

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PARA
CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE FRUTAS**

LUCIANE NÓBREGA JULIANO

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ CARLOS CUNHA PETRUS (UFSC)

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO de 2000

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PARA
CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE FRUTAS**

LUCIANE NÓBREGA JULIANO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ CARLOS CUNHA PETRUS (UFSC)

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO de 2000

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PARA
CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE FRUTAS**

por

LUCIANE NÓBREGA JULIANO

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química
especialidade **Engenharia Química**
área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**
e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.

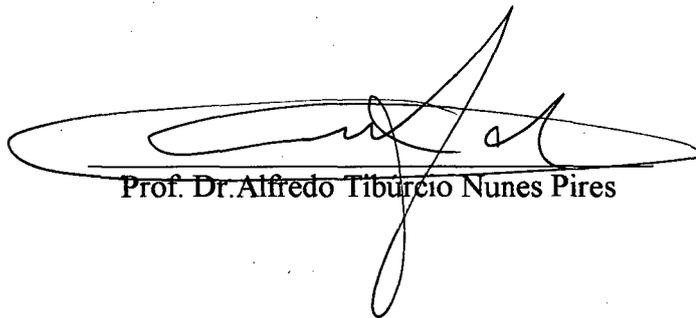


Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Orientador



Prof. Dr. Humberto Jorge José
Coordenador do CPGENQ

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires



Prof.ª Dr.ª Gláucia Maria Falcão Aragão



Prof. Dr. Haiko Hense

Dedico este trabalho:

Aos meus pais Leila e Renan
e ao meu eterno companheiro,
Rodrigo, pelo apoio, carinho e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Carlos Cunha Petrus, pela orientação e exemplo de dedicação e trabalho;

Aos professores integrantes da banca examinadora, pelas sugestões e críticas que ajudaram a enriquecer este trabalho;

À colega Fátima de Jesus Bassetti, pelas constantes informações e pela sua disponibilidade na discussão de alguns tópicos;

Aos meus colegas de curso, Régis, Anne, Fátima, Eunice e Gabriela, companheiros desta jornada, pela convivência, pelas lições de vida e pelos momentos de alegria e de angústia compartilhados. Tudo isso jamais será esquecido, faz parte da nossa história;

Aos colegas Priscila e Sandro pelo apoio decisivo na conclusão deste trabalho;

Aos meus pais, Leila e Renan, por incentivarem minhas escolhas e acreditarem nos meus ideais;

Ao meu companheiro, Rodrigo, pelo amor, compreensão, incentivo, ajuda e inesgotável paciência em todos os momentos deste trabalho;

À indústria YAKULT pelo fornecimento do suco utilizado nesta pesquisa;

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, pela oportunidade;

À Capes pela concessão da bolsa de estudo, que tornou possível o desenvolvimento deste trabalho;

À DEUS por me dar força e inspiração para concluir mais esta etapa da minha vida;

À Floripa e suas praias lindas, pela inspiração.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Principais processos de separação com membranas	6
3.1.1 Materiais e síntese de membranas microporosas assimétricas	9
3.1.2 Características das membranas	10
3.1.2.1 Porosidade	10
3.1.2.2 Espessura	11
3.1.2.3 Diâmetro de poros	11
3.1.2.4 Permeabilidade	14
3.1.3 Ultrafiltração e fenômenos envolvidos no processo	14
3.1.4 Módulos das membranas	19
3.2 Aplicações da ultrafiltração na clarificação de suco de frutas.....	19
3.2.1 Clarificação de suco de maçã pelo método convencional	20
3.2.2 Clarificação de suco de maçã por ultrafiltração tangencial	22
3.2.3 Vantagens da UF na clarificação de suco de frutas.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Materiais utilizados na preparação das membranas	25
4.1.1 Materiais poliméricos	25
4.1.2 Materiais não poliméricos.....	26
4.2 Materiais e equipamentos utilizados na caracterização química, morfológica e funcional das membranas	26
4.3 Materiais utilizados nos ensaios de ultrafiltração	27

4.3.1 Suco de Frutas.....	27
4.3.2 Equipamento utilizado nos ensaios preliminares.....	27
4.3.3 Equipamento piloto utilizado na ultrafiltração tangencial.....	28
4.4 Métodos.....	30
4.4.1 Preparação das membranas.....	30
4.4.2 Caracterização das membranas.....	32
4.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
4.4.2.2 FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	32
4.4.3 Ensaio de ultrafiltração.....	33
4.4.3.1 Ensaio laboratorial.....	33
4.4.3.2 Ensaio em escala piloto.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Membranas preparadas neste trabalho.....	36
5.2 Influência da concentração de PES nas características morfológicas e nas propriedades funcionais das membranas.....	37
5.2.1 Estruturas morfológicas das membranas preparadas com diferentes concentrações de PES.....	37
5.2.2 Propriedades funcionais das membranas preparadas com diferentes concentrações de PES.....	38
5.3 Influência do PVP-360 nas características das membranas de PES.....	40
5.3.1 Estrutura morfológica das membranas de PES/PVP-360.....	41
5.4 Influência da massa molecular do PVP nas características das membranas de PES.....	45
5.5 Influência do PVPP nas características das membranas de PES.....	47
5.5.1 Estrutura morfológica.....	49
5.5.2 Propriedades funcionais.....	50
5.6 Influência da concentração do LiCl nas características morfológicas e nas propriedades funcionais de membranas de PVDF.....	51
5.6.1 Estrutura morfológica das membranas de PVDF em função da concentração de LiCl.....	52
5.6.2 Propriedades funcionais das membranas de PVDF em função da concentração de LiCl.....	53

