de Suco de Laranja.....	33
3.3.2 - Influência da Temperatura e da $\Delta P_t$ no fluxo de Permeado .....	33
3.3.3 - Estudo do Modelo da Resistência .....	34
3.3.4 - Efeito da Concentração de Alimentação.....	37

3.3.5 Análises Físico-químicas.....	38
3.3.6 - Limpeza da Membrana .....	39
3.4 - Visitas à Instalações Industriais de UF para Suco de Laranja .....	39
<b>CAPÍTULO 4: Resultados e Discussões .....</b>	<b>46</b>
4.1 - Efeito da Pressão Transmembrana sobre o Fluxo de Permeado.....	48
4.2 - Estudo do Modelo da Resistência na Ultrafiltração de Suco de Laranja .....	51
4.3 - Efeito da Concentração de Alimentação .....	55
4.4 - Efeito da Temperatura no Fluxo de Permeado .....	57
<b>CAPÍTULO 5: Conclusões e Sugestões.....</b>	<b>59</b>
<b>CAPÍTULO 6: Referências Bibliográficas.....</b>	<b>61</b>
APÊNDICES .....	67
APÊNDICE A.....	68
APÊNDICE B .....	70

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Produção e utilização de suco de laranja no estado de São Paulo .....	04
TABELA 2.2 - Área de membrana instalada nas indústrias cítricas .....	07
TABELA 2.3 - Fatores que diferem separação por membrana da separação convencional .....	10
TABELA 2.4 - Características dos processos de membranas .....	11
TABELA 3.1 - Características físico-químicas do suco de laranja .....	30
(experimentos)	
TABELA 3.2 - Características físico-químicas do suco de laranja a ser ultrafiltrado	44
(processo industrial)	
TABELA 4.1 - Dados de ultrafiltração de suco de laranja .....	47
(recirculação do permeado e retentado)	
TABELA 4.2 - Dados de UF obtidos dos experimentos com água deionizada .....	47
TABELA 4.3 - Valores das constantes do modelo da resistência .....	53
TABELA A.1 - Dados obtidos no experimento de concentração .....	68
TABELA A.2 - Efeito da $\Delta P_T$ sobre o fator de concentração de alimentação .....	68
TABELA B.1 - Caracterização da matéria-prima .....	69
TABELA B.2 - Dados de $Q_p$ em função do tempo .....	70
TABELA B.3 - Dados de $Q_p$ e viscosidade aparente em função do tempo .....	72
TABELA B.4 - Dados de vazão de permeado obtido em escala industrial .....	73

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Fluxograma do processamento de suco de laranja.....	06
FIGURA 2.2 - Comparação entre filtração estática e dinâmica .....	08
FIGURA 2.3 - Intervalo de separação baseado no tamanho das partículas .....	09
FIGURA 2.4 - Processo de separação por fluxo cruzado.....	10
FIGURA 2.5 - Aplicação industrial para os três principais processos de separação ..	13
FIGURA 2.6 - Configuração de alguns módulos de ultrafiltração utilizados a nível industrial .....	18
FIGURA 2.7 - Camada de polarização.....	19
FIGURA 2.8 - Esquema do fluxo de permeado em função da pressão transmembrana aplicada.....	23
FIGURA 2.9 - Esquema de camada de polarização durante a UF de macromoléculas.....	24
FIGURA 3.1 - Esquema de montagem da unidade de ultrafiltração tubular usado na obtenção de dados experimentais de suco de laranja .....	31
FIGURA 3.2 - Fluxograma de desenvolvimento experimental (influência da pressão).....	35
FIGURA 3.3 - $J_p$ em função de $\Delta P$ utilizando a água deionizada.....	36
FIGURA 3.4 - Fluxo de permeado de suco em função de $\Delta P$ .....	37
FIGURA 3.5 - Equipamentos de ultrafiltração usados no processamento cítrico .....	41
FIGURA 3.6 - Esquemática da tecnologia combinada .....	41
(separação por membrana e adsorção polimérica)	
FIGURA 3.7 - Membrana de UF fibra oca com 0,45" de diâmetro interno .....	42
e cartucho com 5" de diâmetro interno (aumento 50 x)	
FIGURA 3.8 - Método de processamento usado em algumas indústrias cítricas brasileiras.....	43
FIGURA 4.1 - Efeito de $\Delta P$ no fluxo de permeado a diferentes temperaturas.....	48
FIGURA 4.2 - Efeito de $\Delta P$ no fluxo de água deionizada a diferentes temperaturas.	49





## NOMENCLATURA

Bm	-	permeabilidade da membrana (relacionada a porosidade da membrana)
C	-	concentração de soluto ( % peso )
D	-	coeficiente de difusão ( $m^2 s$ )
dh	-	diâmetro hidráulico (m)
Js	-	velocidade de permeação do soluto através da membrana (m/s)
Jp	-	fluxo de permeado ( $Kg/m^2 s$ )
K	-	coeficiente de transferência de massa (m/s)
L	-	comprimento (m)
MF	-	microfiltração
OR	-	osmose reversa
P	-	pressão (bar)
PMC		peso molecular de corte
Qp	-	vazão de permeado ( $m^3/h$ )
r	-	raio dos poros da membrana (m)
Re	-	número de Reynolds
Rf	-	resistência devido à camada de polarização [ (bar s $m^2$ )/Kg ]
Rm	-	resistência intrínseca da membrana [ (bar s $m^2$ )/Kg ]
S	-	superfície total da membrana ( $m^2$ )
Sc	-	número de Schimidt
Sh	-	número de Sherwood
V	-	velocidade média do fluido (m/s)

## SUBSCRITOS

b: alimentação ou entrada no módulo de ultrafiltração

g: referente a camada de gel

m: referente a membrana

p: produto

## LETRAS GREGAS

$\delta$	-	espessura da camada limite
$\Delta P$	-	pressão transmembrana (bar)
$\Delta \pi$	-	diferença de pressão osmótica através da membrana (bar)
$\Delta X$	-	comprimento do canal (espessura da membrana) (m)
$\varepsilon$	-	porosidade superficial da membrana
$\rho$	-	massa específica do fluido ( $\text{Kg/m}^3$ )
$\mu$	-	viscosidade dinâmica do fluido (cp)
$\nu$	-	viscosidade cinemática do fluido ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

**FREITAS, IZABEL CRISTINA** Estudo da clarificação do suco de laranja por ultrafiltração. Campinas: Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1995. 73 p. (Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos)

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma extensa revisão bibliográfica sobre o tema ultrafiltração. O emprego dessa técnica está em ascensão nas indústrias cítricas, com a finalidade de reaproveitamento de subprodutos e clarificação de seus sucos. Foram feitas visitas às indústrias que utilizam essa técnica de processamento de sucos cítricos, onde obtiveram-se dados como: caracterização da matéria-prima ( viscosidade, grau brix, teor de polpa e de óleo) e parâmetros de operação do sistema ( vazão de alimentação, temperatura, pressão transmembrana e o tempo). Nessas indústrias, a ultrafiltração é empregada como um pré-tratamento do suco, que posteriormente é passado por colunas de resinas, que têm por função retirar seus constituintes indesejáveis, como a naringina, limoneno, hesperidina e polifenóis, que reduzem a qualidade do produto final. Na ultrafiltração foi usado o modelo convencional da resistência, o qual assume superfície de permeação da membrana homogênea, para predizer o valor de fluxo de permeado de suco de laranja. Para isto foram realizados experimentos em um módulo piloto, tubular com membrana mineral CARBOSEP M 8 (50.000 dalons). O suco usado nos experimentos foi previamente caracterizado quanto às seguintes propriedades: pH, viscosidade, densidade, teor de sólidos solúveis e teor de polpa. Nos experimentos à temperatura de 50 °C foi constatado que o fluxo de permeado aumentou com o aumento da pressão, estabilizando após um valor crítico de pressão transmembrana. O fluxo máximo ocorreu na pressão transmembrana de 3,7 bar. Acima de 3,7 bar deve estar ocorrendo a compactação da camada de polarização formada na superfície interna da membrana, alterando suas características hidrodinâmicas. Valores maiores de fluxo de permeado foram obtidos à temperaturas maiores, no entanto, a aplicação de altas temperaturas implica em perda de qualidade do produto final e aumento no custo de energia. O fluxo decresceu linearmente com o logaritmo do fator de concentração da corrente de alimentação. Foi determinado o valor da resistência hidráulica da membrana a 50 °C, com o uso de água deionizada.

---

**palavras-chave:** ultrafiltração; clarificação; suco de laranja; propriedades físicas; mecanismo de polarização; tecnologia combinada de separação por membrana e adsorção polimérica

**FREITAS, IZABEL CRISTINA** Study of the clarification of orange juice by ultrafiltration. Campinas: Food Engineering Department, Faculty of Food Engineering, 1995. 73 p. (Master Thesis in Food Engineering).

### **ABSTRACT**

This work includes an extensive bibliography on ultrafiltration. This technique is being increasingly applied in the citrus industry for the recovery of by-products and for juice clarification. Most of the practical data were obtained directly from industries including physical characteristics (viscosity, °Brix, pulp and oil content), process parameters (feed rate, temperature, transmembrane pressure and time). All the industries visited use ultrafiltration as a pre-treatment for the ion exchange columns which retain naringin, limonene, hesperidin and polyphenols. The conventional resistance model was used to predict permeate flow rate. Experiments were carried out with a pilot system with a tubular mineral membrane CARBOSEP M 8 (50.000 daltons). The juice used in the experiments was characterized for: pH, viscosity, density, soluble solids and pulp content. The experiments at 50 °C showed an increase in permeate flow rate up to 3.7 bar. Above this pressure a polarization layer must have developed therefore modifying the membrane performance. At higher temperatures the permeate increased but this is not of practical interest since the product quality dropped and total costs increased because of thermal energy consumption. Permeate flow rate showed a linear decrease with the logarithm of feed concentration. The hydraulic resistance of the membrane was measured at 50 °C with deionized water.

---

Key-words: ultrafiltration; clarification; orange juice; physical properties; mechanisms of polarization; technologies of membrane separation and polymeric adsorption.

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As indústrias de suco de frutas tiveram um desenvolvimento considerável a partir dos anos 70, quando obtiveram suco estável empregando-se novas tecnologias na clarificação do mesmo (BLANCK, 1986). A popularidade desse produto tem direcionado desenvolvimento de técnicas para se obter um suco de fruta concentrado, livre de sólidos suspensos com características semelhantes ao suco fresco.

Dentre as técnicas desenvolvidas citam-se os processos de refinamento (processo químico); centrifugação e filtração (processos físicos) e/ou hidrólise enzimática (processos bioquímicos) (KIRK, 1983). Esses processos visam a separação de colóides e sólidos suspensos, e são realizados para clarificar o produto final ou facilitar etapas subseqüentes do processamento, por exemplo, etapa de concentração (HERNANDEZ, 1992).

A etapa de clarificação pode ser realizada pelo processo de filtração com membrana, sendo que os três tipos principais são: ultrafiltração (UF), microfiltração (MF) e osmose reversa (OR) ou hiperfiltração (HF) (BEREZOVSKY, 1985) e, que também são os de maior interesse para o processamento de alimentos líquidos, incluindo-se aí, os suco de frutas e bebidas fermentadas (BUI, 1988).

Dentre os processos citados, a ultrafiltração foi introduzida com sucesso na clarificação e refinamento de suco. Esta tecnologia apresenta um custo efetivo menor quando comparado com o processo de clarificação tradicional, pois entre outros fatores, reduz o consumo de agentes clarificantes e agiliza o tempo de processo (BLANCK, 1986).

Na ultrafiltração a solução pressurizada flui sobre uma membrana porosa seletiva, permeável ao solvente e solutos de pesos moleculares relativamente baixos, mas impermeável à moléculas grandes. Permite o processamento simultâneo de fracionamento, concentração e purificação de soluções com diferentes componentes (DZIEZAK, 1990).

Atualmente, a maior aplicação da ultrafiltração na indústria de alimento é no processamento de derivados de leite. Já na indústria de suco de fruta, destaca-se o

processamento de suco de maçã, onde ela contribui para melhorar a cor, estabilidade e o aroma do produto final.

Na indústria cítrica é crescente o emprego de ultrafiltração para a clarificação do suco fresco ou reconstituído, que será submetido ao processo de adsorção, onde tem-se a eliminação de seus componentes, que conferem gosto amargo no produto final (processo "debittering").

No processo "debittering" a porcentagem de sólidos suspensos pode ser controlado através de "finisher", centrífugas e pré-filtros que antecedem o módulo de ultrafiltração. O permeado passa através da coluna de adsorção, onde são retidos o limoneno e naringina, os quais deixam um sabor amargo no suco. O retentado segue para um tanque pulmão, onde posteriormente é misturado com o suco clarificado livre dos compostos indesejáveis. Antes de ser concentrado, o suco é submetido à um tratamento enzimático, que visa reduzir o tamanho das moléculas de pectina, evitando assim um aumento da viscosidade do suco, quando este é submetido à altas temperaturas.

Além disso, existem estudos sobre outros processamentos por membrana como: concentração de suco de laranja pelo uso de ultrafiltração e osmose reversa; controle de polifenóis, espiridina e acidez do suco, por ultrafiltração, adsorção e/ou troca iônica (coluna de resina) (KENNETH, 1991) e obtenção do "mel de laranja", a partir do permeado do suco (ultrafiltração), que posteriormente é concentrado até aproximadamente 70 °Brix, em evaporadores.

Na literatura, o número de informações sobre o comportamento de soluções contendo polissacarídeos (amido e pectina), que são processados por tecnologia de membranas é bastante reduzido, constituindo-se em um vasto campo a ser pesquisado. Em particular, na clarificação de suco de laranja as instalações são enormes e a modelagem do processo não é satisfatória para análises que levem à tecnologias de ampliação de escala, na otimização e controle.

Os objetivos do presente trabalho foram: a compreensão da técnica de ultrafiltração e o estudo dos efeitos da concentração de alimentação, pressão

transmembrana e temperatura no comportamento do suco de laranja submetido a este processo.

Neste trabalho foi usada a teoria da concentração polarizada, encontrada na literatura, para descrever a operação de clarificação de suco de laranja por ultrafiltração em módulo tubular de membrana mineral. O modelo da resistência foi adotado para a verificação da adequação dessa teoria em relação aos dados experimentais coletados.

As principais características do suco que afetam os parâmetros desse modelo são: faixa de pH, concentração de sólidos solúveis, teor e dimensões dos sólidos suspensos, presença de pectina e de óleos, que levam à formação de camadas de gel sobre as membranas.



## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Suco de Laranja

Atualmente, o Brasil detém aproximadamente 50 % das laranjas processadas no mundo, os Estados Unidos têm 30 %. Segundo dados do IEA, em São Paulo processa-se cerca de 80 % da produção de laranjas onde mais de 90% dos produtos de sua industrialização são exportados, colocando a indústria cítrica numa posição de destaque na economia do país.

No estado de São Paulo, a produção de laranja destina-se principalmente ao processamento de suco concentrado, como pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Produção e utilização de laranja, no estado de São Paulo.

Ano	Fruta Fresca		Fruta Processada		Total
	caixa	%	caixa	%	
1979/80	31000	20,0	124000	80,0	155000
1980/81	32000	18,8	138000	81,2	170000
1981/82	25000	13,9	155000	86,1	180000
1982/83	34000	17,4	161000	82,6	195000
1983/84	35000	17,5	165000	82,5	200000
1984/85	20000	9,7	185000	90,3	205000
1985/86	19000	7,9	220000	92,1	239000
1986/87	50000	22,7	170000	77,3	220000
1987/88	40000	18,2	180000	81,8	220000
1988/89	35000	16,7	175000	83,3	210000
1989/90	44000	14,9	252000	85,1	296000
1990/91	51000	20,0	204000	80,0	255000
1991/92	30000	12,2	215000	87,8	245000
1992/93*	50000	17,9	230000	82,1	280000

Fonte: Instituto de Economia Agrícola (IEA).

\* Estimativa preliminar

O suco de laranja pode ser definido como o suco não fermentado obtido de laranjas maduras da espécie *Citrus sinenses*. É uma suspensão de partículas sólidas e glóbulos de óleo em uma solução líquida complexa - soro, contendo açúcares, ácidos, sais, vitaminas, essências, pigmentos e substâncias pécticas (CHEN et alii, 1992).

As substâncias solúveis são formadas principalmente por açúcares (glicose, frutose, sacarose) e ácidos (ascórbico, cítrico), sendo que a relação de porcentagem de sólidos solúveis ( $^{\circ}$ Brix) pela porcentagem de acidez indica o grau de maturidade das frutas a serem processadas. A pectina contida nas paredes das células aumenta a viscosidade do suco cítrico, causando problemas de clarificação e concentração do mesmo (KÖSEÓGLU, 1990).

No Brasil, o suco de laranja concentrado é obtido através da tecnologia tradicional, esquematizado na Figura 2.1, onde sua concentração é feita por evaporadores.

Na etapa de extração, as laranjas são separadas em três partes: suco, óleo e bagaço. O suco passa por "finisher" a fim de reduzir a sua quantidade de polpa, a qual é responsável pelo aumento da viscosidade do suco durante a concentração nos evaporadores. O "finisher" pode diminuir o teor de polpa em até 12 %.

Em seguida, o suco é centrifugado, onde é possível reduzir ainda mais o teor de polpa, para ordem de 3 a 5 %. Nessa etapa pode-se, ainda, eliminar sementes quebradas e outros materiais estranhos, diminuindo os defeitos no produto acabado.

Para promover a estabilidade do suco, seja do ponto de vista microbiológico como enzimático, antes da concentração o suco é submetido a um tratamento térmico de 91 a 93  $^{\circ}$ C por 30 a 40 minutos.

Posteriormente, o suco é concentrado em evaporadores a vácuo de múltiplos efeitos e estágios, do tipo filme descendente. Essa etapa envolve transformação de fase, a água passa do estado líquido para gasoso, ocorrendo assim a concentração do suco. As vantagens dessa tecnologia são a obtenção de altas concentrações e versatilidade para concentrar diferentes produtos. Como desvantagens, apresenta a perda de voláteis, floculação e precipitação de compostos e caramelização.

Depois de concentrado o suco passa pelo "flash cooler", o qual reduz sua temperatura para 26  $^{\circ}$  C e então é feita a homogeneização e blendagem do mesmo, onde ele recebe os compostos voláteis perdidos na etapa anterior, devido à aplicação de altas temperaturas.

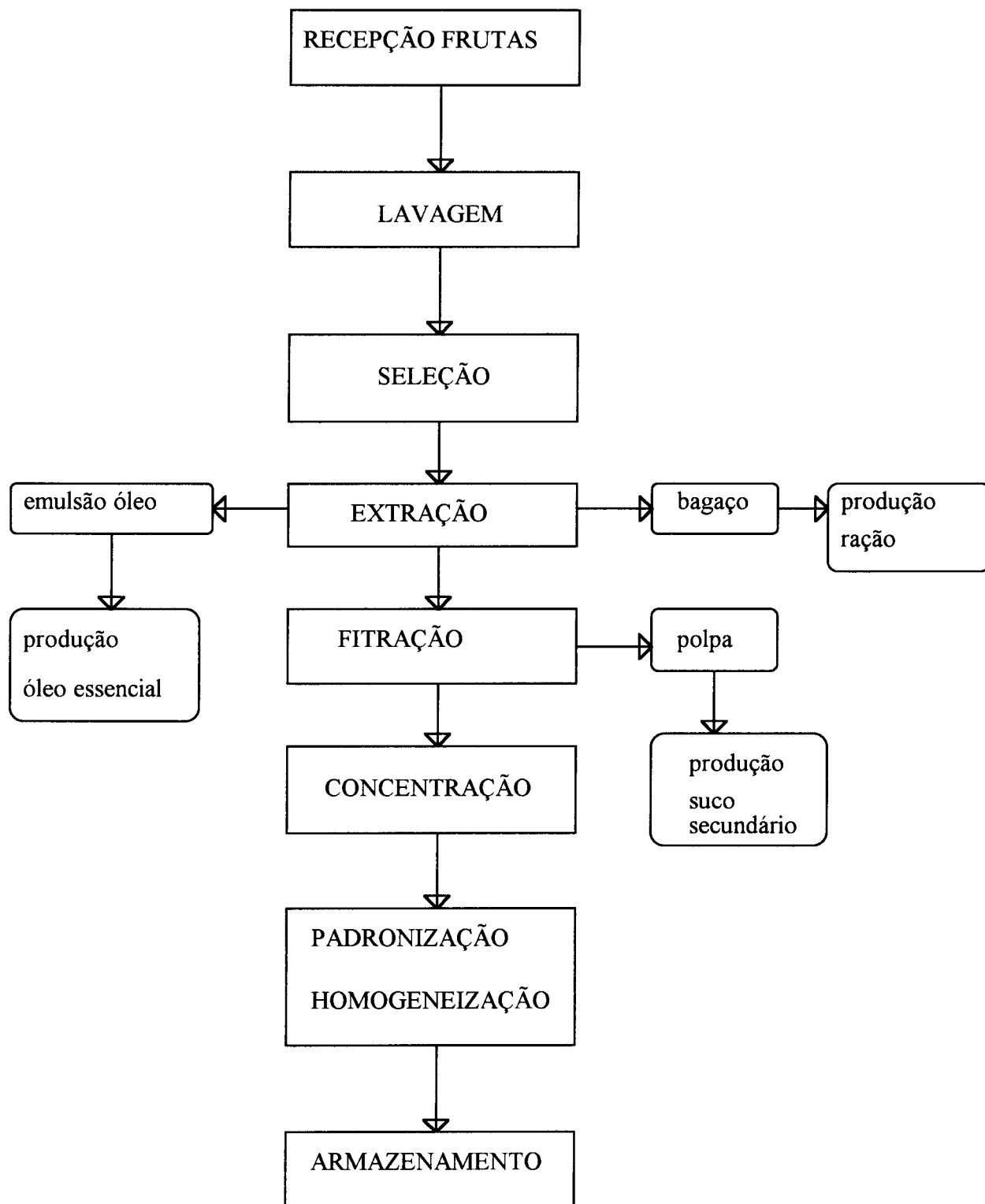


Figura 2.1 Fluxograma do processamento de suco de laranja

O suco blendado é resfriado em trocadores a placas e embalado em tambores metálicos, que são armazenados em câmaras frigoríficas (-18 °C).

A polpa e o bagaço ("core wash") que saem das etapas de filtração ("finisher" e centrífuga) e extração, respectivamente, são submetidos a lavagem com água em contra-corrente, obtendo-se assim o suco secundário. Nesse suco, existe grande quantidade de naringina e limoneno, que conferem ao produto final o sabor amargo.

Recentemente, algumas indústrias cítricas como a Citrovita, Frutesp e Cargil têm implantado o sistema de ultrafiltração como uma etapa de clarificação do suco secundário, combinado com colunas de adsorção e/ou troca iônica para obter um suco de qualidade superior ao processado tradicionalmente. Alguns números de área de membrana instalada neste setor são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Área de membrana instalada nas indústrias cítricas

Ano	Membrana (configuração:fibra oca)	
	Área Instalada (m <sup>2</sup> )	PMC (10 <sup>3</sup> dalton)
1992	830	500
1993	415	10 e 500
1994	1388	10 e 500

Fonte: Produtores de suco cítrico (1994)

O uso de membranas combinada 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 com o processo convencional de clarificação de suco são: maior rendimento na recuperação de sucos, redução nos custos operacionais e de materiais e diminuição do tempo de processamento e dos resíduos acumulados durante esta etapa (BLANCK & EYKAMP, 1986).

Segundo (CAPANNELLI et alii, 1992) há poucos artigos na literatura a respeito da aplicação de tecnologia de membrana no processamento de frutas cítricas.

## 2.2 Separação por Membrana

### 2.2.1 Definição dos Processos de Filtração

Filtração é definida como a separação de dois ou mais componentes de um fluxo de fluido. Nas aplicações convencionais, seu uso refere-se à separação sólido-fluido, onde se força o fluido atravessar um material poroso, que retém o sólido. O fluido a ser separado pode ser líquido ou gasoso (MASSARANI, 1978).

A filtração por membrana amplia esta escala por incluir a separação de solutos dissolvidos no fluido. Os processos mais comuns são osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração, diálise e eletrodiálise (CHERYAN, 1986a).

Na Figura 2.2, pode ser observada uma comparação esquemática entre a filtração convencional (filtração estática) e a tangencial (filtração dinâmica) (MICRODYN, 1988).

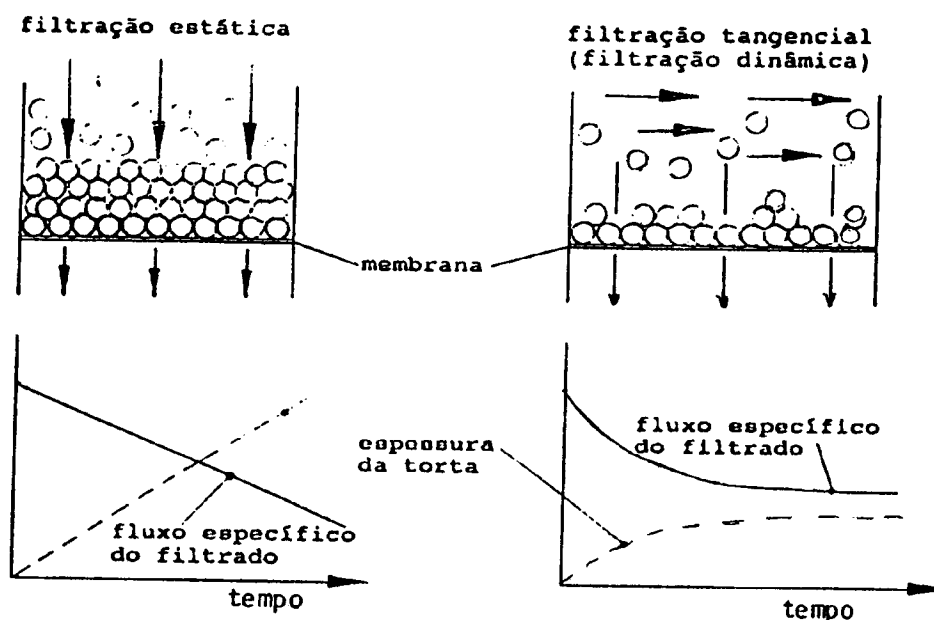


Figura 2.2 Comparação entre a filtração estática e dinâmica

A separação de partículas maiores que  $10 \mu\text{m}$  é feita por filtração convencional, enquanto que partículas menores do que este valor são separadas por filtração de membrana (CHERYAN, 1986a; RENNER, 1990). A classificação dos processos de separação baseada no tamanho das partículas, bem como algumas de suas aplicações está ilustrada na Figura 2.3 (MICRODYN, 1988).

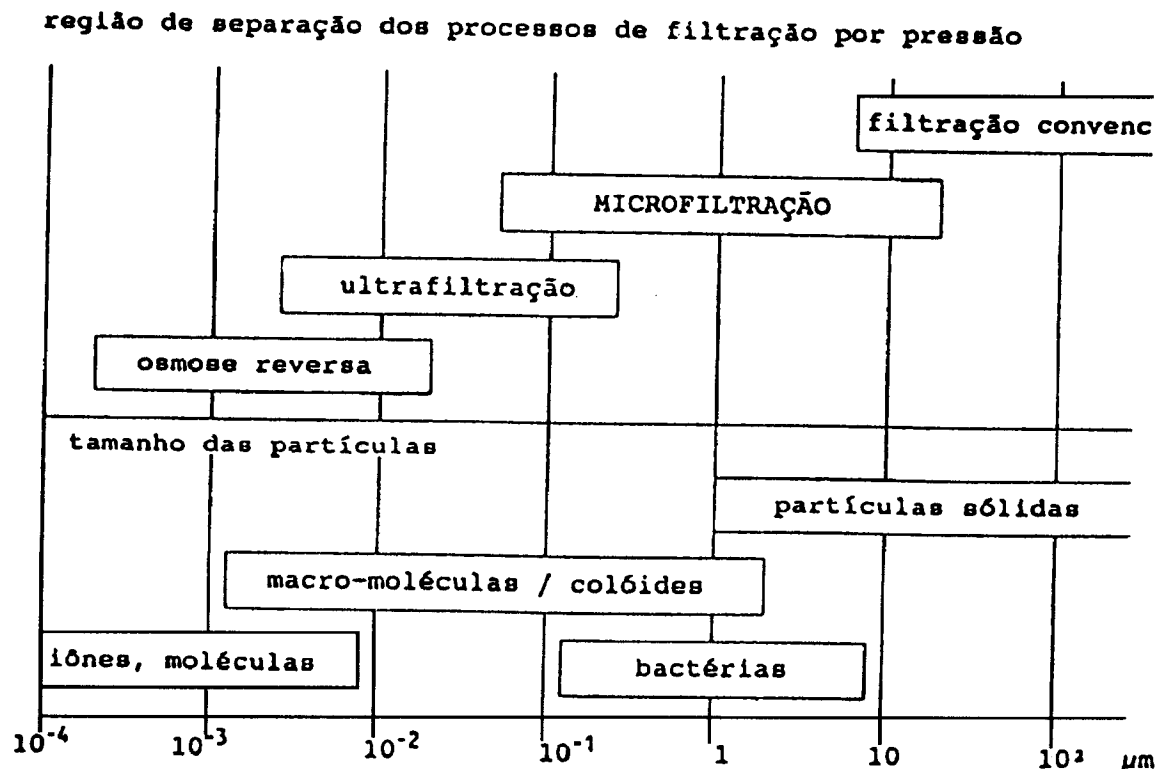


Figura 2.3 Intervalo de separação baseado no tamanho das partículas

Além do tamanho das partículas, existem outras diferenças básicas entre a filtração convencional e os processos de membranas mostrados na Tabela 2.3 (RENNER, 1990).

O uso industrial para os processos de membrana, só foi possível quando sistemas de filtração tangencial foram introduzidos em meados dos anos 70. Na filtração convencional, o fluido escoava perpendicularmente através da membrana filtrante, fazendo com que os solutos se depositem sobre a superfície (torta), sendo necessária a interrupção do processo para limpeza e substituição da membrana.

Tabela 2.3 Fatores que diferem separação por membrana da separação convencional.

Fatores	Filtração Convencional	Separação por membrana
Meio de Separação	estrutura fina e aberta	tamanho dos poros controlados
Força Motriz	gravidade pressão: acelera o processo	pressão
Projeto	corrente de alimentação perpendicular ao filtro	corrente de alimentação tangencial ao filtro
Grau de separação	materiais suspensos podem ser completamente separados do líquido.	ocorre concentração do material retido, que não podem ser completamente secos.

Os sistemas de filtração tangencial (Figura 2.4) são mais eficientes, permitindo o escoamento de grandes volumes de fluidos, uma vez que este tipo de escoamento à alta velocidade tem o efeito de arrastar os sólidos que tendem a se acumular sobre a superfície da membrana (PAULSON et alii, 1984). Esse fluxo não evita a formação da camada de polarização, mas esse fenômeno é amenizado e, conseqüentemente retarda a compactação da membrana.

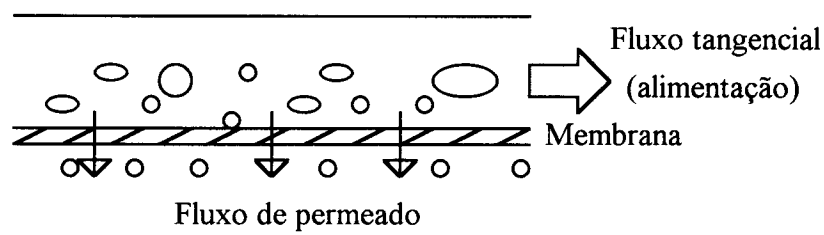


Figura 2.4 Processo de separação por fluxo cruzado. A solução de alimentação flui paralelo a membrana e o fluxo de permeado escoava perpendicularmente à membrana (Fluxo cruzado ou "crossflow")

## 2.2.2 Classificação e Aplicação dos Processos de Membranas

Conforme citado no item anterior, os processos mais comuns de separação por membranas são: microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e eletrodialise. As principais características desses processos são resumidas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Características dos processos de membranas

PROCESSOS	FORÇA MOTRIZ	PERMEADO	RETENTADO
Osmose	Potencial químico	água	solutos
Diálise	Diferença de concentração	água e moléculas pequenas	moléculas grandes
Ultrafiltração	Pressão	água e moléculas pequenas	moléculas grandes
Osmose reversa	Pressão	água	solução concentrada
Microfiltração	Pressão	água e solutos dissolvidos	partículas em suspensão
Eletrodialise	Força eletromotriz	água e sol. iônicos	sol. não iônicos

Fonte: CHERYAN, 1986a

Na eletrodialise ou deionização a força motriz é a diferença de potencial elétrico, onde os íons positivos passam através de uma membrana apropriada à medida que são atraídos para o terminal negativo, e os íons negativos atravessam a membrana em sentido contrário para o terminal positivo. Pode ser aplicada na recuperação de rejeitos ácidos e na remoção de sal de água salobra (FOUST et alii, 1982).

Nos demais processos a força motriz é a pressão. Basicamente, um líquido pressurizado escoia tangencialmente sob 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*. As partículas maiores são retidas pela membrana numa solução denominada *retentado* ou *concentrado* (DZIEZAK, 1990).



Osmose reversa pode ser definida como o transporte do solvente, através de uma membrana semi permeável, de uma solução mais diluída para uma solução mais concentrada. Pressões maiores que 100 atmosferas são requeridas para vencer a pressão osmótica através da membrana, permitindo, assim, o escoamento em direção contrária ao que ocorreria no processo de osmose (MORETTI, 1973).

Ultrafiltração é a separação soluto-solvente através de uma membrana seletiva adequada, por aplicação de um pressão hidrostática, relativamente baixa, pois o sistema pode operar com pressões menores que 5 atmosferas (BEATON, 1979). Processo atérmico e não envolve mudança de fase quando utilizada para concentração de produtos, pode ser conduzida a baixos valores de temperatura e pressão. Isto permite o processamento de substâncias termosensíveis e não necessita de reagentes químicos (PORTER & MICHAELS, 1970).

Alguns fatores que distinguem os três processos de membrana: osmose reversa, microfiltração e ultrafiltração, são: aplicação de pressão, velocidade de transporte da solução, capacidade de retenção e o intervalo de separação determinado pelo peso molecular ou diâmetro das partículas. A osmose reversa retém íons metálicos, sais, açúcares e outros solutos com peso molecular maior que 150 daltons, sendo uma técnica de concentração e de purificação de água (FERGUSON, 1989).

Já a microfiltração é normalmente utilizada para remover partículas em suspensão de células em processos fermentativos e na clarificação de líquido. Intermediário a esses dois processos, encontra-se a ultrafiltração que pode ser localizada como um método simultâneo de fracionamento, concentração e purificação de solução com solutos de diferentes tamanhos e pesos moleculares (DZIEZAK, 1990). As possíveis aplicações desses três processos estão resumidas na Figura 2.5 (PETRUS, 1993).

Alguns processos de ultrafiltração muito estudados são: - separação de sólidos de leite para a fabricação de queijo; - recuperação de sólidos do soro de queijo; - processamento de proteínas animal; - clarificação de sucos, principalmente o de maçã; - separação de enzimas e de microrganismos em processos biotecnológicos.

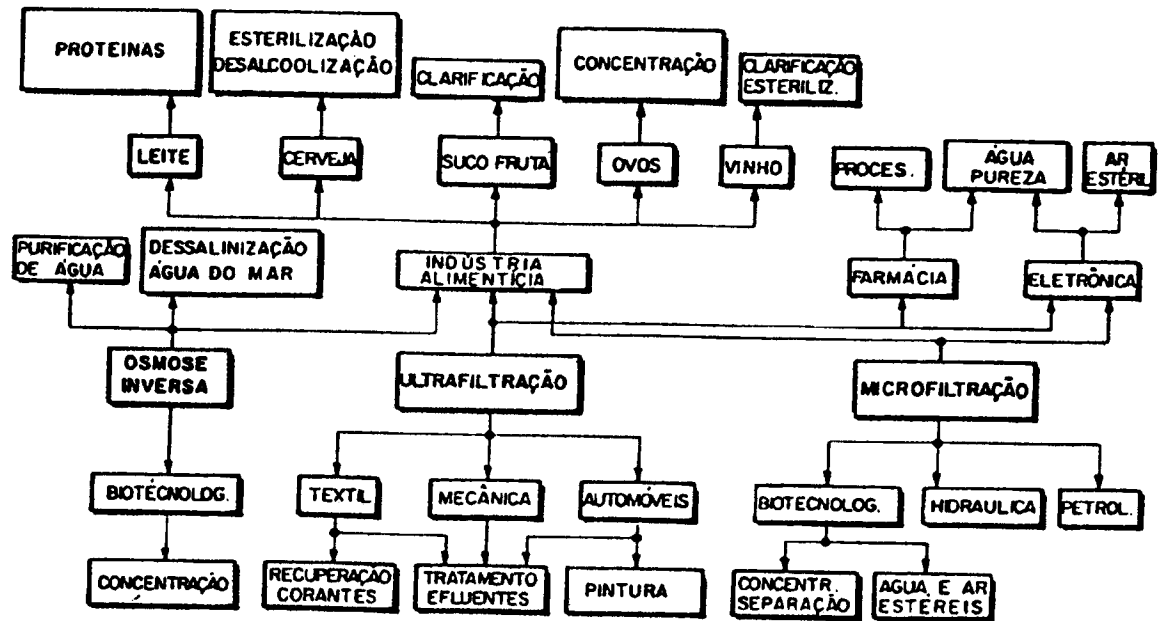


Figura 2.5 Aplicação industrial para os três principais processos de separação

Um dos problemas no mecanismo de ultrafiltração é o declínio do fluxo através da superfície porosa (fluxo transmembrana) com o tempo por causa dos efeitos de incrustação de macromoléculas (proteínas, microrganismos, etc.) na superfície da membrana, e da formação da camada do gel polarizado, que trata da acomodação de macromoléculas junto aos poros da membrana.