5.7 Influência da massa molecular do PVP nas características das membranas de PVDF	55
5.7.1 Estrutura morfológica das membranas de PVDF com PVP de diferentes massas moleculares.....	55
5.7.2 Propriedades funcionais das membranas de PVDF com PVP de diferentes massas moleculares.....	57
5.8 Influência do PMMA nas características das membranas de PVDF	59
5.8.1 Estrutura morfológica das membranas de PVDF/PMMA.....	60
5.8.2 Propriedades funcionais das membranas de PVDF/PMMA.....	61
5.9 Verificação da permanência do PVP (360 kDa) na estrutura de membranas de PES	62
5.10 Verificação da permanência do PVP com diferentes massas moleculares em membranas de PES	66
5.11 Clarificação do suco de maçã utilizando-se a unidade piloto de ultrafiltração tangencial.....	69
5.11.1 Influência da pressão no fluxo permeado durante a ultrafiltração do suco de maçã	70
5.11.2 Influência da velocidade tangencial no fluxo permeado durante ultrafiltração do suco de maçã.....	72
5.11.3 Influência da concentração do LiCl nas membranas L11 e L12 sobre o fluxo permeado durante ultrafiltração do suco de maçã	73
5.12 Fluxos permeados durante a ultrafiltração dos sucos de maracujá, abacaxi, acerola e maçã, utilizando-se a membrana L16.....	74
5.13 Retenção dos taninos pelo PVPP (Polivinilpolipirrolidona)	77
6. CONCLUSÕES	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Modelo da camada limite que se estabelece durante a ultrafiltração	18
FIGURA 2 - Clarificação de suco de maçã por ultrafiltração tangencial	23
FIGURA 3 - Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios preliminares.....	28
FIGURA 4 - Esquema do equipamento piloto de ultrafiltração tangencial utilizado na clarificação dos sucos de frutas.....	29
FIGURA 5 - Condições utilizadas no preparo das membranas.....	31
FIGURA 6 - Micrografias mostrando as regiões da subcamada (A) e a superfície (B) de uma membrana preparada a partir de PVDF.....	35
FIGURA 7 - Micrografias das fraturas das membranas preparadas a partir de a- 12% (L1), b-15% (L2) e c-18% (L3) de PES	38
FIGURA 8 - Permeabilidade à água para as membranas L1, L2 e L3	39
FIGURA 9 - Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração com as membranas L1, L2 e L3	40
FIGURA 10 - Micrografias da superfície das membranas de PES com a- 0,0%, b- 12,0% e c- 28,6% de PVP-360 em sua estrutura.	41
FIGURA 11 - Permeabilidade à água em membranas de PES/PVP-360.....	43
FIGURA 12 - Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração com as membranas L2, L4 e L6	44
FIGURA 13 - Permeabilidade à água em membranas de PES/PVP-360.....	45
FIGURA 14 - Permeabilidade à água para as membranas L23, L24 e L25.....	46
FIGURA 15 - Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração com as membranas L23, L24 e L25.....	47
FIGURA 16 - Micrografias das fraturas das membranas constituídas por PES e PVPP em diferentes concentrações. a – 0,0% (L27), b – 13,3% (L16) e c – 31,6% (L26).....	49
FIGURA 17 - Permeabilidade à água para as membranas L27, L16 e L26.....	50
FIGURA 18 - Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração com as membranas L16, L26 e L27.....	51
FIGURA 19 - Micrografias das superfícies das membranas a -L10, b -L11, e c- L12... ..	52
FIGURA 20 - Micrografias das fraturas das membranas a -L10, b -L11, e c- L12.....	53

FIGURA 21 - Permeabilidade à água após duas horas de filtração através das membranas L10, L11, L12 e L13	54
FIGURA 22 - Micrografias da superfície das membranas de PVDF / PVP.a- L7 (PVP 10 kDa); b- L8 (PVP 40 kDa) e c- L9 (PVP 360 kDa).....	56
FIGURA 23 - Micrografias das fraturas das membranas de PVDF / PVP.a- L7 (PVP 10 kDa); b- L8 (PVP 40 kDa) e c- L9 (PVP 360 kDa).	57
FIGURA 24 - Permeabilidade à água das membranas L7, L8 e L9.....	58
FIGURA 25 - Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração para as membranas L7, L8 e L9	59
FIGURA 26 - Micrografias das fraturas das membranas a- L13, b- L14 e c- L15 constituídas por PVDF, LiCl e PMMA.....	60
FIGURA 27 - Permeabilidade à água para as membranas L13, L14 e L15.....	61
FIGURA 28 - Espectros de FTIR da solução polimérica evaporada (L19E), após a coagulação (L19C) e após 40 horas de filtração (L19F), com indicação dos picos relativos ao PVP e PES.....	63
FIGURA 29 - Espectros de FTIR da solução polimérica evaporada (L20E), após a coagulação (L20C) e após 40 horas de filtração (L20F), com indicação dos picos relativos ao PVP e PES.....	64
FIGURA 30 - Espectros de FTIR da solução polimérica evaporada (L21E), após a coagulação (L21C) e após 40 horas de filtração (L21F), com indicação dos picos relativos ao PVP e PES.....	65
FIGURA 31 - Espectros no infravermelho da membrana L23 preparada a partir de PES/PVP (10 kDa).....	66
FIGURA 32 - Espectros no infravermelho da membrana L24 preparada a partir de PES/PVP (40 kDa).....	67
FIGURA 33 - Espectros no infravermelho da membrana L25 preparada a partir de PES/PVP (360 kDa).....	68
FIGURA 34 - Ultrafiltração de suco de maçã com as membranas L1, L11 e L16	70
FIGURA 35 - Curvas de fluxo permeado durante a ultrafiltração do suco de maçã em diferentes pressões, utilizando-se a membrana L16.....	71
FIGURA 36 - Fluxo permeado com a membrana L22 em diferentes velocidades tangenciais	72