KUO & CHERYAN (1983) estudaram o efeito de alguns parâmetros quanto ao declínio do fluxo transmembrana na ultrafiltração do soro de leite. A taxa de fluxo, tensão de cisalhamento na parede e a pressão transmembrana na ultrafiltração do soro de leite. Esses parâmetros estudados são particularmente importantes no controle do efeito de incrustação da membrana. A partir de uma análise experimental, os autores demonstraram que em geral, altas taxas de fluxo paralelo à membrana reduzem esse efeito. Quanto ao efeito da pressão transmembrana ( $\Delta P_T$ ), nota-se uma maior complexidade. Para baixas taxas de fluxo (3 L/min) a pressão transmembrana tem pouco efeito; no entanto para altas taxas de fluxo (10 L/min), o fluxo aumenta com a pressão quando  $\Delta P_T$  for menor que 345 KPa, e diminui acentuadamente quando  $\Delta P_T$  for maior que 485 KPa.

Variações no pH e na temperatura da solução também alteram o fluxo transmembrana. No caso do soro ácido um aumento do pH provoca uma diminuição no fluxo, como também na diminuição da temperatura.

Em outros trabalhos MERYN & CHERYAN (1980) propuseram um modelo matemático dado por  $J = J_0 V^{-b}$ , onde J é o fluxo de permeado,  $J_0$ , o fluxo no tempo zero, V, o volume de permeado e b, constante do modelo dada pela incrustação da membrana. Essa equação descreve o declínio do fluxo transmembrana durante a ultrafiltração do soro de ricota.

EATIN et alii (1978) desenvolveram uma técnica de extração de proteína do suco de folhas frescas de alfafa a partir de uma unidade de ultrafiltração. O sistema composto de membranas planas investiga a separação de duas proteínas presentes na alfafa. Parâmetros controladores da eficiência do sistema como: pressão, concentração e velocidade de alimentação são analisados. Observou-se que a pressão transmembrana controla sensivelmente o fluxo e a formação da camada limite de concentração próximo à superfície da membrana. Os autores compararam a proposta com outras técnicas de separação.

O mesmo problema foi estudado por ROBERTSON E ZYDNEY (1990). Os autores estudaram experimentalmente, o efeito da adsorção de proteínas nos poros de membranas presentes em sistema de ultrafiltração. O fenômeno é governado por propriedades químicas e físicas das proteínas, como, solubilidade, pH, estrutura molecular, etc..., e da composição da membrana. Foram desenvolvidos experimentos com suspensão de albumina bovina em membranas poliméricas. Resultados experimentais da permeabilidade hidráulica foram analisados; foi proposto um modelo matemático, função da geometria dos poros, que reduz a permeabilidade associada ao fenômeno. A camada protéica, formada sobre a membrana é estimada através das medidas de permeabilidade, e resultados de outros pesquisadores.

CAMPANELLI et alii (1992) estudaram a qualidade do suco de laranja e limão concentrados, obtidos pela introdução da ultrafiltração no processamento desenvolvido por uma indústria, na Itália. Foram feitas análises físico-químicas dos fluxos de permeado e concentrado, a fim de determinar quais os componentes presentes no suco clarificado. Verificaram também a influência do tamanho dos poros

da membrana e do tempo no fluxo de permeado. Além disso, constataram através de exames microscópico da membrana, uma camada fibrosa (camada de gel polarizada), que provavelmente seria responsável pela mudança nas características hidrodinâmicas da membrana e, conseqüentemente, pela queda de fluxo de permeado.

BAKER et alii (1970) estudaram a influência da pressão transmembrana, agitação e temperatura no fluxo de permeado para diferentes soluções macromoleculares, em batelada, com recirculação do concentrado. Eles verificaram que a baixas pressões, os solutos são retidos e o fluxo de permeado é praticamente o mesmo do solvente puro. Já para valores alto de pressão transmembrana foi constatado que o valor de fluxo declinou e, posteriormente manteve-se constante. Concluíram que nesta região, o fluxo de permeado é influenciado pela temperatura, agitação, concentração de alimentação e tempo de operação.

FANE et alii (1981) modificaram o modelo da resistência, para explicar regiões de diferentes permeabilidades. Através de experimentos de ultrafiltração com solução de proteína e com água. Eles verificaram que o fluxo de permeado depende da permeabilidade da camada de gel polarizado e da membrana, correlacionando um fator de área livre efetiva da membrana com o declínio do fluxo.

KIRK et alii (1983) estudaram a aplicação de ultrafiltração na clarificação de suco de pera, observaram a influência dos parâmetros de operação (pressão transmembrana, velocidade linear, temperatura e concentração de alimentação) sobre o fluxo de permeado. Através dos experimentos realizados, eles concluíram que o fluxo de permeado aumentava com o aumento da velocidade linear e da temperatura. No caso da pressão transmembrana, esse aumento ocorreu até o valor de 157 KPa e para valores superiores a este, o fluxo declinou.

AIMAR et alii (1986) estudaram a variação da resistência hidrodinâmica como função do tempo, concentração de proteína e pH na ausência de alguns íons, para solução de soro de albumina e membranas IRIS 3038. A partir dos resultados obtidos nas corridas experimentais foi possível estimar a importância do efeito de adsorção no fluxo de permeado.

HERNANDEZ et alii (1992a) ultrafiltraram suco de laranja fresco em membrana Romicon, fibra-oca com peso molecular de corte de 500.000 daltons e analisaram o permeado e o concentrado quanto aos seus constituintes. Os resultados obtidos foram: os sólidos suspensos e a maior parte de pectina foram removidos do suco através da membrana; não foi detectada atividade da pectinesterase (PME) no permeado; os sólidos solúveis e os compostos responsáveis pelo aroma (álcoois, esterés, aldeídos) atravessavam a membrana.

HERNANDEZ et alii (1992b) avaliaram, em escala piloto, o processo de tecnologia combinada: ultrafiltração e coluna de resina para retirar compostos amargos do suco secundário cítrico. O fluxo através da membrana aumentou com o aumento da pressão transmembrana até o valor de 137,8 KPa. A coluna de resina se saturava primeiro com a naringina e, posteriormente, com o limoneno. Na análise sensorial feita para o suco submetido a este processo, constataram um aumento na aceitabilidade do "flavour" do produto.

### **2.3 Membranas**

Historicamente, a tecnologia de membrana deixou de ser uma técnica de laboratório ao final dos anos 60, depois da descoberta fundamental das membranas assimétricas. Essas membranas têm permeabilidade à água cem vezes maior que a das membranas simétricas (MAUBOIS, 1991).

Lakschminarayanaiah (citado por CHERYAN, 1986a) definiu membrana como uma fase que atua como barreira para evitar o movimento de massa, mas que permite a passagem restrita e/ou regulada de uma ou mais espécies através dela.

O desenvolvimento da técnica de ultrafiltração em escala comercial só foi possível devido às pesquisas de melhoria do material usado na construção e na configuração das membranas (VIOTTO, 1993).

As membranas podem ser classificadas de acordo com sua evolução tecnológica em: primeira geração: membranas de acetato de celulose; segunda geração: polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona e poliolefina, e terceira geração: membranas cerâmica ou minerais.

As primeiras membranas foram desenvolvidas por Loeb e Sourijan (citado por MELLO, 1989) para a dessalinização da água do mar e apresentaram restrições em relação à temperatura ( $T < 50^{\circ}\text{C}$ ) e pH (3 a 8), além da sensibilidade a microrganismo e agentes sanitizantes (MAUBOIS, 1980).

As membranas de segunda geração 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 uma baixa resistência à compactação mecânica (GLOVER, 1986).

As membranas de terceira geração têm suporte de grafite e são de óxido de zircônio. 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  $400^{\circ}\text{C}$  (SUTHERLAND & FREE, 1991). Podem ser usadas para altos níveis de concentração, o que não ocorre com as membranas de primeira e segunda geração que não resistem à sollicitação mecânica devido à compactação (MAUBOIS, 1980).

Morfologicamente, as membranas podem ser classificadas em anisotrópicas ou isotrópicas (CHERYAN, 1986b). Membranas isotrópicas ou microporosas apresentam poros de tamanho uniforme ao longo de toda a superfície.

Membranas assimétricas, também chamadas anisotrópicas, possuem uma camada fina de 0,1 a 0,2  $\mu\text{m}$  de espessura, seletivamente permeável, que efetua a separação e determina o fluxo, enquanto o corpo principal da membrana é de natureza esponjosa, com poros extremamente abertos (DZIEZAK, 1990). Isto resulta num fenômeno conhecido como anisotropia ou assimetria, em que o comportamento da membrana muda dependendo de qual face está sendo usada na filtração.

Na microfiltração usa-se membranas isotrópicas, enquanto que na osmose reversa e ultrafiltração aplica-se as anisotrópicas (PAULSON et alii, 1984).

Comercialmente foram desenvolvidas quatro configurações diferentes: de placas, tubular, espiral e fibras ocas ou capilares, esquematizadas na Figura 2.6. As diversas configurações contêm e dão suporte às membranas. Cada tipo tem vantagens e

desvantagens com relação ao desempenho, custos de investimentos e de operação, volume morto e consumo de energia. Além disso, permite detecção de pequenas áreas de membrana (GLOVER, 1986)

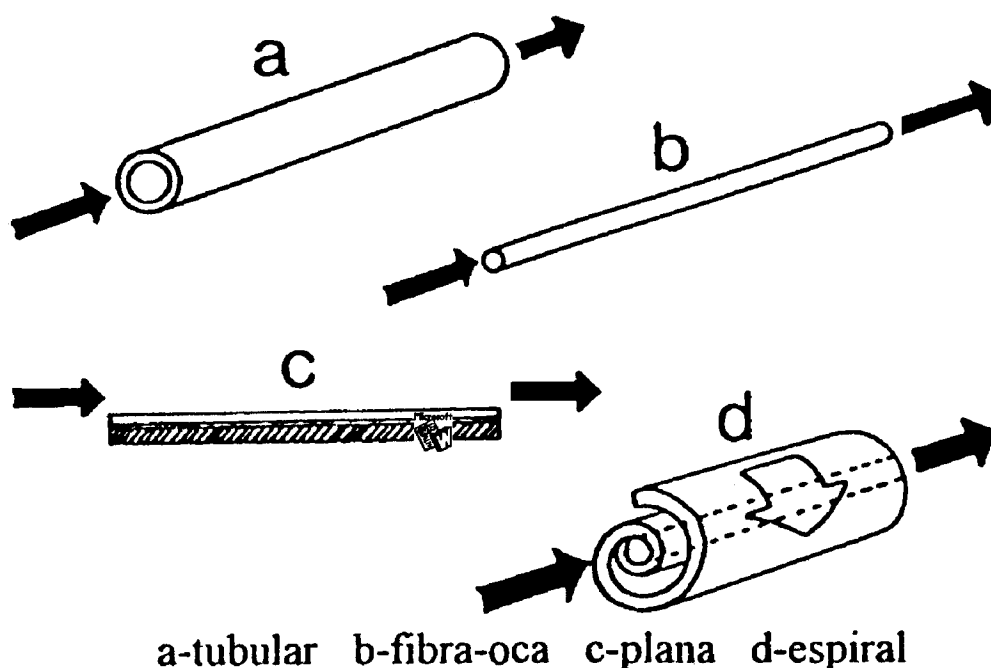


Figura 2.6 Configuração de alguns módulos de ultrafiltração utilizados a nível industrial

A configuração espiral e a de fibras capilares, por serem estruturas mais densamente empacotadas, ocupam menor espaço de instalação e apresentam menor consumo de energia em relação à configuração tubular. Por outro lado, a estrutura tubular é indicada para o uso de fluidos mais viscosos ou altamente concentrados e também é mais vantajosa em relação à limpeza. Já a configuração de placas apresenta baixo volume morto e consumo de energia. Além disso, permite detecção de pequenas áreas de membrana (GLOVER, 1986).

## 2.4 Fenômenos que Limitam o Fluxo de Permeado

O fluxo de permeado é uma variável crítica na determinação da eficiência do processo de ultrafiltração (TARNAWSKY & JELEN, 1986), sendo desejável a máxima taxa de permeação com o mínimo consumo de energia.

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 associada à fenômenos como a camada de polarização, compactação e/ou incrustação na membrana ("fouling").

Camada de polarização, também conhecida como membrana dinâmica ou camada de gel polarizada, ocorre quando solutos são conduzidos à superfície da membrana por transporte convectivo e uma porção do solvente é removido do fluido, ocasionando a acomodação ou repulsão de solutos devido às cargas elétricas das moléculas na superfície filtrante, conforme ilustrado na Figura 2.7 (PORTER, 1972).

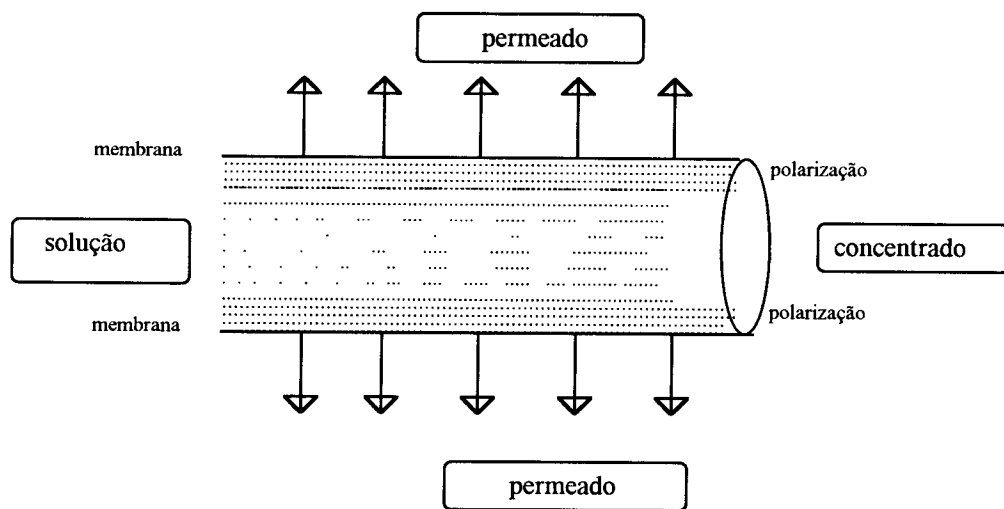


Figura 2.7 Camada de polarização

Essa camada formada reduz o fluxo de permeado, devido a um aumento na resistência hidrodinâmica ou da pressão osmótica, sendo que esta última diminui a intensidade da força motriz (CHERYAN, 1986c).

A compactação pode ser descrita como uma deformação mecânica e/ou compressão dos poros da membrana, com conseqüente aumento na resistência hidráulica e diminuição da taxa de permeação, associada à aplicação de altas pressões (TARNAWSKY & JELEN, 1982). Esse fenômeno é caracterizado pelo bloqueamento parcial ou total dos poros de tamanho igual ou ligeiramente inferior .

Há opiniões diferentes com relação à importância do fenômeno de compactação em membranas de ultrafiltração, já que este processo emprega pressões mais baixas



que a osmose reversa, onde a compactação da membrana geralmente ocorre. Os modelos mais utilizados para descrever a ultrafiltração (PORTER, 1972; CHERYAN, 1986c; KIMURA, 1992), baseiam-se na teoria de polarização da concentração de macromoléculas desconsiderando completamente o fenômeno de compactação.

A incrustação na membrana ("fouling") deve-se à deposição e acúmulo de partículas na superfície da membrana e/ou cristalização e precipitação de solutos muito pequenos sobre a superfície e no interior dos poros. A natureza e extensão da incrustação, dependem da natureza química da membrana e dos solutos e das interações soluto-membrana (CHERYAN, 1986d).

A ocorrência destes fenômenos resultarão, entre outros fatores, na redução do período de vida útil da membrana, num aumento do custo de limpeza e no gasto de energia. Além disso, têm limitado a aceitação e aplicabilidade da ultrafiltração. Ao contrário da camada de polarização, cujos efeitos podem ser reduzidos ou controlados, os efeitos da incrustação são caracterizados por um declínio irreversível da velocidade de permeação (CHIANG, 1986; TARNAWSKI & JELEN, 1986).

## **2.5 Parâmetros Operacionais dos Processos de Membrana**

Na literatura encontra-se uma série de tentativas de modelagem do fluxo em função dos parâmetros operacionais (pressão, concentração, temperatura, velocidade de escoamento), propriedades físicas do fluido (viscosidade, difusividade e densidade) e características da membrana (distribuição e tortuosidade dos poros, natureza química, interação membrana-solução e interações entre os próprios constituintes do fluido a ser ultrafiltrado) (CHIANG & CHERYAN, 1987; KULKARNI et alii, 1992).

Durante a ultrafiltração há um aumento do fator de concentração, da viscosidade e um decréscimo da difusividade, causando uma queda no fluxo de permeado. Geralmente, o fluxo diminui com o aumento do fator de concentração (RENNER & SALAM, 1991).

Existe uma relação linear quando grafica-se fluxo de permeado em função de log fator de concentração. Teoricamente, o fluxo será zero, quando a concentração de

alimentação for igual a concentração da camada de gel formada durante o processo (CHERYAN, 1986c).

O aumento na velocidade tangencial aumenta a taxa de permeação por provocar turbulência. A agitação da mistura do fluido próximo à superfície da membrana, arrasta os sólidos acumulados reduzindo a espessura da camada limite (VIOTTO, 1993).

Quando utiliza-se de temperaturas mais alta, tem-se um maior fluxo de permeado. O aumento da temperatura promove uma redução da viscosidade da solução, um aumento da velocidade de difusão do soluto e muda as interações membrana-soluto (RENNER & SALAM, 1991).

O aumento da temperatura deve respeitar o limite de estabilidade térmica da membrana e do produto. A faixa de 5 a 45°C não é recomendável pelo risco de crescimento microbiano e temperaturas maiores que 60°C causam desnaturação protéica e perdas de compostos voláteis responsáveis pelo aroma do suco. Portanto, a faixa de 50 a 55°C tem sido a mais utilizada com a finalidade de manter as propriedades funcionais do produto final e o valor de fluxo elevado (FENTON-MAY & HILL Jr., 1971).

Inicialmente, um aumento da pressão produzirá um aumento da permeação, e conseqüentemente, um aumento na concentração de soluto na superfície da membrana, o que promoverá a formação da camada de gel. Nas condições de concentração polarizada, um aumento da pressão pode promover uma redução do fluxo de permeação (CHERYAN, 1977).

As mudanças nas propriedades da membrana podem ocorrer como conseqüência da deterioração química ou física. A deterioração química está associada ao pH, a temperatura e a outros fatores que forem incompatíveis com o material da membrana. Procedimentos de limpeza muito drástico, podem levar à deterioração química da membrana e diminuição significativa de sua vida útil. A deterioração física da membrana pode estar relacionada ao uso de altas pressões, o que pode mudar a permeabilidade da membrana devido ao fenômeno de compactação. Isto acontece mais comumente em membranas poliméricas.

## 2.6 Modelos Matemáticos

A utilização dos processos de separação por membrana, apesar do seu emprego cada vez mais freqüente, não tem ainda, bem equacionado os mecanismos que regem os escoamentos em meios porosos. No entanto, alguns modelos matemáticos existente na literatura são avaliados para calcular o fluxo de permeado e de soluto através da membrana. Dentre esses, pode-se citar o modelo ideal (Hagen-Poiseuille), modelo de gel polarizado, modelo da resistência e modelo da pressão osmótica (CHERYAN, 1986c).

KIMURA (1992) fez uma extensa revisão descrevendo o fenômeno de transporte nos processos de membranas ( ultrafiltração, osmose reversa, microfiltração, diálise e pervaporação). Este trabalho mostra que não existe um modelo geral para o processo de separação por membranas, mas que cada fenômeno apresenta o seu modelo específico.

### 2.6.1 Modelo de Hagen-Poiseuille

CHERYAN (1986c) e RENNER et alii (1991) na tentativa de descrever o fenômeno físico de ultrafiltração partiram de considerações simples e ideais baseados na equação de Hagen-Poiseuille.

Assumindo camada de gel desprezível, escoamento laminar e tamanho dos poros uniformes, o fluxo laminar de permeado através desses poros, para um fluido newtoniano em estado estacionário, é dado pela equação abaixo:

$$J_v = \frac{\epsilon r^2 \Delta P}{8\mu \Delta x} \quad (2.1)$$

De acordo com este modelo, o fluxo é diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada e inversamente proporcional a 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 concentração polarizada sejam mantidas. No caso,

em que essa camada deve ser considerada, o fluxo torna-se independente da pressão (RENNER & SALAM, 1991). 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.

### 2.6.2 Modelo do Filme

CHERYAN (1986c) e PORTER (1972) descreveram extensivamente o modelo de polarização de gel. O fluxo de permeado no processo de ultrafiltração não aumenta linearmente com o aumento da pressão depois que um valor crítico desse parâmetro é alcançado. A partir desse valor o fluxo torna-se praticamente constante ou decresce.

O comportamento do fluxo pode ser dividido em três regiões, esquematizadas na Figura 2.8, denominadas de região controlada pela pressão (região OA), região intermediária (região AB) e região controlada pela transferência de massa (região BC). Na primeira região o fluxo é diretamente proporcional à pressão aplicada (EYKAMP & STEEN, 1987; KULKARNI et alii, 1992).

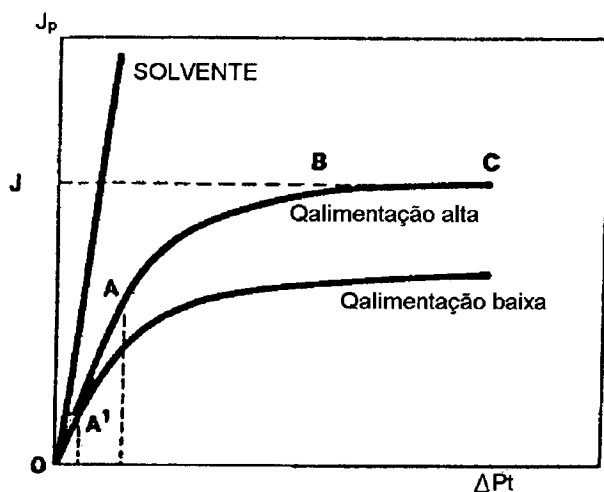


Figura 2.8 Esquema de fluxo em função da pressão aplicada comparando o comportamento típico de ultrafiltração com fluxo de água pura.

Desvios do modelo linear fluxo-pressão, serão observados quando o comportamento hidrodinâmico da membrana é perturbado pela formação da camada de gel que fica aderida à membrana original, alterando as características de transportes.

Nesta região, o fluxo será controlado pela eficiência de minimizar a espessura da camada limite e aumentar a taxa de transferência de retorno das moléculas polarizadas para a corrente de alimentação.

Quando a camada de gel polarizada é formada, os sólidos retidos dão a resistência dominante e a região torna-se independente da pressão. No entanto essa camada pode ser considerada dinâmica, pois alterando-se parâmetros como pressão, temperatura, velocidade tangencial e concentração de alimentação, que afetam a transferência de massa para a solução de alimentação pode-se obter um retorno para a região onde o regime é controlado pela pressão.

Em processos de separação por membrana, o declínio no fluxo pode ser atribuída a duas camadas formadas na superfície filtrante: camada limite e camada de gel polarizada. O fenômeno de redução no fluxo foi analisado pelo modelo da camada limite, ilustrado na Figura 2.9 (KULKARNI et alii, 1992). O fenômeno de concentração polarizada promove um gradiente de concentração entre a superfície da membrana e a solução de alimentação (PORTER, 1972).

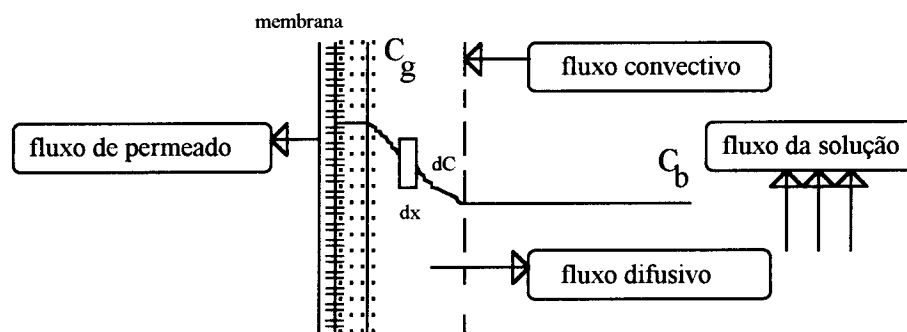


Figura 2.9 Esquema de camada de polarização durante a ultrafiltração de macromoléculas

Os solutos acumulados na superfície da membrana, local de concentração mais alta, retornam à solução de alimentação por transporte difusivo (NAKAO et alii, 1979).

Em estado estacionário, a quantidade de solutos conduzidos para a membrana é igual a soma dos que passam através dela e dos que se difundem para a solução em movimento. Então, o balanço de massa do soluto em um elemento diferencial da camada limite é dado pela equação abaixo.

$$J_s = J_v C - D \frac{dC}{dX} \quad (2.2)$$

Neste modelo, a concentração da camada de gel é considerada constante e despreza-se o gradiente de concentração axial.

As condições de contorno, em estado estacionário, depois da formação da camada de gel, são:

$$\begin{aligned} x = 0; C = C_b \\ x = \delta; C = C_g \end{aligned} \quad (2.3)$$

O fluxo de soluto através da membrana, pode ser escrito pela equação abaixo:

$$J_s = J \cdot C_p \quad (2.4)$$

Usando as equações (2.3) e (2.4), a equação (2.2) é integrada, resultando:

$$J_v = \left( \frac{D}{\delta} \right) \ln \left( \frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (2.5)$$

Na equação (2.5), o termo  $C_p$  pode ser desprezível quando a membrana apresentar rejeição muito alta de solutos. A relação  $D/\delta$  é definida como coeficiente de transferência de massa ( $K$ ). Então obtém-se a seguinte equação:

$$J_v = K \ln \left( \frac{C_g}{C_b} \right) \quad (2.6)$$

A equação (2.6) 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 de gel é formada sobre a superfície da membrana.

Neste modelo, a concentração na camada de 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 usado para modelar o fluxo independente da pressão, onde o sistema é controlado pela taxa de transferência de massa (CHERYAN, 1986c).

### 2.6.2.1 Avaliação do Coeficiente de Transferência de Massa

Na determinação do coeficiente de transferência de massa faz-se uma análise adimensional, usando analogia com transferência de calor. Uma correlação geral pode ser dada pela equação abaixo.

$$Sh = A (Re)^\alpha (Sc)^\beta \quad (2.7)$$

onde:  $S_h = \frac{K d_h}{D}$ ;  $Re = \frac{d_h \rho V}{\mu}$ ;  $Sc = \frac{\mu}{D \rho}$  (para fluidos newtonianos)

$\alpha$  e  $\beta$  são constantes determinadas pelo estado de desenvolvimento do perfil de velocidade e concentração ao longo do canal.

NAKAO et alii (1979) considerou o coeficiente transferência de massa na parede de um tubo com fluido em escoamento turbulento. Neste caso, a correlação é dada por Chilton e Colburn.

$$Sh = 0,023 (Re)^{0,8} (Sc)^{0,33} \quad (2.8)$$

Em sistemas de ultrafiltração, como o número de Schmidt é muito grande, a correlação de Deissler é mais usada que a de Chilton e Colburn.

$$Sh = 0,023 (Re)^{0,875} (Sc)^{0,25} \quad (2.9)$$

PORTER (1972) analisou o coeficiente de transferência de massa para escoamento laminar ( $Re < 2000$ ) e turbulento ( $Re > 4000$ ). No caso de regime laminar, foi considerado o desenvolvimento do perfil de velocidade e de concentração ao longo do canal. Quando o perfil de velocidade é completamente desenvolvido, e o de concentração não, as soluções de Graetz e Leveque podem ser usadas (equação 2.10). No entanto, quando ambos não são completamente desenvolvidos a equação estimada por Glover é mais adequada (equação 2.11).

$$Sh = 1,86 (Re)^{0,33} (Sc)^{0,33} (d_h / L)^{0,33} \quad (2.10)$$

$$Sh = 0,664 (Re)^{0,5} (Sc)^{0,33} (d_h / L)^{0,5} \quad (2.11)$$

### 2.6.3 Modelo da Resistência

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:

$$J_v = \frac{Q}{S} = \frac{B_m \Delta P}{\Delta x \mu} \quad (2.12)$$

A relação ( $B_m / \Delta x \mu$ ) pode ser reescrita como o inverso da resistência oferecida pela membrana (CHERYAN, 1986c). Então a equação (2.12) reduz-se à:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m} \quad (2.13)$$

Quando filtra-se uma solução multi-componentes, a resistência da membrana é uma pequena parte da resistência total formada pelo fenômeno da concentração polarizada (KIMURA, 1991). Neste caso, a resistência total ao escoamento do



permeado será dada pela soma das resistências em série da membrana, da camada limite e do gel polarizado (NAKAO, 1979) e está escrita na equação abaixo.

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + R_p} \quad (2.14)$$

A resistência oferecida pela camada limite e de gel será uma função da pressão aplicada, isto é,  $R_p = \Phi \Delta P$ . Então a equação (2.14) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + \Phi \Delta P} \quad (2.15)$$

onde,  $\Phi$  é uma constante para uma combinação particular da combinação membrana soluto

NABETANI et alii (1990), NAKAO et alii (1979) cita nos seus trabalhos que a resistência dependente da pressão é devido à camada de polarização formada, enquanto que CHERYAN (1986c) afirma que a resistência também é função da pressão aplicada. Quando aumenta o valor da pressão de operação, a espessura da camada de gel cresce porque ocorre um aumento temporário no fluxo, com o correspondente aumento do coeficiente de transferência de massa.

O modelo dado pela equação (2.15), conceitualmente, ajusta dados da relação fluxo e pressão. Quando a pressão aplicada  $\Delta P$  é baixa, o fluxo de permeado  $J$  é controlado por  $R_m$ , e em valores altos de  $\Delta P$  ( $R_m < R_p$ ), o fluxo se tornará independente da pressão e aproximará do limite de  $1/\Phi$ . O  $\Phi$  então se tornará função da concentração do líquido e da velocidade de alimentação, o que afetará as características de transferência de massa no sistema.

#### 2.6.4 Modelo da Pressão Osmótica

Segundo a teoria da pressão osmótica, certos autores consideram, no caso de filtração de macromoléculas, esta pressão na camada limite, que se opõe à diferença de pressão de transporte (PETRUS, 1993).

A pressão de transporte eficaz, passa a ser  $(\Delta P - \Delta\pi)$  e a equação da filtração passa a ser escrita:

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{R_m + R_p} \quad (2.17)$$

A dificuldade de constatar a validade deste modelo reside em obter-se dados de pressão osmótica (KIMURA, 1991).

## CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Matéria-Prima

A matéria-prima estudada no processo de UF foi suco de laranja pasteurizado PARMALAT obtido no mercado a varejo, com todos os pacotes pertencentes ao mesmo lote de fabricação. A matéria-prima, caracterizada na Tabela 3.1, foi congelada e utilizada de acordo com o descrito no desenvolvimento experimental.

Tabela 3.1 Características físico-químicas do suco de laranja

PROPRIEDADES DO SUCO	QUANTIDADES
pH	3,62 - 3,67
Teor de Polpa	7,00 - 8,00 %
Teor de Sólidos Solúveis	10,5 - 11,20 ° Brix
densidade	1,04 - 1,08 Kg/m <sup>3</sup>

\* Ensaio conduzidos nos laboratórios D.T.A.

### 3.2 Equipamento de UF

A unidade de UF utilizada era de bancada, fornecida pela TECH-SEP munido de membranas minerais CARBOSEP, módulo tubular, representado na Figura 3.1. Esse equipamento é de bancada, opera em sistema de batelada e pertence ao Laboratório de Laticínios do Departamento de Tecnologia de Alimentos. Seu volume morto é de 400 mL de suco de laranja. Foi utilizada a membrana M 8' (P.M.C. 50.000 daltons) com permeabilidade para água de 150 g/ 5 min, medida à 30 °C e 2 bar. A área de filtração dessa membrana é de 0,075 m<sup>2</sup>.

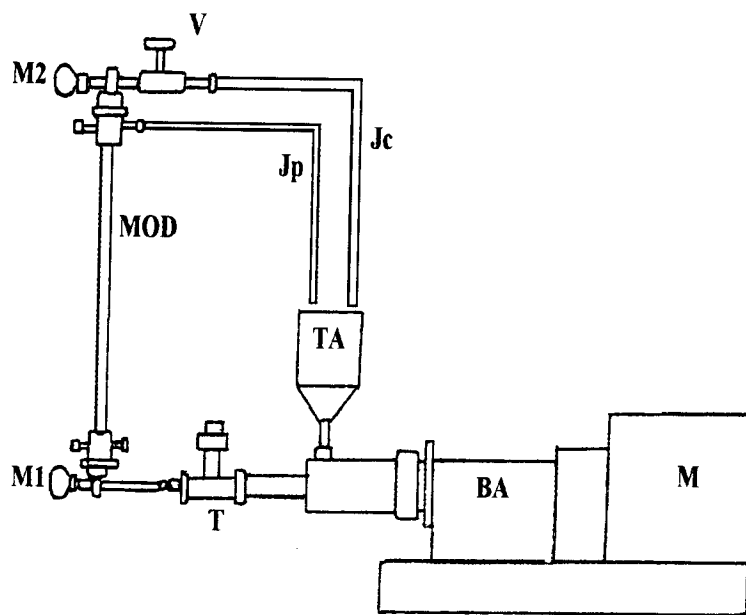


Figura 3.1 Esquema de montagem da unidade de UF tubular usado na obtenção de dados experimentais para suco de laranja.

onde:

MOD	Módulo de ultrafiltração com membranas
TA	Tanque de alimentação
M1 E M2	Manômetros para medir as pressões de entrada e saída do módulo
V	Válvula agulha (controla a pressão do módulo)
T	Te (instalação de válvula de segurança)
Jc	Concentrado
Jp	Permeado

#### A) Módulo de UF

\* Membrana PM 50 (peso molecular de corte 50.000 dalton)

Área de permeação: 0,075m<sup>2</sup>

Diâmetro interno: 0,006 m

Comprimento: 0,4 m

Natureza: Cerâmica, com suporte mecânico de carbono no qual foi depositado óxido de zircônio internamente

- \* Carcaça: Aço inoxidável 340L
  - Comprimento: 0,4 m
  - Diâmetro interno: 0,01 m
  - Diâmetro externo: 0,017 m

- \* Cabeçotes: Aço inoxidável 340L

#### B) Bomba

- \* Bomba Helicoidal de Alimentação Tipo 3NEO8A - NETZSCH (NEMO)

- \* Motor da Bomba WEG Motores Ltda: 0,5 Cv

Rotação: 1.150 rpm

Frequência: 60 Hz

Tensão e corrente: 220v e 1,3A

- C) Tanque de Alimentação: Aço Inoxidável com capacidade de 2L de suco

Geometria: cilíndrico e afunilado na base

Altura: 0,22 m

Diâmetro externo: 0,13 m

Diâmetro interno: 0,12 m

#### D) Acessórios

- \* 02 Manômetro de Bordon com corpo de aço inoxidável: Escala: 0 ~ 7 bar

- \* Válvula agulha

- \* 02 Redutores de vazão

- \* 02 Arruelas de Borracha (encaixe da membrana)

Diâmetro interno: 0,009 m

Diâmetro externo: 0,017 m

Altura: 0,005 m

- \* 02 Mangueiras de Silicone

Comprimento: 01 m

Diâmetro interno: 0,006 m

Diâmetro externo: 0,010 m

- \* Te: Aço Inoxidável 340 L

- \* 02 Termômetros de Mercúrio: INCOTERM: Escala: 0 ~ 100 oC

- \* Ebulidor 110 V

### 3.3 Metodologia

Nesta seção faz-se a descrição da metodologia usada na realização dos experimentos de ultrafiltração de suco de laranja, a nível de laboratório, e das visitas realizadas às indústrias de sucos cítricos e distribuidores de membranas.