FIGURA 37 - Curvas de fluxo permeado durante a ultrafiltração do suco de maçã, utilizando-se as membranas L11 e L12 com diferentes concentrações de LiCl.....	73
FIGURA 38 - Fluxo permeado para sucos de maracujá, abacaxi, acerola e maçã, através da Membrana L16	75
FIGURA 39 - Permeabilidade da membrana L16, após uma hora de filtração com água destilada à diferentes valores de pH.....	76

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Algumas aplicações de processos de separação com membranas.....	7
TABELA 2 - Relação área filtrante e volume do módulo de filtração em função da configuração das membranas.	19
TABELA 3 - Código e composição das soluções poliméricas destinadas à preparação das membranas.....	36
TABELA 4 - pH e Brix dos sucos antes e depois da clarificação por ultrafiltração	76
TABELA 5 - Cor e turbidez dos sucos antes e depois da clarificação por ultrafiltração	77
TABELA 6 - Retenção dos taninos por membranas com e sem PVPP.....	78

RESUMO

Os processos de separação com membranas vêm sendo utilizados em substituição aos processos tradicionais de separação, como a filtração, a destilação, a centrifugação e a concentração. Nas indústrias de alimentos, a ultrafiltração é utilizada principalmente na concentração de proteínas lácteas e na clarificação de sucos e bebidas.

Neste trabalho, membranas microporosas e assimétricas foram preparadas pela técnica de inversão de fases, a partir de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) e Polietersulfona (PES) puros ou associados a outros polímeros, como o Polivinilpirrolidona (PVP), Polivinilpolipirrolidona (PVPP) e o Polimetacrilato de metila (PMMA) e utilizadas na clarificação de suco de frutas.

As membranas foram caracterizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pela permeabilidade à água e retenção de soluto de massa molecular conhecida.

Para a clarificação dos sucos de frutas, utilizou-se uma unidade piloto de ultrafiltração tangencial operando em diferentes condições operacionais.

Pequenas alterações na composição da solução polimérica, destinada à preparação das membranas, levou a alterações importantes em suas estruturas morfológicas e propriedades funcionais.

Estudos de FTIR mostraram que menos de 50% do PVP utilizado na preparação das membranas permanece em suas estruturas pois são lixiviados para o banho de coagulação e, também, durante o processo de filtração.

A adição de PVPP melhorou o desempenho de membranas preparadas a partir de PES, melhorando a permeabilidade e a retenção de solutos. Esta membrana apresentou bom desempenho na clarificação dos sucos de abacaxi, acerola, maracujá e maçã.

O acoplamento das operações de ultrafiltração e adsorção, num mesmo processo, se mostrou promissor na clarificação e retenção de taninos do suco de maçã.

ABSTRACT

The processes of separations with membranes, is being utilized in substitution of the traditional processes of separation, such as filtration, centrifugation, distillation and concentration. In the food industries, the ultrafiltration is utilized principally in the concentration of milk proteins and in the clarification of juices and beverages.

In this work, microporous and asymmetric membranes were prepared by the inversion phase technique, starting from PVDF (Polyvinylidene fluoride) and PES (Polyethersulfone) pure or associated with other polymers, such as PVP (Polyvinylpyrrolidone), PVPP (Polyvinylpolypyrrolidone) and PMMA (Polymethylmethacrylate) and utilized in the clarification of fruit juices.

The membranes were characterized through an scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and by the permeability to water and retention of known molecular mass solute.

For the clarification of fruit juices, a tangential ultrafiltration pilot unit was used operating in different working conditions.

Small alterations in the composition of polymeric solution, used in the preparation of the membranes, caused important alterations in their morphologic structures and functional properties.

Studies of FTIR show that less than 50% of PVP utilized in the preparation of membranes remain in their structures because they are leached to the coagulation bath, and also, during the filtration process.

The addition of PVPP improved the performance of the prepared membranes beginning with PES, improving the permeability and retention of solutes. This membrane presented good performance in the clarification of pineapple, acerola, passion fruit and apple juice.

The coupling of the ultrafiltration and adsorption operations, in the same process, showed promising in the clarification and retention of apple juice tannins.

1. INTRODUÇÃO

O consumo de suco de frutas aumentou muito no país nestes últimos anos. Hoje, pode-se encontrar no mercado suco de diversas frutas em embalagens variadas, concentrados ou prontos para consumo. Sendo assim, há uma grande preocupação por parte das indústrias em produzir um suco de boa qualidade, que tenha características organolépticas desejáveis pelo consumidor, bem como boa aparência e estabilidade frente ao turvamento ou aparecimento de névoa durante a estocagem. Estas alterações comprometem a qualidade e aceitação do produto, principalmente quando se busca o mercado externo.

Para que os sucos de frutas mantenham as suas propriedades nutricionais e suas características sensoriais durante a estocagem, evitando o aparecimento de névoa e turbidez, é essencial que a etapa de clarificação seja eficiente. Para tanto, é fundamental a remoção de pequenas partículas de polissacarídeos como o amido, as pectinas e a celulose, bem como os polifenóis que são também responsáveis pela turbidez nos sucos de frutas, quando se polimerizam ou se complexam com as proteínas, formando um precipitado altamente indesejável.

A partir do início da década de 70, além dos processos clássicos de separação como, destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surgiu uma nova classe de processos que utilizavam membranas como barreira seletiva. Dentre esses processos, destacavam-se a osmose inversa, ultrafiltração, microfiltração, eletrodialise e pervaporação.

As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Portanto, houve a necessidade da observação e compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas de preparo destas membranas.

O desenvolvimento dos processos de separação com membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados, de forma praticamente empírica há mais de um século.