#### 3.3.1 Experimentos de UF de Suco de Laranja

Em uma planta de bancada de UF, esquematizada no item 3.2, foi conduzido experimentos que visavam verificar a influência da concentração de alimentação, pressão transmembrana e temperatura no fluxo de permeado, para a obtenção de suco de laranja clarificado.

A unidade operou com a recirculação de 1 litro de suco, em batelada. A corrente de alimentação era bombeada com temperatura controlada para o interior do módulo tubular; o fluxo de concentrado ( $J_c$ ) retornava ao tanque de alimentação e o fluxo de permeado foi ou não coletado dependendo do experimento realizado.

Na avaliação do efeito da pressão transmembrana e da temperatura foram feitos testes de reciclo total, isto é, as correntes de permeado e concentrado retornavam ao tanque de alimentação, enquanto que para testes da influência da concentração de alimentação, o permeado foi coletado. O valor do fluxo de permeado foi obtido pelo método da balança e cronômetro.

A temperatura do suco foi controlada através de banho térmico, com água à 80 °C. Já o controle da pressão transmembrana foi feito através de uma válvula agulha situada na linha de retorno.

#### 3.2.2 Influência da Temperatura e da Pressão Transmembrana no Fluxo de Permeado

Os ensaios de pressão transmembrana consistia em aquecer o suco de laranja a temperatura desejada, por ex: a 35 °C, e deixá-lo recircular juntamente com o permeado por 20 - 30 minutos, quando atingia regime estacionário. Em seguida, fazia-se a primeira coleta de fluxo de permeado a  $\Delta P_1 = 0,5$  bar. Esperava-se 10 minutos e

media-se o fluxo novamente. Essas medidas eram feitas até a obtenção de valores constantes de fluxo.

Aumentava-se o valor da pressão, esperava-se estabelecer o novo regime estacionário (10 - 15 minutos) e seguia-se o procedimento citado no parágrafo anterior para determinar o valor do fluxo de permeado para os parâmetros ( T,  $\Delta P_{n+1}$ ). Este procedimento está ilustrado na Figura 3.2.

Na verificação da influência da temperatura, usou-se 1 L de suco para cada valor aplicado, sendo que a mudança de temperatura implica em um novo experimento e, conseqüentemente, na limpeza do equipamento.

A temperatura afeta o fluxo de permeado. Esta relação será mostrada em um gráfico de fluxo de permeado em função da temperatura a um valor de pressão previamente determinado.

### 3.3.3 Estudo do Modelo da Resistência

Conforme visto no capítulo 2, item 2.6.3, este modelo leva em conta que o fluxo de permeado tem que vencer a resistência da própria membrana e uma resistência adicional devido à formação da camada limite e da camada de polarização, constituída de partículas retidas na superfície da membrana. Os dados experimentais foram usados na equação 2.14 escrita abaixo, a fim de verificar se este modelo descreve o fenômeno que ocorre na ultrafiltração de suco de laranja.

$$J = \left( \frac{1}{R_m + R_f} \right) \Delta P \quad (2.14)$$

O coeficiente  $R_m$  foi obtido através de experimentos de ultrafiltração com água deionizada, nos quais fixava-se um valor de temperatura e variava-se os valores de pressão transmembrana. Utilizando a equação (2.13) foi feito o gráfico de  $J_{\text{água}}$  em função de  $\Delta P$  (Figura 3.3). O valor de  $R_m$  é dado pelo coeficiente da reta obtida.

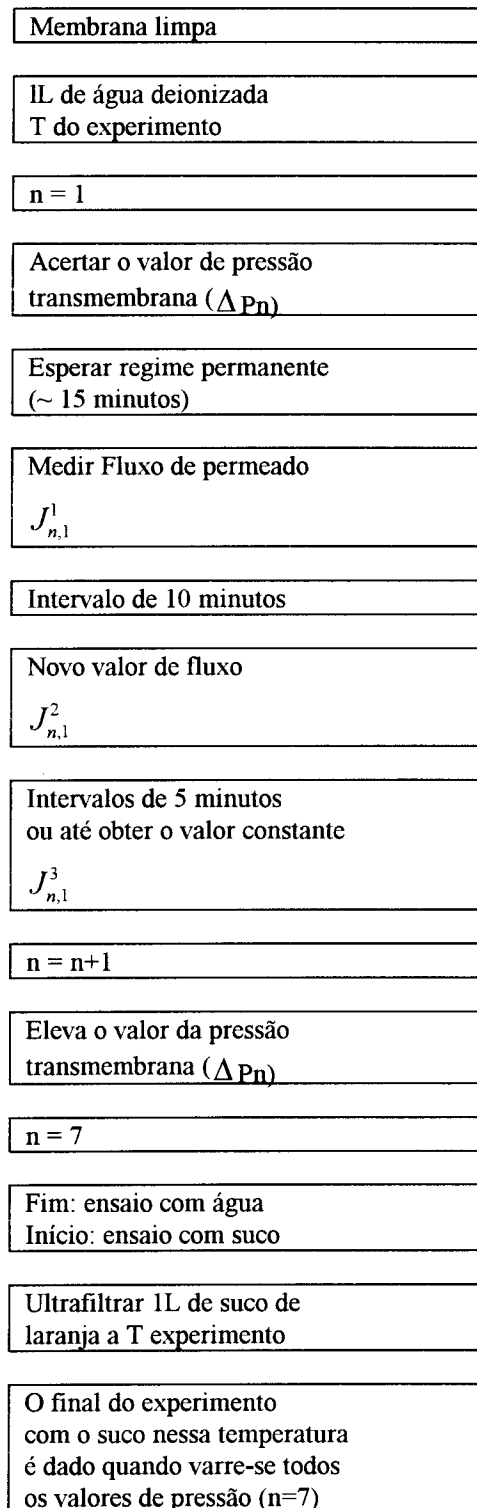


Figura 3.2 Fluxograma de desenvolvimento experimental (Influência Pressão)



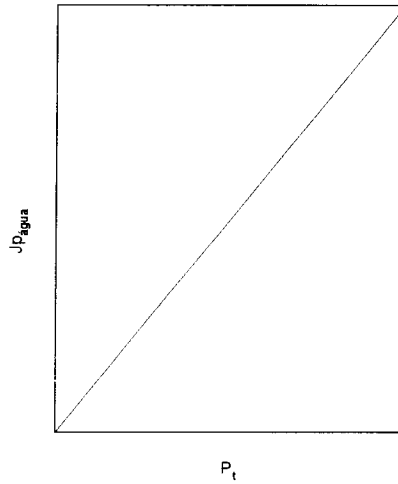


Figura 3.3  $J_p$  em função de  $\Delta P$  utilizando a água como fluido a ser ultrafiltrado

A resistência oferecida pela camada limite e camada de gel formada ( $R_f$ ) foi obtida pelo método dos mínimos quadrados, dado pelo gráfico de  $J_{p_{\text{SUÇO}}}$  em função de  $\Delta P$  (Figura 3.4). Esse gráfico foi construído a partir dos dados experimentais obtidos com a ultrafiltração de suco de laranja.

Se a curva obtida não for uma reta, este modelo não pode ser usado no cálculo de fluxo de permeado de suco de laranja. A equação (2.14) deverá ser modificada, para obter-se a linearização da curva. Neste caso, o modelo da resistência será ajustado inserindo um índice  $n_2$ , conforme CHERYAN (1986c). A equação (3.1) passa a representar este modelo, que não explica o desvio da linearidade. É utilizado para determinação das constantes experimentais.

$$J_p = \left( \frac{1}{R_m + R_f} \right) \Delta P^{n_2} = A \Delta P^{n_2} \quad (3.1)$$

O valor de  $[1/(R_m + R_f)]$  é dado pelo coeficiente linear da reta, com o valor de  $R_m$  previamente determinado (ultrafiltração de água deionizada) obtém-se o valor de  $R_f$ .

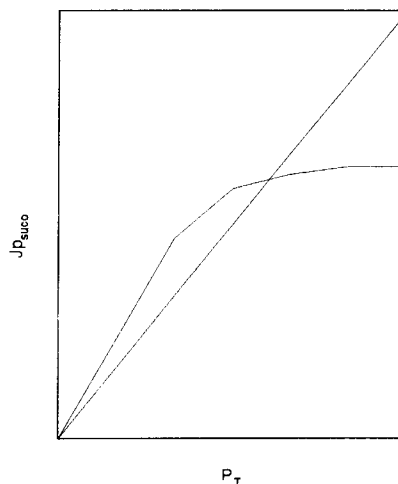


Figura 3.4 Fluxo de permeado de suco em função de  $\Delta P$

### 3.3.4 Efeito da Concentração de Alimentação

Definido o conjunto de parâmetros de operação 45°C e 3,0 bar para temperatura e pressão, respectivamente. Um litro de suco de laranja, adequadamente preparado, foi circulado pelo sistema até atingir regime estacionário. Esse regime foi definido a partir do instante em que o fluxo do permeado tornou-se independente do tempo. Isto foi considerado quando o decréscimo do fluxo foi inferior a 2% num intervalo de 20 - 30 minutos. Estabelecido o regime, mediu-se o fluxo de permeado, pelo método da balança-cronômetro, que consistia em coletar o permeado por 5 minutos, pesá-lo em balança semi-analítica e dividir o valor obtido pela área de permeação da membrana utilizada.

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: polpa, pectina, polifenóis, óleos essenciais, anticianogênicos, carotenóides fosfatos (CAPANELLI et alii, 1992). A mudança na concentração sobre um longo período de tempo (4 horas) foi expressa como fator de concentração ( $F_c$ ), dada pela relação abaixo.

$$F_c = \frac{\text{Volume inicial do fluido}}{\text{Volume do retentado}}$$

No fator de concentração igual a 2, repetiu-se o procedimento citado no item 3.3.2, onde verificou-se a influência de  $\Delta P$  para uma corrente de alimentação mais concentrada

O aumento da concentração na corrente de alimentação reduzia o fluxo do permeado com o tempo. A determinação desse fluxo foi feita inicialmente em intervalos de 5-5 minutos, nos primeiros 30 minutos de corrida experimental, os demais valores de fluxo foram determinados de 10 em 10 minutos. Esses valores são mostrados no apêndice A.

O típico decréscimo do fluxo de permeado, devido ao aumento da concentração da corrente de alimentação e ao material retido na superfície da membrana, segue uma relação semi-logarítmica dada pela equação 3.2 (BRESLAU e KILCULLEN, 1977).

$$J_p = K_1 - K_2 \ln(F_c) \quad (3.2)$$

onde:

$K_1$  e  $K_2$ : são constantes experimentais e

$F_c$ : fator de concentração.

### 3.3.5 Análises Físico-químicas

Foram realizadas algumas análises físico-químicas no suco a ser testado com o intuito de fazer-se alguma correção caso fosse necessária, e verificar a homogeneidade da matéria-prima.

As análises efetuadas foram: densidade, pH, viscosidade, porcentagem de sólidos solúveis ( $^{\circ}$ Brix) e sólidos em suspensão (teor de polpa). Os equipamentos usados na determinação desses parâmetros foram: picnômetro, viscosímetro capilar pHgâmetro, refratômetro e centrífuga.

A preparação das amostra e obtenção dos valores das análises realizadas seguem os métodos descritos pela AOAC 12 ed. (1975).

### 3.3.6 Limpeza da Membrana

A limpeza da membrana de ultrafiltração era realizada antes e após o processamento de suco de laranja, seguindo especificações do fabricante, que consistia em:

- Drenar o suco da unidade;
- Passar água deionizada a 80 °C para retirar o suco remanescente na unidade;
- Recircular solução de hidróxido de sódio (0,8%) a 80 °C por 30 minutos;
- Enxaguar com água deionizada até neutralização do pH;
- Recircular solução de ácido nítrico (0,5%), 55°C, por 30 minutos;
- Enxaguar com água deionizada até neutralização do pH;
- Recircular solução de hipoclorito de sódio (300 ppm) a temperatura ambiente por 30 minutos;
- Enxaguar com água deionizada.

Os intervalos usados para as soluções variavam no intervalo de 3 - 4 bar, enquanto que para o enxágue os valores eram de 2 - 3 bar. Quando a membrana não estava em uso, era mantida em solução 20 ppm de hipoclorito de sódio, com o objetivo de preservar as condições sanitárias.

Quando o procedimento de limpeza citado acima não era eficiente na recuperação do fluxo de permeado, utilizava-se detergente enzimático Pectinex 3xL. Deixava-se a membrana imersa numa solução 1% deste detergente por 3 - 5 dias e efetuava-se nova limpeza.

### **3.4 Visita à Instalações Industriais de Ultrafiltração para Suco de Laranja**

Os produtores de suco cítrico vêm empregando a técnica de ultrafiltração no processamento de suco concentrado com o objetivo de melhorar a qualidade do mesmo, reduzir custos na etapa de clarificação e fazer o reaproveitamento de subprodutos, por exemplo o "core-wash", utilizado na produção de suco secundário.

O alto investimento inicial na implantação dos equipamentos de ultrafiltração e troca iônica pode ser justificado pelo fato que um subproduto como o "core-wash" que antes era destinado à fabricação de ração e vendido a 100 dólares por tonelada, empregando-se essa tecnologia passa a ser vendido como suco secundário a 700 dólares por tonelada.

O rendimento calculado para extração de sólidos remanescente (suco secundário) na polpa e no "core wash" é de 2,0 Kg célula/caixa e de 6,0 Kg bagaço/caixa, respectivamente.

A instalação industrial de uma planta de UF e o esquema de funcionamento do processo estão ilustrados na Figura 3.5 e 3.6. Já o módulo e a membrana utilizados nesse processo estão representados na Figura 3.7.

O processo esquematizado na Figura 3.6 consiste em ultrafiltrar (B) suco fresco ou reconstituído, o qual foi submetido à etapa de pasteurização e separação de óleo (A). A etapa de ultrafiltração resulta em duas correntes: retentado (D) e permeado (C). O permeado passa através da coluna de adsorção (E), onde são retidos o limoneno, naringina, e outros compostos que conferem defeitos no sabor do suco. O permeado, que saiu da coluna de adsorção é juntado novamente à parte retida na ultrafiltração, e posteriormente, concentrado para obter o produto final.

Inicialmente, a ultrafiltração foi aplicada à indústrias cítricas brasileiras somente com a finalidade de aumentar a eficiência da coluna de resina, uma vez que o suco de laranja 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 e tangerina. O suco de limão clarificado é usado na produção de soda limonada e também vendido como suco pronto para beber. Já o suco de laranja clarificado é usado na fabricação de refrigerantes e bebidas à base de álcool (mercado consumidor externo). Outro subproduto em estudo é o "mel de laranja" obtido à partir do suco clarificado de laranja concentrado à 65 - 70 °Brix, em evaporadores de múltiplos efeitos.

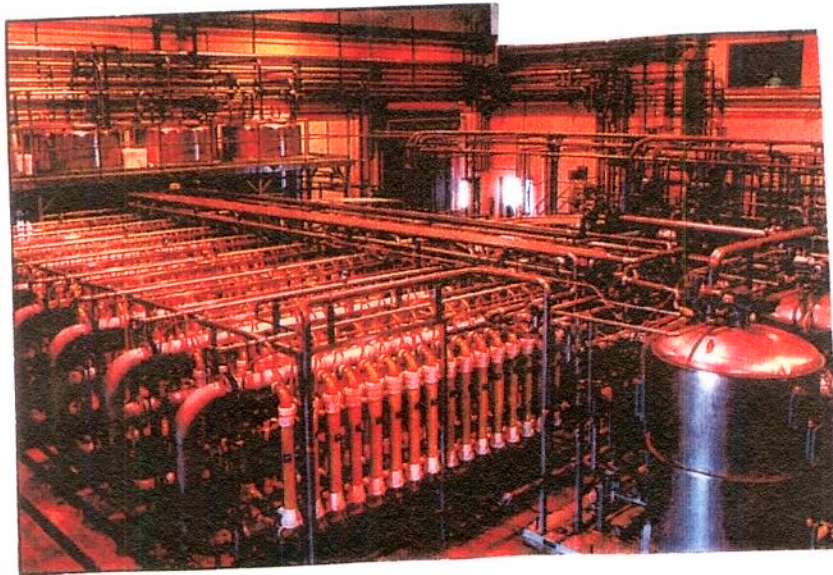
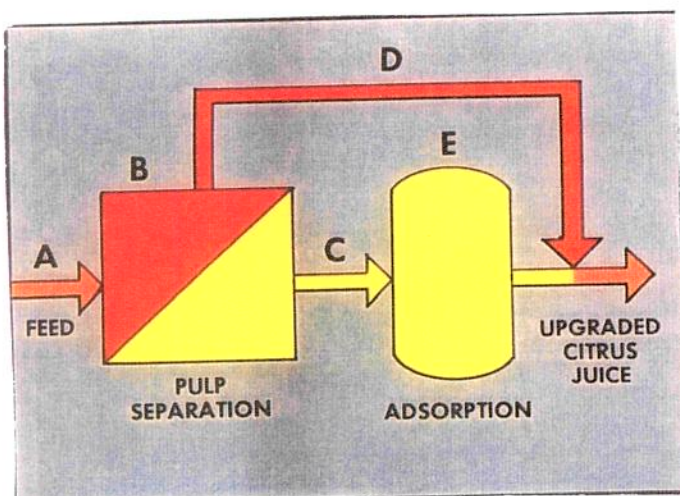


Figura 3.5 Equipamentos de UF usados no processamento cítrico



- A: alimentação
- B: ultrafiltração (separação de polpa)
- C: permeado
- D: retentado
- E: absorção polimérica (coluna de resina)

Figura 3.6 Esquematização da tecnologia combinada: separação por membrana e adsorção polimérica.

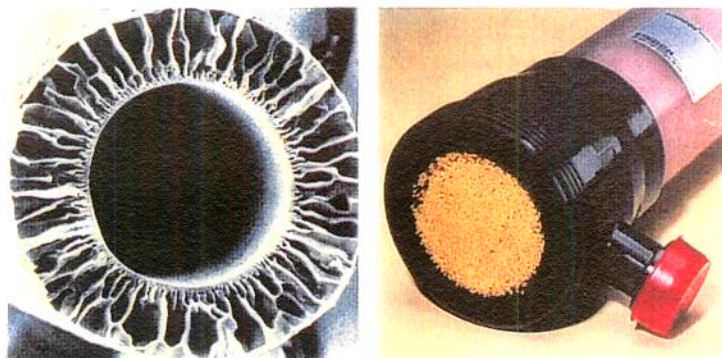


Figura 3.7 Membrana UF fibra oca, com 0,45 de diâmetro interno ( aumento 50x) e cartucho com diâmetro interno de 5".

O suco primário produzido no período de entre safra ou com a utilização de matérias-primas que não se encontram dentro dos padrões da indústria também é submetido ao emprego dessa tecnologia.

A produção de suco de laranja com o emprego de ultrafiltração está esquematizada na Figura 3.8.

O resíduo das etapas de extração, prensagem e centrifugação são submetidos a uma lavagem com água, operação contra-corrente, para a obtenção de sólidos solúveis remanescente no mesmo. Em seguida, o suco obtido passa por "finisher", centrífugas e "De oiler" (equipamento utilizado para pasteurização e diminuição do teor de óleo do suco). Os parâmetros de operação nessa etapa são 90 °C por 20 segundos.

O suco pasteurizado é pré-filtrado, visando a separação de sólidos suspensos de alto peso molecular, além de facilitar o controle do teor de polpa de entrada nos equipamentos de ultrafiltração. Esses filtros são de tecido com peso molecular de corte de 600  $\mu\text{m}$ .

Análises físico-químicas são efetuadas no suco que seguirá para a etapa de ultrafiltração. A caracterização desse suco é apresentada na Tabela 3.2. Esse procedimento é necessário visando a eliminação de fatores que diminuiriam a eficiência do desempenho da membrana de ultrafiltração.

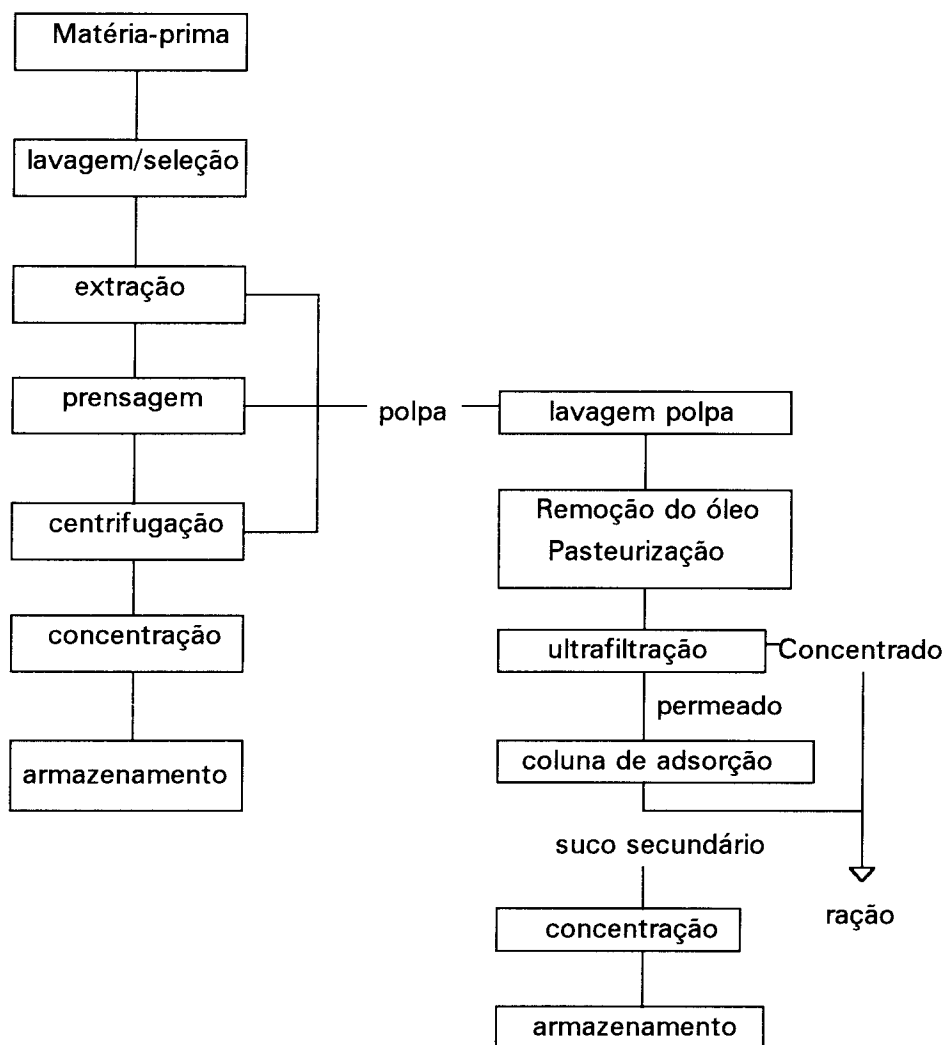


Figura 3.8 Método de processamento usado em algumas indústrias cítricas brasileiras.



Tabela 3.2 Características físico-químicas do suco a ser ultrafiltrado

Propriedades	Valores
Sólidos Solúveis	8 - 12 °Brix
Sólidos Suspensos	3 - 8 %
Teor de Óleo	máx 0,01 %
Viscosidade	3 - 5 cp

Para valores superiores aos mencionados na Tabela 3.2 pode ocorrer uma redução na vida útil da membrana. O óleo pode impermeabilizá-la e reagir quimicamente com o material da mesma. O teor elevado de polpa e sólidos solúveis podem aumentar a pressão do sistema, ocasionando o rompimento da membrana. A viscosidade deve ser controlada tanto para aumentar o rendimento do equipamento de ultrafiltração, como para evitar incrustações nos evaporadores. Se houver necessidade pode fazer-se adição de enzimas no suco a ser ultrafiltrado.

O suco entra a 50 °C no equipamento de ultrafiltração, que é dimensionalizado para a obtenção de um fator de concentração igual a 10. Esse fator é definido como a relação entre a vazão de alimentação pela vazão de retentado.

Da etapa de ultrafiltração são obtidos duas correntes (vide Figura 3.6): concentrado e permeado. O Permeado passa pela coluna de adsorção, onde são retirados os compostos que lhe conferem um sabor amargo saindo assim, o suco clarificado sem o gosto amargo.

Esse suco pode ou não ser misturado à corrente de retentado. Isto irá depender do tipo de produto final a ser obtido. Quando o retentado não é misturado ao permeado, ele é destinado à fabricação de ração, e o suco clarificado segue as outras etapas do processo (Figura 3.8). Já no caso de ocorrer a mistura "retentado + suco clarificado" obtém-se o suco não clarificado, que seguirá para a concentração e posterior armazenamento.

O suco secundário concentrado obtido pela tecnologia combinada separação por membranas e coluna de resina apresenta características analíticas semelhantes ao suco primário.

Os dados de uma instalação industrial de ultrafiltração e os dados obtidos em duas corridas experimentais em uma planta piloto, Koch Membrane Separations, são mostrados nas Tabelas B.2, B.3 e B.4, apêndice B.

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES**

No presente trabalho, os experimentos foram realizados em duplicata na avaliação da influência da temperatura, pressão transmembrana e concentração de alimentação sobre o fluxo de permeado através da membrana de ultrafiltração CARBOSEP M 8 (PMC 50.000 daltons).

Os valores testados de temperatura e pressão transmembrana média foram: 35, 40, 45, e 50°C e 0,7; 1,2; 2,2; 2,7; 3,2; 3,7; 4,2; e 5,2 bar, respectivamente. Já a concentração de alimentação foi avaliada em termo de um fator de concentração. Esse fator foi definido como a relação entre o volume inicial do suco dividido pelo volume de retentado, numa operação em batelada. Os fatores de concentração estudados foram: 1,0 e 2,0.

Antes de cada experimento realizado, a permeabilidade da membrana era verificada através de ensaios conduzidos com água deionizada a diferentes valores de pressão transmembrana e na temperatura do experimento de suco que seria realizado posteriormente. Será verificado a adequação dos dados obtidos experimentalmente com o modelo da resistência, já existente na literatura.

O suco de alimentação apresentava as características citadas na Tabela 3.1. O pH sempre foi ajustado para 3,67, para se ter a mesma condição em todos os experimentos.

A Tabela 4.1 apresenta valores de fluxo de permeado de suco, em função de diferentes valores de pressão transmembrana e temperatura obtidos como descritos no item 3.3.2. O fluxo de água deionizada era medido a diferentes temperaturas para verificar a mudança de permeabilidade da membrana. Esses valores são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 Dados de UF de suco de laranja, com recirculação de permeado e concentrado.

Jp suco ( $10^{-3}$ Kg/m <sup>2</sup> s)				
$\Delta P$ (bar)	35°C	40°C	45°C	50°C
0,7	0,281	0,307	0,349	0,369
1,2	0,405	0,472	0,514	0,547
2,2	0,514	0,653	0,687	0,734
2,7	0,543	0,703	0,733	0,773
3,2	0,561	0,721	0,751	0,784
3,7	0,557	0,713	0,745	0,779
4,2	0,543	0,697	0,739	0,766
5,2	0,536	0,692	0,735	0,759

Tabela 4.2 Dados de UF obtidos dos experimentos com água deionizada, realizados após a etapa de limpeza.

Jp água ( $10^{-3}$ Kg/m <sup>2</sup> s)				
$\Delta P$ (bar)	35°C	40°C	45°C	50°C
0,7	1,119	1,260	1,472	1,603
1,2	2,360	2,756	2,954	3,294
2,2	4,369	5,091	5,415	6,029
2,7	5,040	5,804	6,238	7,091
3,2	5,935	6,687	7,243	7,895
3,7	6,572	7,291	7,573	8,461
4,2	6,918	7,612	7,879	8,758
5,2	7,689	8,306	8,568	9,509

#### 4.1 Efeito da Pressão Transmembrana sobre o Fluxo de Permeado

Na verificação do efeito da pressão transmembrana sobre o fluxo de permeado, tanto de água como de suco, foram construídos os gráficos das Figuras 4.1 - 4.3, a partir dos dados das Tabelas 4.1 e 4.2.

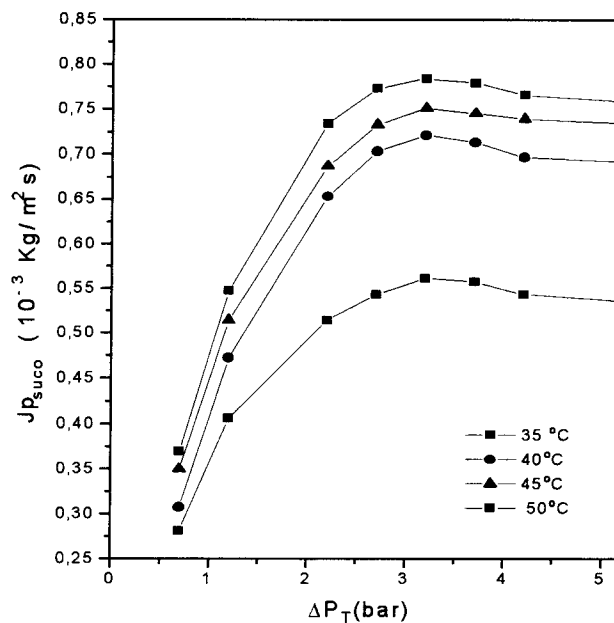


Figura 4.1 Efeito da pressão transmembrana média no fluxo de permeado a diferentes temperaturas.

Como pode ser observado na Figura 4.1, os valores de fluxo aumentam até um certo valor de pressão transmembrana ( $\Delta P_T \approx 3,7$  bar) e então a partir desse valor, o aumento da pressão provoca uma pequena redução do fluxo de permeado que, posteriormente, mantém-se praticamente constante. A curva obtida é semelhante ao comportamento das curvas apresentadas nos trabalhos de BAKER et alii (1979) e CHERYAN (1977). No entanto, essa tendência difere das curvas apresentadas no trabalho de KIRK et alii (1983), onde o valor de fluxo de permeado começa a decrescer depois de alcançar um valor crítico de pressão transmembrana

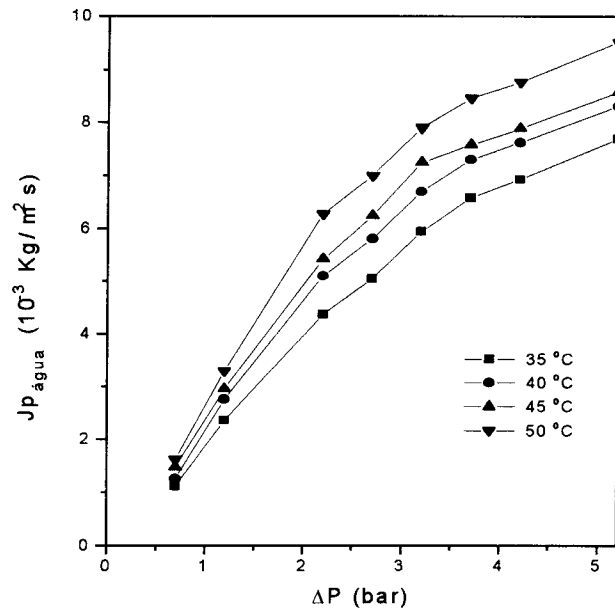


Figura 4.2 Efeito da pressão transmembrana média no fluxo de permeado de água deionizada a diferentes temperaturas

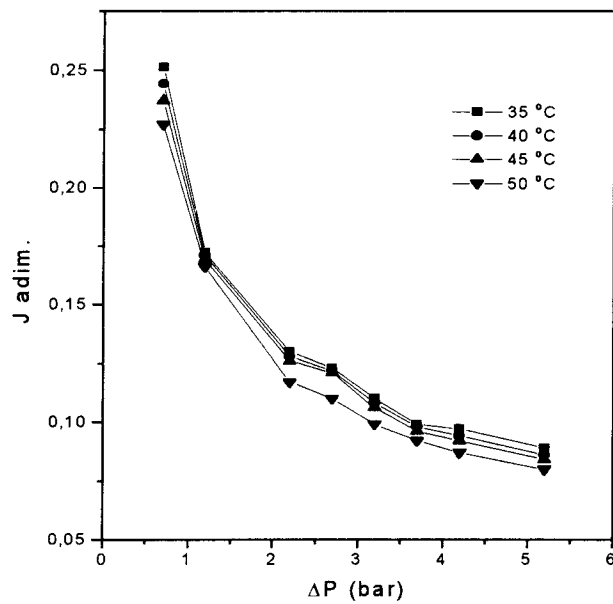


Figura 4.3 Gráfico do fluxo de permeado adimensional em função da pressão de transmembrana média.

Cada curva representada na Figura 4.1 corresponde à realização de um ensaio de ultrafiltração. Entre os ensaios foi feita a etapa de limpeza e verificada a permeabilidade da membrana à temperatura que seria realizado o próximo experimento.

CHERYAN (1977) avaliou também o efeito de pressão transmembrana para ultrafiltração de água pura a 50 °C em módulo de fibra oca (ROMICON HF15 -45 - XM50) e encontrou uma relação diretamente proporcional entre  $J_{p_{\text{água}}}$  e o  $\Delta P$ . No entanto, como pode ser observado na Figura 4.2, essa relação não foi perfeitamente linear, a não ser para valores de  $\Delta P$  menor que 2,7 bar.

O desvio da linearidade pode ser justificado pelo fato de que a membrana em uso não apresentava as características iniciais de permeabilidade, devido à sua extensa utilização em outros experimentos. Possivelmente devem existir pequenas partículas incrustadas na membrana. Quando se aplica altas pressões, pode estar ocorrendo o fenômeno de compactação e, conseqüentemente o valor de  $J_{p_{\text{água}}}$  é menor do que o valor esperado.

O fluxo adimensional da Figura 4.3 é dado pela relação entre o fluxos de permeado de suco por água, retirados da Tabela 4.1 e 4.2. Esse gráfico foi construído na tentativa de um primeiro passo a ser dado no longo caminho da adimensionalização dos parâmetros que influem no processo de ultrafiltração. Nos processos de engenharia essa adimensionalização dos parâmetros é de importância fundamental na ampliação ou redução de escalas de plantas industriais. No caso de suco de laranja, o fluxo adimensional mostrou comportamento decrescente com o aumento do valor de pressão transmembrana e da temperatura.

Para a temperatura de 50 °C foi construído o gráfico de  $J_p$  em função de  $\Delta P$ , mostrado na Figura 4.4, deixando nítida a diferença de permeabilidade da membrana para diferentes fluidos.

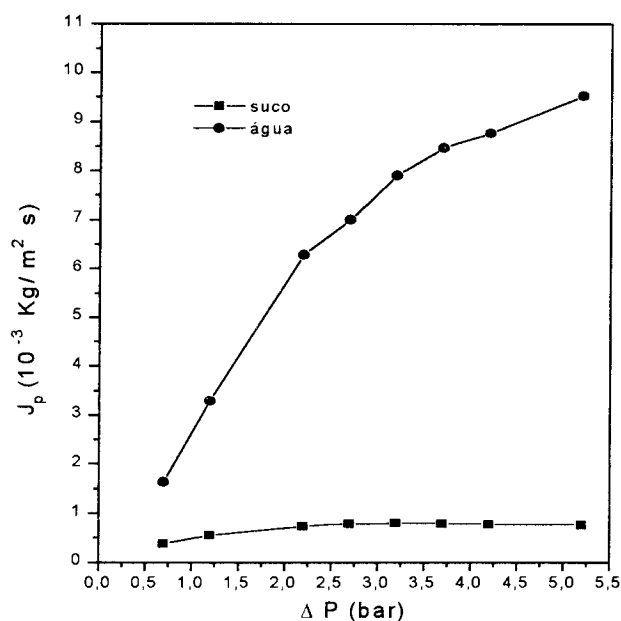


Figura 4.4 comparação entre o efeito da pressão de transmembrana média em função do fluxo de permeado de suco e da água deionizada a 50°C

A diferença de permeabilidade está associada à formação da camada de gel, no caso do suco de laranja, que passa a ser mais um obstáculo na passagem do suco através da membrana. Muitas vezes, a resistência oferecida pela camada formada na superfície da membrana é bem maior que a resistência intrínseca da membrana. Quando isto acontece, pode-se dizer que o fluxo de permeado será controlado por fatores que influenciam a transferência de massa do material depositado na membrana para a corrente de alimentação (AIMAR et alii 1986).