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas as mais variadas.

Membranas de materiais inorgânicos são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começam a disputar o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior, mas são bem mais caras do que as poliméricas e a relação entre área filtrante útil e volume do módulo de filtração, não é muito favorável.

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação.

Os processos de separação com membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade como na indústria química, como a quebra de azeótropos de misturas de solventes orgânicos, na área médica, como a hemodiálise e a dosagem controlada de medicamentos, incluindo a biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamentos de águas industriais e municipais (HABERT et alli, 1997).

Dentre as principais aplicações destes processos na indústria de alimentos, destacam-se a concentração de produtos lácteos e a clarificação de vinhos, cervejas e suco de frutas.

A clarificação convencional dos sucos de frutas é realizada normalmente em filtros- prensa utilizando-se de coadjuvantes de filtração, como terra diatomácea. Esta operação é demasiadamente lenta, custosa e pouco eficiente. Os processos de separação com membranas, principalmente a ultrafiltração, vem se apresentando como um processo alternativo para a clarificação de sucos, além de estabilizá-los biologicamente à baixas temperaturas, o que preserva integralmente as propriedades sensoriais e nutritivas do produto.

A ultrafiltração utiliza a pressão como força motriz para a separação. São utilizadas pressões variando de 2 a 10 Kgf/cm² e o diâmetro das partículas retidas se situa entre 10 e 500 Å (Angstroms). O processo apresenta vantagens sobre os processos convencionais de clarificação, como por exemplo, menor consumo de energia, a substituição de várias operações unitárias por uma só etapa e uma alta eficiência na clarificação dos sucos. Além disso, consegue-se a remoção de micropartículas difíceis ou quase impossíveis de serem eliminadas pela filtração convencional.

Neste trabalho, desenvolvido no Laboratório de Processos de Separação com Membranas - LABSEM membranas microporosas e assimétricas foram preparadas a partir do PVDF - Polifluoreto de Vinilideno, e PES – Polietersulfona, em conjunto com outros polímeros e aditivos para que se obtivessem membranas com características

desejáveis para a clarificação de suco de frutas, principalmente de maçã. As membranas foram caracterizadas quanto às suas estruturas morfológicas e propriedades funcionais.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral: Preparação de membranas microporosas e assimétricas para a clarificação de suco de frutas.

Objetivos específicos:

- Preparação de membranas poliméricas, microporosas e assimétricas a partir de polímeros orgânicos como polifluoreto de vinilideno (PVDF) e polietersulfona (PES).
- Acoplamento dos processos de adsorção e ultrafiltração.
- Caracterização morfológica, química e funcional das membranas.
- Estudo das interações entre os polímeros constituintes das membranas.
- Aplicação das membranas na clarificação de suco de frutas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica é composta de duas partes:

1. Na primeira são abordados os principais processos de separação com membranas, seus princípios e parâmetros operacionais, os fenômenos envolvidos durante esses processos e as técnicas utilizadas na preparação e caracterização destas membranas.

2. Na segunda, faz-se referência à aplicação da ultrafiltração na clarificação e estabilização de suco de frutas, especialmente de maçã.

3.1 Principais processos de separação com membranas

Os processos de separação com membranas deixaram de ser apenas uma curiosidade científica e de uso restrito aos laboratórios no final da década de 50. Nesta época, iniciou-se nos Estados Unidos, um plano de pesquisa em dessalinização de águas que resultou em, pelo menos, duas descobertas importantes: 1) Reid e Breton (na década de 50) relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para osmose inversa, podiam apresentar retenção salina elevada, e 2) Loeb e Sourirajan (na década de 60) aperfeiçoaram uma técnica para preparo de membranas, mais tarde denominada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que podia aumentar muito a permeabilidade à água, mantendo-se elevada a retenção de sais. A partir destes resultados, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, pois a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies permeantes representavam alterações importantes que poderiam tornar os processos com membranas, em geral, e não somente a dessalinização de águas, mais competitivos do que os processos de separação tradicionais (HABERT et alli, 1997).

Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era a sua morfologia especial e singular. Estas membranas apresentavam poros gradualmente maiores em sua seção transversal.

Em uma membrana, a região superior, em torno de 2% da espessura global, é chamada de “pele” filtrante e não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ($<0,05 \mu\text{m}$), sendo a principal responsável por sua seletividade ou funcionalidade. A região abaixo da “pele”, denominada suporte ou substrato, apresenta poros progressivamente maiores e tem como função principal fornecer resistência mecânica à “pele”. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas (HABERT et alli, 1997).

Devido ao melhor desempenho das membranas assimétricas frente às membranas densas, os processos de separação com membranas estão, cada vez mais, substituindo os processos convencionais de separação nas mais diferentes áreas de aplicação.

Na **TABELA 1** são apresentados exemplos de aplicação de processos com membranas.

TABELA 1 – Algumas aplicações de processos de separação com membranas

ÁREA	APLICAÇÕES
QUÍMICA	<ul style="list-style-type: none"> • Quebra do azeótropo benzeno/hexano • Recuperação de H₂ - Síntese da Amônia • Fracionamento CO₂/CH₄ • Fracionamento do ar: obtenção de gás inerte e de corrente rica em oxigênio
BIOTECNOLÓGICA E FARMACÊUTICA	<ul style="list-style-type: none"> • Desidratação de etanol • Purificação de enzimas • Fracionamento de proteínas • Esterilização de meios de fermentação
ALIMENTÍCIA E BEBIDAS	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de leite • Concentração do soro de queijo • Concentração e clarificação de suco de frutas • Clarificação de vinhos e cervejas • Desalcoholização de vinhos e cervejas
TRATAMENTO DE ÁGUAS	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalinização de águas • Tratamento de efluentes municipais • Desmineralização de águas p/ caldeiras • Água ultrapura para indústria eletrônica
TRATAMENTO DE DESEJOS INDUSTRIAIS	<ul style="list-style-type: none"> • Separação água/óleo • Recuperação de índigo - Têxtil • Recuperação de PVA - Têxtil • Recuperação de íons metálicos - Couro • Recuperação de proteínas - Laticínios • Tratamento águas - Papel e Celulose
MEDICINA	<ul style="list-style-type: none"> • Rim artificial - Hemodiálise • Pulmão artificial - Oxigenadores • Ar enriquecido em oxigênio • Esterilização de soluções injetáveis