#### 4.2 Estudo do Modelo de Resistência para Ultrafiltração de Suco de Laranja.

O processo de ultrafiltração realizado a baixas pressões pode ser descrito pelo modelo da resistência modificada sem compactação da camada de gel. Considerando valores de pressão transmembrana no intervalo de 0,7 - 2,7 bar a 50°C e os dados das Tabelas 4.1 e 4.2 foram feito os gráficos da Figuras 4.5 - 4.7. Na determinação das constantes do modelo da resistência foi usado o programa gráfico ORIGIN 3.0. O procedimento do cálculo de  $R_m$  e  $R_f$  foi descrito no item 3.3.3.



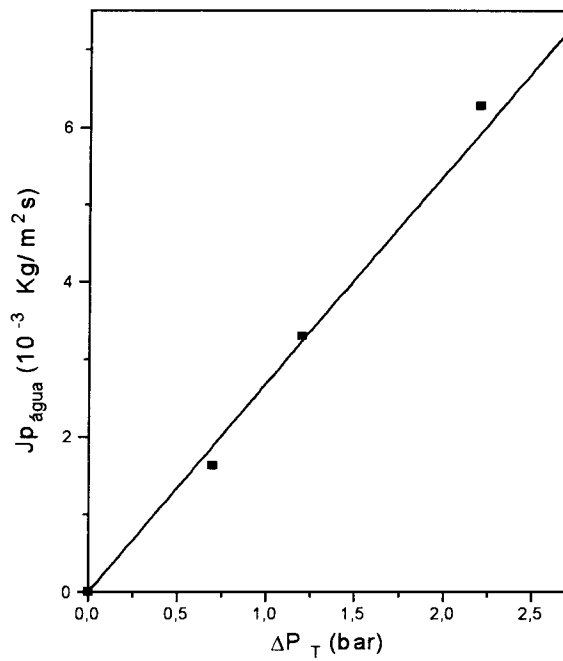


Figura 4.5 Fluxo de água em função da pressão transmembrana a 50 °C

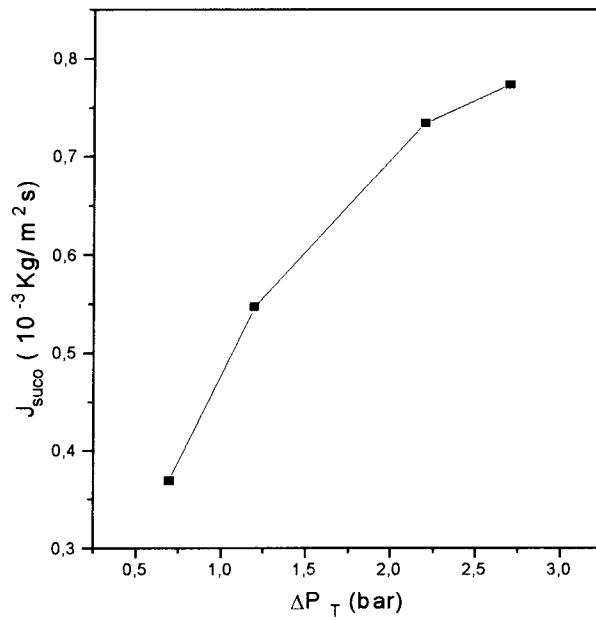


Figura 4.6 Fluxo permeado de suco de laranja submetido a diferentes valores de pressão transmembrana  $\Delta P_T$  a 50°C

Fazendo a linearização da curva obtida no gráfico de Jsuco em função de  $\Delta P_t$  obtém-se o valor da resistência devido à formação da camada de gel ( $R_f$ ), dada pela Figura 4.7.

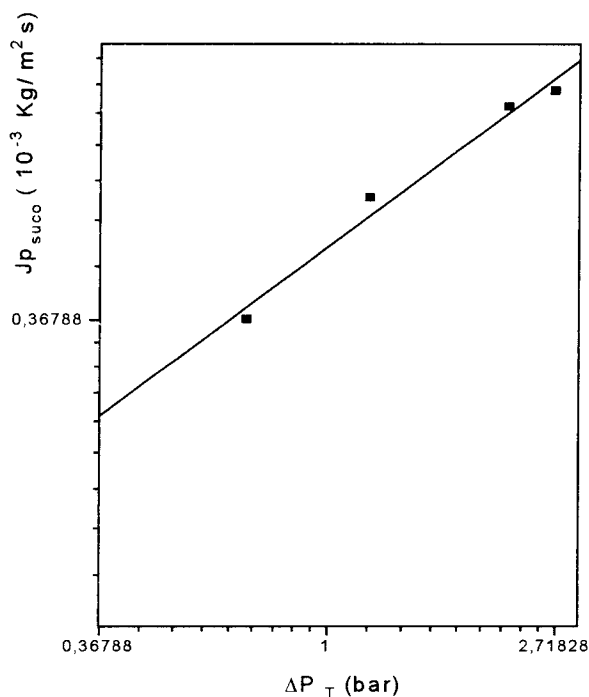


Figura 4.7 Linearização do gráfico de fluxo de permeado em função da pressão transmembrana a 50°C.

Usando a equação da resistência modificada dada por CHERYAN (1986c), equação 3.1, e uma vez determinado o valor de  $R_m$  (Figura 4.5), obtém-se  $R_f$  e  $n_4$ . Esses valores são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Valores das constante do modelo da Resistência

Constantes	Valores
$R_m$	$3,722 \cdot 10^2 \text{ (bar m}^2 \text{ s)/Kg}$
$R_f$	$1,7714 \cdot 10^3 \text{ (bar m}^2 \text{ s)/Kg}$
$A$	$0,4665 \cdot 10^{-2} \text{ Kg/(bar m}^2 \text{ s)}$
$n_4$	0,54

Com os valores das constantes determinados pode-se calcular valores teóricos de fluxo de permeado para outros valores de pressão transmembrana que não foram medidos experimentalmente (Figura 4.8). Este modelo é válido para a região de ultrafiltração independente da pressão ( $R_m < R_f$ ). Conforme pode ser observado na Tabela 4.3 o valor da resistência oferecida pela camada de gel formada ( $R_f$ ) é bem maior que a resistência intrínseca da membrana ( $R_m$ ).

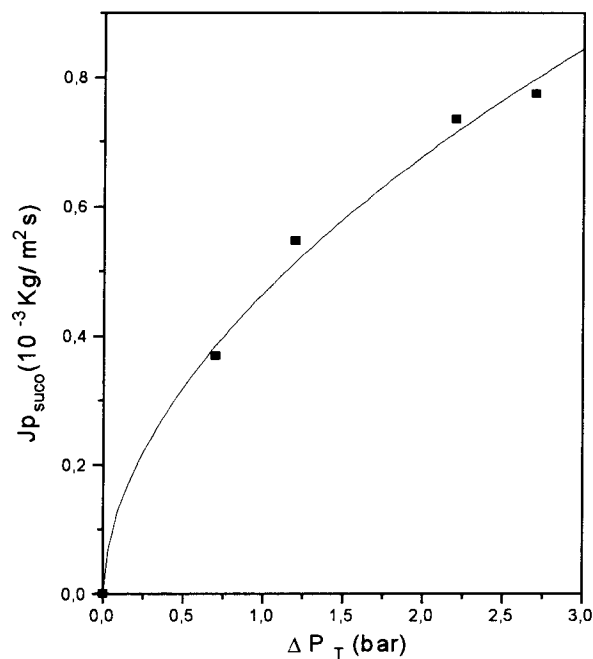


Figura 4.8 Comparação entre os valores calculados pelo modelo da resistência modificada e valores experimentais

Na Figura 4.8 pode ser observado o ajuste do modelo da resistência modificada aos pontos experimentais. A curva indica os valores calculados, e os pontos, os valores obtidos nos experimentos. Através desse modelo não foi possível ajustar os valores de fluxo para  $\Delta P_T \geq 3,2$  bar, visto que os valores calculados são bem maiores que os valores experimentais obtidos. Essa diferença de valores possivelmente deve-se ao efeito da compactação da camada de gel, o que não é considerado nesse modelo.

### 4.3 Efeito da Concentração de Alimentação

Em alguns experimentos, o permeado foi coletado e recirculava o retentado. Isto tornou a linha de alimentação cada vez mais concentrada em substâncias retidas pela membrana. A mudança na concentração para um período de tempo considerável (4h) foi expressa em termos do fator de concentração, definido no item 3.3.4.

Os valores obtidos no experimento de concentração encontram-se na Tabela A.2 e ilustrados na Figura 4.9.

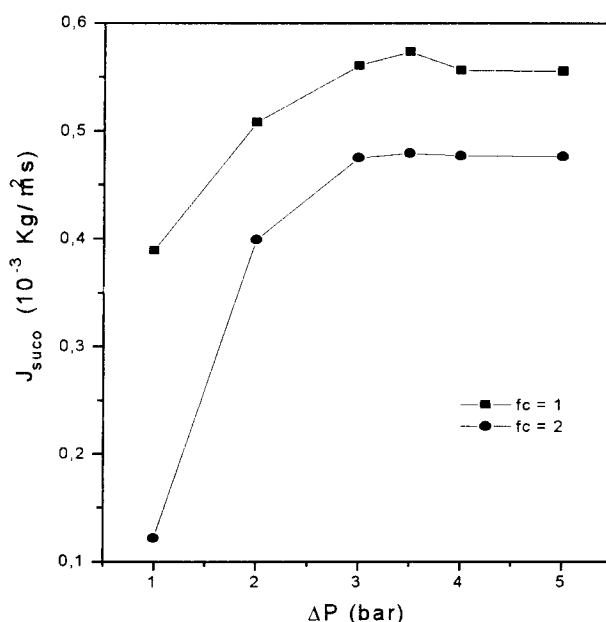


Figura 4.9 Efeito da concentração de alimentação no fluxo de permeado em vários valores de pressão transmembrana média.

Os resultados da Figura 4.9 mostram que o valor ótimo de pressão transmembrana para obter um valor de fluxo máximo não mudou quando a corrente de alimentação se tornou mais concentrada. Isto sugere que a pressão transmembrana não precisa ser ajustada para obtenção de valores máximos de fluxo permeado durante um processo. KIRK (1983) encontrou esse mesmo resultado para ultrafiltração do suco de pera.

Nesse experimento, o aumento da concentração na linha de alimentação reduzia o fluxo de permeado. Os dados que comprovam essa relação são mostrados na Tabela A.1 e na Figura 4.10.

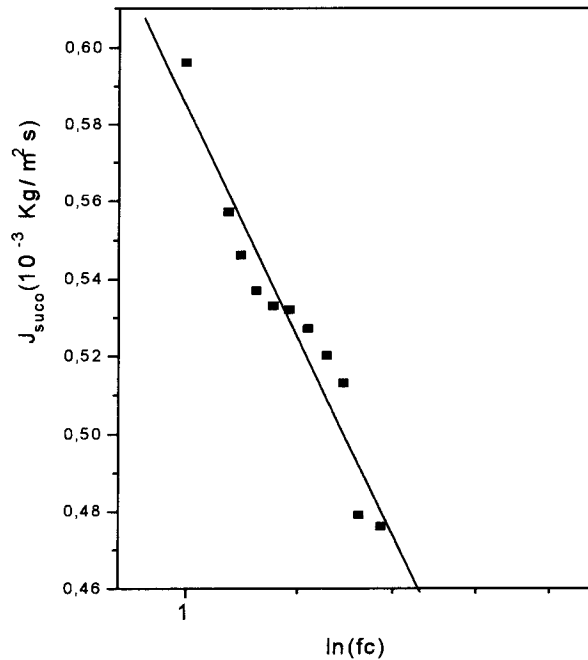


Figura 4.10 Efeito do fator de concentração e no fluxo de permeado a 50°C e  $\Delta P_T = 3bar$  e suco 11°Brix

Pode-se observar pela Figura 4.10 que o fluxo decresce linearmente com a logaritmo da concentração e obedece a relação formulada por BRESLAU e KILCULLEN (1977), dada pela equação 3.2. Do gráfico acima obtém-se as constantes experimentais escritas abaixo:

$$K_1 = 0,5704$$

$$K_2 = 0,1799.$$

A relação do fluxo de permeado em função do logaritmo do fator de concentração, também está de acordo com HEATHERBELL et alii (1977) e KIRK et alii (1983) encontrado para suco de maçã e de pera, respectivamente.

A redução do fluxo de permeado, nos experimentos de concentração, também pode ser expressa em função do tempo, Figura 4.11. Os dados são apresentados na Tabela A..1, apêndice A.

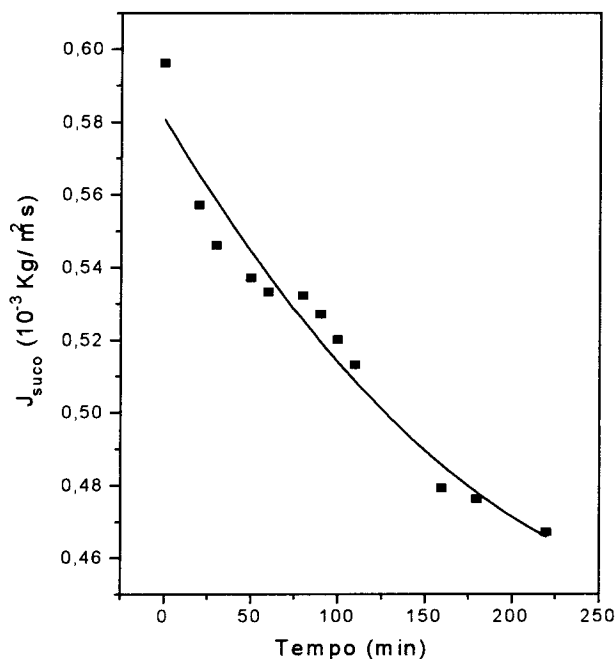


Figura 4.11 Declínio do fluxo de permeado com o tempo na pressão transmembrana média de 3 bar, a 50°C.

Na Figura 4.11, pode-se observar que houve uma redução de 20 % no fluxo de permeado em 220 minutos, aproximadamente.

#### 4.4 Efeito Temperatura

A temperatura influencia a viscosidade e densidade do suco a ser ultrafiltrado e, conseqüentemente, no valor de fluxo de permeado, conforme mostra a Figura 4.12.

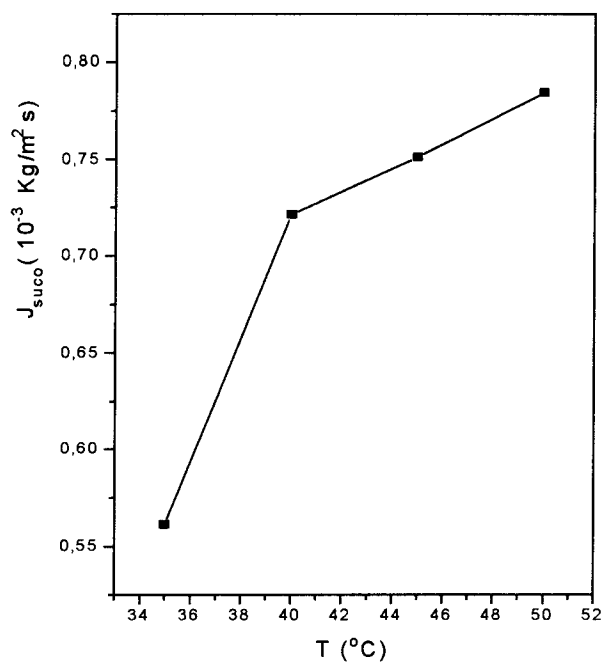


Figura 4.12 Relação entre o fluxo de permeado e temperatura para um valor de pressão transmembrana média de 3 bar

Na Figura 4.12 pode-se observar que o aumento na temperatura provoca um aumento no fluxo de permeado. No entanto, esse aumento de temperatura está associado à qualidade final do suco bem como aos custos de energia. As indústrias cítricas ultrafiltram sucos cítricos a 50°C, sendo essa uma das razões que muitos experimentos foram conduzidos nessa temperatura.

## **CAPÍTULO 5: SUGESTÕES E CONCLUSÕES**

O modelo adotado nesse trabalho, baseado na lei de Darcy para o escoamento em leitos porosos (modelo da resistência modificada), foi relativamente satisfatório para pressões menores do que 2,7 bar. Este fato pode ser evidenciado através dos resultados obtidos, conforme pode ser visto nas Figura 4.2 , 4.5 e 4.7.

O valor da  $R_m$ , fornecido pelo fabricante das membranas, não foi confirmado através dos experimentos no laboratório. A incrustação da membrana devido ao seu uso extensivo pode ser uma das explicações dada para justificar essa diferença de valores. Este fato é importante, principalmente quando se considera experimentos de controle em laboratório, pois as características da membrana podem estar mudando de um experimento para outro. Daí a importância de experimentos de controle, como aqueles feitos com água.

Analisou-se a tendência da curva dada pelos pontos experimentais de fluxo de permeado versus o logaritmo da concentração, Figura 4.9. A curva obtida é semelhante àquela dos trabalhos publicados em literatura especializada, demonstrando que a fenomenologia é a mesma.

Na região controlada pela formação da camada de gel, verificou-se que a pressão transmembrana exerce pouca influência no aumento ou redução do fluxo de permeado (Figura 4.1). Segundo alguns autores, como CHERYAN (1986c) e KULKARNI et alii (1992), os parâmetros significativos na obtenção de fluxo de permeado são: temperatura, velocidade e concentração de alimentação. Quanto maior a temperatura maior será o valor obtido para o fluxo de permeado. Já para a concentração de alimentação, obteve-se o resultado de que quanto menor o seu valor, maior a obtenção de fluxo.

O efeito da velocidade de alimentação não foi estudado nesse trabalho, mas sabe-se que quanto maior a velocidade aplicada, maior será o valor de fluxo de permeado, uma vez que aumentando a velocidade aumenta o número de Reynolds e, conseqüentemente o arraste de sólidos acumulados na superfície da membrana.



Fica como sugestão para trabalhos futuros o desenvolvimento de equações mais abrangentes para estimar o fluxo na operação de ultrafiltração. Tais modelos deverão ser capazes de descrever a influência sobre o fluxo, de parâmetros importantes tais como: a natureza química da membrana, as interações soluto/membrana, interações entre os próprios constituintes do fluido a ser ultrafiltrado e as características de separação das membranas. Para tanto, esforços deverão ser despendidos no sentido de analisar experimentalmente, as interações entre membranas e os componentes da solução. É importante também analisar as características de separação das membranas.