Fonte: Modificado de HABERT et alli. (1997)

Os principais processos de separação com membranas utilizam como força motriz a pressão, gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, a força motriz responsável pela separação é expressa em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial e potencial elétrico, dependendo do sistema utilizado.

Em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer pelo

mecanismo convectivo ou difusivo. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva.

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As membranas densas são isentas de poros ou canais detectáveis e, as moléculas que a permeiam, o fazem por difusão. Do ponto de vista físico-químico, o sistema membrana/penetrantes constitui uma única fase. Já nas membranas porosas, sistemas pelo menos bifásicos desde a sua origem, as moléculas ou partículas em geral interagem pouco com o material da membrana e fluem exclusivamente pelos poros, por difusão e/ou convecção, dependendo da estrutura e do tamanho destes. Além disso, as espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da ultrafiltração e microfiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Neste caso, as espécies se difundem pelos poros da membrana (HABERT et alli, 1997).

Assim, como para a ultrafiltração e microfiltração, a força motriz necessária à separação na osmose inversa, é a diferença de pressão. A diferença entre estes três processos, está no diâmetro das partículas e/ou moléculas a serem separadas e na pressão utilizada para promover a separação. Na osmose inversa normalmente utiliza-se uma pressão que varia de 10 a 50 Kgf/cm² e são retidas partículas de 1 a 10 Å (Angstroms), na ultrafiltração a pressão é estabelecida entre 2 a 10 Kgf/cm² e o diâmetro das partículas retidas varia de 10 a 500 Å. Já na microfiltração a pressão mais comumente utilizada se situa na faixa de 0,5 a 3 Kgf/cm² e o diâmetro das partículas variam de 500 a 100.000 Å, em diâmetro.

3.1.1 Materiais e síntese de membranas microporosas assimétricas

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de materiais: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos, e os inorgânicos, como metais e cerâmicos. Via de regra, as membranas de natureza orgânica apresentam menor custo do que as membranas inorgânicas. No entanto, estas últimas têm uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes. Elas consistem basicamente de óxidos de silício ou de alumínio, zircônio e titânio. Alumina, zircônia e sílica são representantes clássicos desta categoria, sendo possível a formação de estruturas microporosas bem variadas, bem como um controle adequado de distribuição de tamanho de poros nas membranas, caracterizadas por resistências térmicas e químicas elevadas embora apresentem baixa plasticidade sendo, portanto, duras e quebradiças.

Embora muitos polímeros tenham sido pesquisados para fabricação de membranas, apenas alguns são amplamente utilizados, como a polissulfona, polietersulfona, poliamida, polieterimida, acetato de celulose e polifluoreto de vinilideno. Este último, possui excelente estabilidade frente aos agentes quimicamente agressivos, normalmente utilizados nas soluções de limpeza e sanitização de membranas. Além disto, é termoestável e apresenta propriedades físicas importantes quando utilizado na preparação de membranas. Acredita-se ser muito grande o potencial deste polímero, isoladamente ou em conjunto com outros polímeros, na preparação de membranas de ultra e microfiltração (PETRUS, 1997).

De um modo geral, as propriedades mais desejadas para as membranas são a permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência química.

Para a preparação de membranas microporosas assimétricas, uma das técnicas mais utilizadas é a inversão de fases, onde um filme delgado constituído de uma solução polimérica homogênea, é convertido numa estrutura polimérica porosa e rígida devido à troca do solvente da solução polimérica pelo não-solvente do banho de coagulação. Este processo é caracterizado pela desestabilização da solução polimérica que se torna termodinamicamente instável em contato com o banho de coagulação e tende a se separar em duas fases: uma rica e outra pobre em polímero. Nesta etapa, a fase rica em polímero dará origem à estrutura da membrana, enquanto a fase pobre dará origem aos poros.

A separação de fases e a coagulação ocorrem primeiramente na superfície do filme em contato direto com o banho de coagulação. Assim, é formada a pele filtrante, que é a porção funcional da membrana, com espessura variando normalmente entre 0,5 a 3,0 micra que funciona como uma barreira limitante para retardar a difusão do precipitante para dentro do filme polimérico e o solvente para o banho de coagulação.

Após algumas horas no banho de coagulação, para retirada completa do solvente, a membrana é seca e pode sofrer ou não um pós-tratamento para alterar as suas propriedades de retenção e permeabilidade.

Variando-se as características do sistema, como natureza do polímero, do solvente e do não solvente, presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma, são preparadas membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações, desde a microfiltração até a separação de gases (HABERT et alli, 1997).

Nesta técnica há sempre a troca de massa entre o banho de precipitação e a solução polimérica, tendo como força motriz a diferença de potencial químico dos componentes entre o banho e a solução. Assim, além da termodinâmica do processo, deve-se também levar em consideração a cinética de transferência de massa destes componentes na formação da membrana.

3.1.2 Características das membranas

Algumas características da membrana são importantes para a separação. São elas: a porosidade, a espessura, o diâmetro de poros e a permeabilidade. Estas características dependem do material de que é feita a membrana e também da técnica de fabricação desta.