Além do desenvolvimento de modelos, deveriam ser feitos estudos sobre a influência da viscosidade, pH e tratamento enzimático, no fluxo de permeado. As indústrias cítricas têm interesse nesse ponto, uma vez que o aumento da viscosidade do suco diminui o rendimento dos equipamentos de ultrafiltração. É comum a adição de enzimas para reduzir o tamanho das moléculas que formam a camada de polarização, com o objetivo de facilitar o processo.

## CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIMAR, P.; BAKLOUT, S. & SANCHEZ, V. Membrane-solute interactions: influence on pure solvent transfe during ultrafiltration. Journal of Membrane Science 29: 207 - 224, 1986.
- BAKER, R. W. & STRATHMANN, H. Ultrafiltration of macromolecular solutions with high flux membranes. Journal of Applied Polymer Science 14: 1197 - 1214, 1970.
- BEATON, N. C. Ultrafiltration and reverse osmosis in the dairy industry - An introduction to sanitary considerations. Journal Food Protection 42 (7): 584 - 590, 1979.
- BEREZOVSKY, N. Future fruit juice technology review. Confructa 29 (3): 185 - 190, 1985.
- BLANCK, R. G. & EYKAMP, E. Fruit juice ultrafiltration. AIChE. Symposium Series 82 (250): 59 - 65, 1986.
- BRESLAU, B. R. & KILCULLEN, B. M. Holow fiber ultrafiltration of cottage, cheese whey: performance study. Journal Dairy Science 60: 1379, 1977
- BUI, K.; DIRCK, R.; MOULIN, G.; GALZY, P. Partial concentration of red wine by reverse osmosis. J. Food Sci. 53 (2): 647 - 648, 1988.
- BURQUIST, H. L. (coord.) Liberização comercial de desenvolvimento do setor agrícola brasileiro. Brasília: IPEA, 1994.216 p. (Série Estudos de Política Agrícola. Relatório de Pesquisas, 14)
- CAPANNELLI, G.; BOTTINO, A.; MUNARI, S.; BALLARINO, G.; MIRZAIAN, H.; RISPOLI, G.; LISTER, D. G.; MASCHIO, G. Ultrafiltration of fresh orange and lemon juices. Food Science & Tecnology (Lebensmittel - Wissenschaft & Technologie) 25 (6): 518 - 522, 1992.
- CHEN, C. S.; NAGY, S.& SHAW, P. E. Orange and tangerine juices. In: CHEN, C. S.; NAGY, S. & SHAW, P. E., ed. Fruit juice processing technology. Flórida, AGSCIENCE. p. 127 - 145, 1992.

- CHERYAN, M. Mass transfer characteristics of hollow fiber ultrafiltration of soy protein systems. J. Food Proc. Eng. 1: 169 - 287, 1977.
- CHERYAN, M. Introduction. In: CHERYAN, M, ed. Ultrafiltration handbook. Lancaster, Technomic. Cap. 1, p. 1 - 24, 1986a
- CHERYAN, M. Membrane chemistry, structure and function. In: CHERYAN, M., ed. Ultrafiltration handbook. Lancaster, Technomic. Cap. 2, p. 27 - 52, 1986b.
- CHERYAN, M. Modelling of ultrafiltration processes. In CHERYAN, M., ed. Ultrafiltration handbook. Lancaster, Technomic. Cap. 4, p. 73 - 126, 1986c.
- CHERYAN, M. Fouling of ultrafiltration membranes In: CHERYAN, M., ed. Ultrafiltration handbook. Lancaster, Technomic. Cap. 6, p. 171 - 98, 1986d.
- CHIANG, B. H. & CHERYAN, M. Modelling of hollow fiber ultrafiltration of skim milk under mass-transfer conditions. J. Food Eng. 6 (4): 241 - 55, 1987.
- CHERYAN, M.; KUO, K. P. Hollow fibers and spiral wound modules for ultrafiltration of whey: energy consumption and performance. Journal Dairy science, 67: 1406 - 1413, 1984.
- DELANEY, R. A. M. Composition, properties and uses of whey protein concentrates. Journal of the Society of Dairy Technology, 29: 91 - 101, 1976.
- DZIEZAK, J. D. Membrane separation technology offers processors unlimited potential. Food Technol. 44 (9): 108 -13, 1990.
- EYKAMP, W. & STEEN, J. Ultrafiltration and reverse osmosis. In: ROUSSEAU, R. W., ed. Handbook of separation technology. New York, Wiley. Cap 18, p. 826 - 839, 1987.
- FANE, A. G.; FELL, C. J. D. & WATERS, A. G. The relationship between membrane surface pore characteristics and flux for ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science 9: 245 - 262, 1981.
- FANE, A. G. Pressure-driven membrane processes - microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis. In: ESCOLA LATINO AMERICANA DE PROCESSOS COM MEMBRANAS 1. Rio de Janeiro, 3 - 6 ago, 1994. Anais: Rio de Janeiro, SEBRAE/FINEP/CNPq/ UFRJ, 1994.

- FERGUSON, P. H. Membrane processing in the food and dairy industries. In: FIELD, R. W. & HOWELL, J. A., ed. Process engineering in the food industry, New York, Elsevier Science. p. - , 1989.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L. & ANDERSEN, L. B. Operações de transferência de massa. In: FOUST, A. S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L. & ANDERSEN, L. B., ed. Princípios de operações unitárias. Rio de Janeiro, Guanabara Dois. Cap 2, p. 14 -5, 1982.
- GLOVER, F. A. Modifications to the composition of milk. In: ROBINSON, R. K., ed. Modern dairy technology: advances in milk processing. New York, Elsevier Applied Science. Cap. 5, p. 237 - 54, 1986.
- HANSENS, T. R.; NISPEN, J. G. M.; KOERTS, K. Ultrafiltration as an alternative for raw juice purification in the beet sugar industry. International of Sugar Journal, 1028 (86): 227 -230, 1984.
- HARBERT, A. C. Introdução aos processos de separação com membranas. In: ESCOLA LATINO AMERICANA DE PROCESSOS COM MEMBRANAS 1. Rio de Janeiro, 3 - 6 ago, 1994. Anais: Rio de Janeiro, SEBRAE/FINEP/CNPq/ UFRJ, 1994.
- HEATHERBELL, D. A.; SHORT, J. L. & STAUEBI, P. Apple juice clarification by ultrafiltration. Confructa 22 (5/6): 157-168, 1977.
- HERNANDEZ, E.; CHEN, C. S.; SHAW, P.E.; CARTER, R. D. & BARROS, S. Ultrafiltration of orange juice: effect on soluble solids, suspended solids, and aroma. J. Agric. Food Chem. 40 (6): 986 - 8, 1992a.
- HERNANDEZ, E.; COUTURE, R.; ROUSEFF, R.; CHEN, C. S. & BARROS, S. Evaluation of ultrafiltration and adsorption to debitter grapefruit juice and grapefruit pulp wash. J. Food Sci. 57 (3): 664 - 66, 1992b.
- KENNEDY, F. New technology in citrus processing. Confructa 35 (5): 124 - 35, 1991.
- KIMURA, S. Transport phenomena in membrane separation process. J. Chem. Eng. Japan 25 (5): 469 -76, 1992.

- KIRK, D. E.; MONTGOMERY, M. W. & KORTEKASS, M. G. Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. J. Food Sci 48 (6): 1663 -66, 1983.
- KOCH MEMBRANE SYSTEMS, INC. Upgrades your citrus juices. Catálogo de divulgação. Koch Membrane Systems, Inc., 1993.
- KÖSEOGLU, S. S.; LAWHON, J. T. & LUSAS, E. W. Use of membranes in citrus juice processing. Food Technology 44(12): 90 - 7, 1990.
- KÖSEOGLU, S.S.; LAWHOW, J. T. & LUSAS, E. W. Vegetable juices produced with membrane technology. Food Technology 45(1): 124 -130,1991.
- KULKARNI, S. S.; FUNK, E. W. & LI, N. N. Theory and mechanistic concepts. In: KULKARNI, S. S.; FUNK, E. W. & LI, N. N.; ed. Ultrafiltration Handbook. New York. Van Nostrand Reinhold. Cap. 27, p. 398 - 407, 1992.
- MASSARANI, G. Publicação didática, filtração COPPE/UFRJ, 1978.
- MAUBOIS, J. L. Ultrafiltration of whey. J. Soc. Dairy Technol. 33 (2): 55 - 58, 1980.
- MAUBOIS, J. L. New applications of membrane technology in the dairy industry. Austr. J. Dairy Technol. 46 (2): 91 - 5, 1991.
- MERIN, U. & CHERYAN, M. Factors affecting the mechanism of flux decling during ultrfiltration of cottage cheese whey. J.Food Process Preserv. 4:183 - 198, 1980.
- MELLO, E. M. Obtenção e caracterização de concentrado proteico do soro de queijo, por ultrafiltração. Campinas. 118 p. Tese (Mestrado), D.T.A. - Fac. Eng. Alimentos - UNICAMP, 1989.
- MICRODYN - Crossflow microfiltration with PBW. Catálogo de divulgação. Microdyn technologies, Inc., 1988.
- MORETTI, R. H. Contribuição ao estudo de fracionamento de soro de queijo por ultrafiltração. Campinas. 82p. Tese (Doutorado), D.T.A. - Fac. Eng. Alimentos - UNICAMP, 1973.

- NABETANI, H.; NAKAJIMA, M.; WATANABE, A; NAKAO, S.I.; KIMURA, S. Effects of osmotic pressure and adsorption on ultrafiltration of ovalbumin. AIChe Journal 36 (6): 907 - 915, 1990.
- NAKAO, S. I. & KIMURA, S. - Analysis of solutes rejection in ultrafiltration. Journal of Chemical Engineering of Japan 14 (1): 32 - 37, 1981.
- NAKAO, S. I.; NAKAMURA, T.; KIMURA, S. Characteristics of macromolecular gel layer formed on ultrafiltration tubular membrane. AICHE. J. 25 (4): 615 - 622, 1979.
- PAULSON, D. J.; WILSON, R. L. & SPATZ, D. D. Crossflow membrane technology and its applications. Food Technol. 38 (12): 77 - 87, 1984.
- PETRUS, J. C. C. & PASSOS, M. H. C. R. Concentração do soro lácteo por ultrafiltração tangencial. Campinas. 58p. (Monografia apresentada em TP 160 - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas), 1993.
- PORTER, M. C. & MICHAELS, A. S. Applications of membrane ultrafiltration to food processing. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF FOOD SCIENCE TECHNOLOGY, 3. Washington, D.C. 1970. Proceedings. Institute of Food Technology, p. 67 - 81, 1971.
- PORTER, M. C. Concentration polarization with membrane ultrafiltration. Ind. Eng. Chem. Res. Develop. 11 (3): 234 - 48, 1972.
- RENNER, E. & SALAM, M. H. A. Basic principles In: RENNER, E. & SALAM, M. H. A., ed. Applications of ultrafiltration in the industry. London, Elsevier Science. Cap. 2, p. 7 - 29, 1991.
- SUTHERLAND, J. & FREE, M. J. A method for monitoring leakage through membranes during ultrafiltration of milk. Austr. J. Dairy Techn. 46 (1): 40 - 2, 1991.
- VATAI, G. & TEKIE, M. N. Ultrafiltration of pectin solutions in hollow-fibre modules. Food Science & Technology (Lebensmittel - Wissenschaft & Technologie) 24 (6): 566 - 568, 1991.

VIOTTO, W. Ultrafiltração de soro doce de queijo minas frescal: Efeito de pré-tratamentos do soro no desempenho da membrana e na composição e solubilidade do concentrado proteico do soro. Campinas. 213p. Tese (Doutorado), D. T.A. - Fac. Eng. Alim. - UNICAMP, 1993.

## **APÊNDICES**



## APÊNCIDE A

Tabela A.1 Dados obtidos no experimento de concentração

Tempo	Jp (g / m <sup>2</sup> s)	Fc
0	0,596	1,000
20	0,557	1,069
30	0,546	1,091
50	0,537	1,147
60	0,533	1,176
80	0,532	1,247
90	0,527	1,280
100	0,520	1,316
110	0,513	1,357
160	0,479	1,562
180	0,476	1,706
220	0,467	1,904

Tabela A.2 Efeito da pressão transmembrana sobre a concentração de alimentação

$\Delta P_T$	Jp <sub>suco</sub> (g/m <sup>2</sup> s)	
	Fc = 1	Fc = 2
1,2	0,389	0,122
2,2	0,508	0,399
3,2	0,560	0,475
37	0,573	0,480
4,2	0,556	0,477
5,2	0,555	0,477

## APÊNDICE B

Os dados apresentados abaixo foram obtidos em uma planta piloto pertencente a KOCH MEMBRANE SEPARATIONS. Esse equipamento operava em batelada e apresentava as seguintes características: 4 ft<sup>2</sup> de área de permeação; 75 milésimo de polegada de diâmetro interno, 3 polegadas de diâmetro do cartucho, peso molecular de corte de 500 daltons, configuração do módulo tipo fibra-oca e dispositivos de inversão de fluxo, ora ascendente ora descendente, para minimizar o efeito da camada de gel formada na superfície da membrana. Os parâmetros de operação foram:

- Pentrada = 1,72 bar
- Psáida = 0,69 bar
- Temperatura = 35 °C

O suco ultrafiltrado foi concentrado até um fator de concentração igual a 9,9 e apresentava as características mostradas na Tabela B.1.

Tabela B.1 Caracterização da matéria-prima

Características	Experimento I	Experimento II
Teor de polpa	13,6 %	12,6 %
Teor sólidos solúveis	9,5 °Brix	11,2 °Brix
Viscosidade de alimentação	8,38 cps	5,3 cps

Tabela B.2 Dados obtidos no experimento I

Tempo (h)	Qalim. (L/h)	Qconc. (L/h)	Qperm. (L/h)
0	37,7	3,5	34,4
1	20,2	2,2	18,0
2	18,9	2,3	15,6
3	16,3	1,9	14,4
4	14,6	2,0	12,6
5	13,3	1,3	12,0
6	12,6	1,2	11,4
7	12,6	1,2	11,4
8	12,6	1,2	11,4
9	9,5	0,7	9,0
10	11,3	1,1	10,2
11	8,7	0,9	7,8

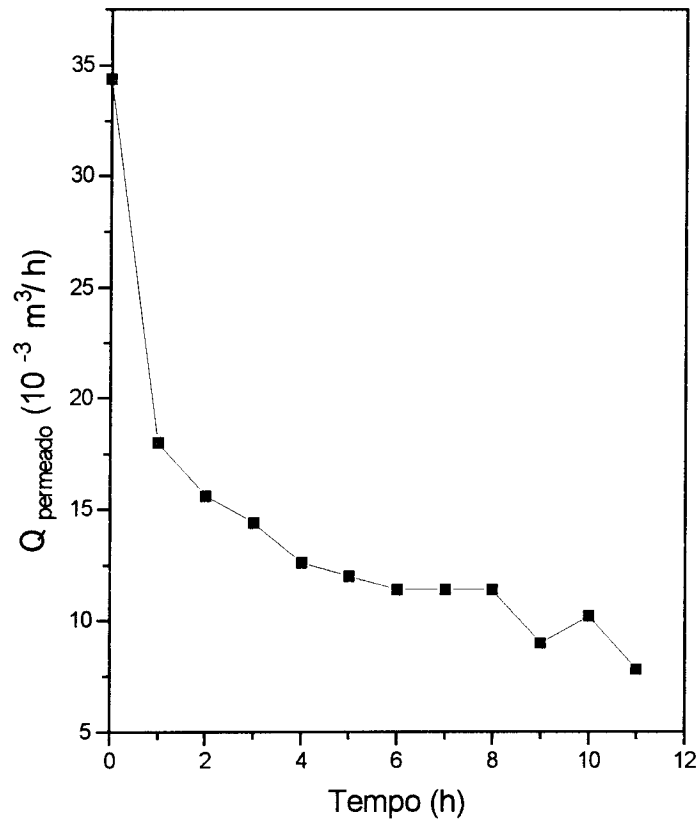


Figura B.1 Vazão de permeado em função de Tempo

Tabela B.3 Dados obtidos no experimento II

Tempo (h)	Qalim. (L/h)	Qconc. (L/h)	Qperm. (L/h)	Viscosidad e aparente (k) (Cps)	Índice de consistênci a
0	53,8	5,8	48,0	1813,5	0,315
1	29,9	2,3	27,0	3815,8	0,419
2	29,2	2,8	26,4	17086,7	0,369
3	22,9	2,5	20,4	26544,1	0,306
7	22,3	2,5	19,8	22230,4	0,357
8	24,0	2,4	21,6	38936,4	0,28
9	18,5	2,3	16,2	29356,1	0,316
10	21,3	2,1	19,2	34476,6	0,299
11	17,4	1,8	15,6	29256,8	0,340
12	19,9	1,9	18,0	34830,1	0,295
13	16,8	1,8	15,0	31734,2	0,302
14	17,9	1,7	16,2	26458,7	0,304
15	18,8	1,8	14,4	33508,7	0,288
16	19,7	1,7	18,0	22922,7	0,313
17	18,8	1,8	17,0	34679,1	0,304
18	19,8	1,8	18,0	23757,1	0,338
19	21,1	1,9	19,2	25157,4	0,338
20	21,1	1,8	19,2	36741,8	0,308
21	20,5	1,9	18,6	40333,3	0,292
22	16,3	1,9	14,4	21997,8	0,346

Os dados da Tabela B.4 são valores adquiridos de uma instalação industrial de ultrafiltração de suco de laranja secundário com 3 °Brix .

Tabela B.4 Dados de vazão de permeado obtido em escala Industrial

Tempo (h)	Q <sub>lim.</sub> (m <sup>3</sup> /h)	Q <sub>conc.</sub> (m <sup>3</sup> /h)	Q <sub>perm.</sub> (m <sup>3</sup> /h)	T <sub>lim.</sub> (°C)	T <sub>conc.</sub> (°C)
0	12,2	1,25	10,95	49,8	56,1
1	12,1	1,25	10,85	50,1	58,1
2	13,3	1,44	11,86	51,8	58,6
3	13,1	1,29	11,81	50,8	55,9
4	10,1	1,08	8,93	50,0	55,0
5	12,1	1,27	10,83	49,3	54,8
6	12,1	1,25	10,85	50,9	57,7
7	11,6	1,09	10,51	50,8	56,3
8	11,2	1,13	10,07	50,7	56,2
9	10,2	1,05	9,15	50,7	55,0
10	10,1	1,00	9,01	50,9	55,2
11	10,0	1,13	8,87	49,6	55,7