3.1.2.1 Porosidade

A porosidade não deve ser entendida somente como sendo o tamanho de poros e sim como uma relação entre a parte sólida e os poros da membrana, ou seja, a “quantidade de vazios” em sua estrutura (porosidade global). A porosidade pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda, ser referida a toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao

fluxo de solvente através da membrana. Um aumento na porosidade superficial não implica necessariamente em redução nos níveis de retenção de macromoléculas, já que este aumento pode ser devido ao maior número de poros e não a um aumento em seus diâmetros médios.

3.1.2.2 Espessura

A resistência ao fluxo de um solvente puro - água por exemplo - se dá fundamentalmente na pele filtrante. A resistência da subcamada vai depender de sua estrutura mais ou menos fechada e de sua espessura. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo de solvente e, portanto, menor a taxa de permeação.

As membranas utilizadas industrialmente, apresentam, ainda, um suporte macroporoso para aumentar a sua resistência, preparado a partir de outro material, onde a membrana é depositada durante a sua elaboração. Esta nova resistência precisa ser considerada e sempre é inferior à da subcamada. Portanto, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso, funcionam como resistências decrescentes e em série (PETRUS, 1997).

3.1.2.3 Diâmetro de poros

A determinação do diâmetro de poros de uma membrana é de importância para a sua caracterização. Membranas de ultrafiltração geralmente apresentam diâmetro médio de poros variando entre 10 a 500Å (0,001 a 0,05µm).

As principais técnicas utilizadas para determinar o tamanho dos poros são:

- **Porosimetria de mercúrio:** O princípio do método é baseado na intrusão de mercúrio nos poros da membrana, cuja força necessária é proporcional ao diâmetro dos poros, do ângulo de contato e da tensão interfacial do material constituinte da membrana, frente ao mercúrio, segundo a equação de Cantor:

$$r = 2\gamma \cos\theta / p$$

onde:

r = raio do poro

y = tensão interfacial

θ = ângulo de contato entre o líquido e a membrana

p = pressão aplicada

O método permite calcular o perfil de distribuição do diâmetro dos poros. Estes valores não se referem somente aos poros da superfície, mas de toda a membrana, incluindo-se a subcamada, que é sua parte integrante. São utilizadas pressões elevadas, da ordem de 100 Kgf/cm², para intrusão do mercúrio em poros muito pequenos (menores que 80 Å) (BOTTINO et alli, 1991).

- **Microscopia eletrônica:** É feita uma medida direta com auxílio do microscópio eletrônico de varredura. Após o registro da imagem e com auxílio de uma estação de tratamento de imagens, pode-se medir o diâmetro dos poros na superfície, com relativa facilidade. A técnica é limitada quando os poros são muito pequenos e com grande dispersão em seus tamanhos ou, ainda, quando a superfície contém fraturas, não significando necessariamente poros.

- **Soluções de polímeros polidispersos:** Esta técnica baseia-se nos diferentes diâmetros dos poros na superfície de uma membrana, e no seu ponto de corte, que é definido como sendo o valor da massa molecular para o qual a rejeição da membrana é de 90% (massa molecular da menor molécula retida). Desta forma, membranas com ponto de corte de 70.000 Daltons devem reter moléculas de massa molecular 70.000 Daltons (g/mol) em pelo menos 90%. A partir de medidas de retenção de solutos de diferentes massas moleculares é possível se obter a chamada curva de corte de uma membrana.

Normalmente, soluções de polímeros como polióxido etileno ou polietileno glicol de diferentes massas moleculares são utilizadas para a determinação do ponto de corte e da curva de corte de membranas de ultrafiltração (Uragami et alli¹, 1980; Gotoh et alli², 1993 citado por Petrus, 1997). A zona de corte representa a região onde macromoléculas de diferentes massas moleculares são parcialmente retidas.

¹ URAGAMI, T.; et alli. Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes. 28. Permeation characteristics and structure of interpolymer membranes from poly(vinylidene fluoride) and poly(styrene sulfonic acid) Desalination, V. 34, p. 311-323, 1980.

² GOTOH, M.; et alli. Preparation and performance of poly(vinyl butyral) membrane for ultrafiltration. Journal Applied polymer Science, V. 48, p. 67-73, 1993.

Apesar de efetivamente determinar os valores de retenção de uma membrana, principalmente o ponto de corte que é uma das características mais importantes fornecidas pelos fabricantes, este método, como os demais, tem suas limitações. A principal delas é que a retenção de macromoléculas depende fundamentalmente das condições operacionais utilizadas no experimento, como a temperatura, a pressão, e a turbulência (agitação ou fluxo tangencial). Depende, ainda, do grau de interação físico-química entre os solutos e a membrana e, finalmente, da forma e rigidez das macromoléculas (Capannelli et alli, 1992; Mazid, 1988). Portanto, para efeito de comparação entre membranas, é fundamental a utilização rigorosa das mesmas condições operacionais em todos os experimentos.

Mesmo com estas limitações, o método onde se utilizam soluções de polímeros polidispersos é o que mais se aproxima das condições reais do processo.

A retenção é expressa por:

$$R\% = [1 - (C_p / C_c)] \cdot 100$$

onde:

R% = Retenção percentual

C_p = Concentração de macromoléculas no permeado

C_c = Concentração de macromoléculas no concentrado

- **Porosimetria de deslocamento de líquido:** O princípio deste método consiste na utilização de dois líquidos imiscíveis com tensões interfaciais conhecidas. A membrana é preenchida com um dos líquidos e o outro é forçado gradualmente e sob pressão através da membrana. O fluxo permeado é medido e a pressão de equilíbrio registrada. Combinando-se a equação de Cantor com a equação de Hagen-Poiseuille, é possível determinar, da mesma forma que na porosimetria de mercúrio, o perfil de distribuição do diâmetro dos poros de uma membrana. A vantagem do método é que baixas pressões são utilizadas (BOTTINO et alli, 1991).

3.1.2.4 Permeabilidade

A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. O fluxo permeado normalmente é expresso em L/hm^2 ou Kg/hm^2 , porque permite comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas.

A permeabilidade à água varia de 20 a 60 L/hm^2 em membranas de osmose inversa, de 60 a 500 L/hm^2 em membranas de ultrafiltração e acima de 1000 L/hm^2 em membranas de microfiltração.

Quando a ultrafiltração é aplicada em soluções quimicamente complexas, como os produtos lácteos ou sucos de frutas por exemplo, apresentando diferentes tipos de macromoléculas e de massas moleculares variadas e partículas em suspensão, têm-se que considerar algumas resistências ao fluxo permeado, como, R_m , R_p e R_c , onde R_m é a resistência da membrana, R_p é a resistência da zona de polarização e R_c é a resistência devido à camada de gel que se forma na superfície da membrana durante o processo.

3.1.3 Ultrafiltração e fenômenos envolvidos no processo

Processos de ultrafiltração são, talvez, os processos com membranas mais amplamente utilizados juntamente com a diálise e a microfiltração. A ultrafiltração pode ser utilizada para:

- clarificação de alimentos;
- concentrar solutos indesejáveis (rejeitados);
- fracionar solutos.

As propriedades mais importantes da membrana são, naturalmente, a sua produtividade em termos de fluxo permeado e nível de separação de solutos. Algumas propriedades, tais como a resistência à compactação sob efeito da pressão, aos produtos químicos de limpeza, à degradação pelas bactérias e a temperatura, são importantes para usos industriais e devem ser sempre considerados.

A separação é uma função intrínseca das propriedades da membrana, das condições de operação do processo e da geometria do módulo.

O fluxo permeado num processo de ultrafiltração pode ser escrito de várias formas, sendo uma delas:

$J_v = P(\Delta p - \Delta \pi)/l$, onde:

J_v = fluxo volumétrico (volume do permeado / área membrana, tempo)

P = coeficiente de permeabilidade

Δp = diferença de pressão hidrostática

$\Delta \pi$ = diferença de pressão osmótica entre a alimentação e o permeado

l = espessura da membrana.

Durante a ultrafiltração ocorrem fenômenos responsáveis pelo declínio do fluxo permeado, sendo os mais importantes a polarização por concentração e o “fouling”.

Polarização por concentração

Durante o processo de separação com membranas, observa-se que há um aumento da concentração de solutos na região próxima à superfície da membrana (interface membrana/solução), que é superior em relação à concentração da solução (“bulk”). Este fenômeno é conhecido como Polarização por Concentração. Isto cria um gradiente de concentração que é compensado, em parte, por uma difusão destes solutos no sentido contrário ao do solvente que permeia a membrana (difusão de Fick).

Segundo Bader & Veenstra, (1996) e Iritani et alli, (1991), a zona de polarização não pode ser evitada, mas os seus efeitos na redução do fluxo permeado podem ser controlados através das condições operacionais, como baixa pressão e alta turbulência junto à superfície da membrana. Este fenômeno é particularmente significativo em membranas sujeitas a alto fluxo, como aquelas utilizadas na ultrafiltração.

“Fouling”

“Fouling” refere-se à deposição de alguns componentes da alimentação na superfície da membrana ou dentro de seus poros. Por exemplo, se a concentração na superfície da membrana alcança o ponto onde o soluto precipita ou forma gel, esta

camada de gel pode dar origem a uma resistência adicional. Desta forma, o fluxo permeado J_v , pode ser escrito:

$$J_v = (\Delta p - \Delta \pi) / (R_m + R_c), \quad \text{onde:}$$

$R_m = l/p$ é a resistência da membrana ao transporte de massa e

R_c é a resistência correspondente à camada de gel ou “torta.”

A partir de certos limites, o aumento da pressão mecânica aplicada pode levar a um aumento ou densificação da camada de gel e não necessariamente a um aumento do fluxo permeado, conforme esperado. Os solutos também podem ser depositados dentro dos poros da membrana como uma consequência de fatores como: tortuosidade/geometria dos poros ou interações parede do poro/soluto. Os poros podem ser completamente bloqueados ou efetivamente reduzidos em seus diâmetros. Como resultado de qualquer desses mecanismos, o fluxo através da membrana é reduzido enquanto a rejeição fica constante ou aumenta (Kulkarni, et alli, 1992). Portanto, o “Fouling” pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capazes de provocar uma queda no fluxo permeado. Estes fenômenos são basicamente três:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros;
- Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão;
- Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana (camada de gel).

Este problema pode ser revertido pela limpeza da membrana. Porém, alguns “fouling” são irreversíveis, necessitando, assim, da troca da membrana após determinado tempo de uso.

Segundo Riedl, et alli (1998), a rugosidade da superfície das membranas também afeta a formação da camada de “fouling”, porém não é o único parâmetro, outros fatores como conectividade entre os poros e aberturas na superfície também têm um papel importante na determinação do “fouling”.

Embora a polarização por concentração e o “fouling” reduzam o fluxo permeado, observa-se que eles têm efeitos opostos e importantes no que se refere à rejeição, como será visto posteriormente. Uma possibilidade para distinguir os dois fenômenos é analisar a dependência destes em relação ao tempo de processo. Polarização por concentração é dependente de parâmetros da operação, tais como a pressão, temperatura, concentração de alimentação e velocidade tangencial, mas não é função do tempo. “Fouling” é parcialmente dependente também destas variáveis, particularmente da concentração de alimentação, mas é também dependente do tempo (KULKARNI, et alli, 1992).

A consequência da polarização por concentração é a redução na rejeição de solutos, enquanto o “fouling” tende a aumentá-la. Um entendimento cada vez maior da formação e evolução do “fouling” tem contribuído decisivamente para o desenvolvimento do processo de ultrafiltração.

Além da concentração por polarização e do “fouling”, outros mecanismos são responsáveis pelo declínio do fluxo permeado, como a compactação da membrana e a variação da concentração de alimentação com o tempo de processo.

O transporte através de membranas de ultrafiltração pode ser, então, considerado como um fluxo através dos poros onde o escoamento é modificado por fatores, tais como a tortuosidade e distribuição dos poros, interação dos componentes da alimentação com a membrana e interação entre os componentes da alimentação - (por exemplo, soluto - solvente) (KULKARNI, et alli, 1992).

De uma maneira geral, podemos dizer que o declínio do fluxo permeado é consequência de uma resistência adicional oferecida por duas camadas na superfície da membrana pelo lado da alimentação: a camada limite e uma camada de gel. O fenômeno da redução de fluxo tem sido analisado por um modelo de camada limite, conforme ilustrado na **FIGURA 1**.

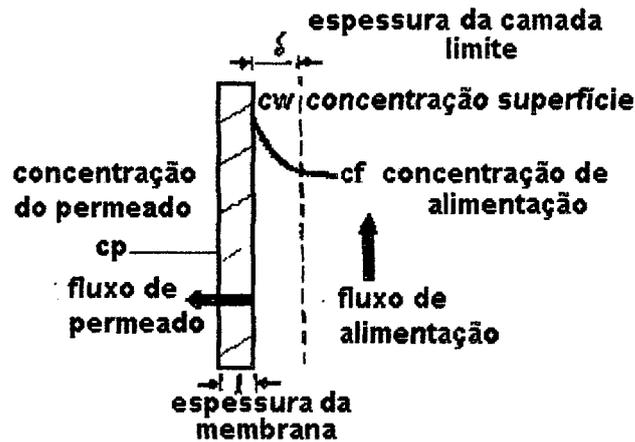


FIGURA 1 - Modelo da camada limite que se estabelece durante a ultrafiltração

Fonte: Modificado de KULKARNI, et alli (1992).

δ = espessura da camada limite. Nesta distância a concentração varia de C_f para C_w

C_f = concentração no bulk (concentração de alimentação)

C_w = concentração na superfície da membrana

l = espessura da membrana

C_p = concentração do permeado

O soluto é transportado à superfície da membrana pelo fluxo convectivo do permeante. Se a turbulência não for suficiente, poderá haver uma retrodifusão dos solutos que estão na superfície da membrana em direção ao “bulk” (difusão de Fick), como considerado anteriormente. À medida que o fluxo aumenta com o aumento da pressão aplicada, o valor de C_w com relação a C_f também aumenta. C_w alcança um limite de solubilidade e, após esse limite, se a concentração C_w continuar aumentando ocorrerá a formação de um precipitado ou gel na superfície da membrana. Após isto, o aumento da pressão praticamente não promoverá qualquer aumento do fluxo permeado (KULKARNI, et alli, 1992).

A concentração de gel formado é principalmente uma função do sistema soluto-solvente e da temperatura de operação, mas é independente das características da membrana, da concentração de alimentação, das condições do escoamento e da pressão de operação.

3.1.4 Módulos das membranas

Uma membrana, para ser utilizada em um processo industrial, deve ser acondicionada adequadamente de maneira a permitir o “livre” escoamento da solução de alimentação e do permeado. Este arranjo é conhecido como módulo.

Algumas configurações das membranas são importantes comercialmente e outras em nível laboratorial. Membranas poliméricas podem ser confeccionadas e moldadas com geometria plana, espiral, tubular, fibra-oca, ou capilar.

A escolha do módulo da membrana depende da habilidade para controlar o “fouling” ou “plugging”(sólidos suspensos) da corrente de alimentação. Outros critérios são o aumento da área filtrante útil em relação ao volume do módulo e o custo da membrana (KULKARNI, et alli, 1992).

Na **TABELA 2**, é feita uma comparação entre as diferentes configurações de membranas, e a relação entre a área filtrante útil e o volume do módulo.

TABELA 2 - Relação área filtrante e volume do módulo de filtração em função da configuração das membranas.

Tipo de módulo	m^2/m^3
Tubular	30
Plana	500
Espiral	900
Capilar	1000
Fibra-oca	10000

Fonte: Modificado de HABERT et alli (1997)

3.2 Aplicações da ultrafiltração na clarificação de suco de frutas

A qualidade dos sucos de frutas é máxima, imediatamente após a sua extração e qualquer tratamento a que sejam submetidos, para clarificação ou preservação, sempre resulta em maior ou menor perda desta qualidade. Os processos de preservação e clarificação devem afetar o menos possível o sabor da fruta fresca, conservando as suas características nutricionais e sensoriais.

Os sucos recém extraídos, antes de sofrerem qualquer tratamento, são constituídos por um sistema coloidal bastante complexo. Possuem partículas que variam entre 0,1 e 100 μm . As partículas entre 0,1 e 2,0 μm são mantidas em suspensão devido à repulsão mútua de suas cargas e pela estabilização coloidal devido à presença dos polissacarídeos, como a pectina, amido e gomas. As partículas maiores decantam após algumas horas (PETRUS, 1997).

A turbidez dos sucos tem diversas origens, e pode se desenvolver até mesmo nos sucos já clarificados, durante o período de estocagem. A pectina e o amido são os polissacarídeos mais importantes responsáveis pela turbidez, e devem ser removidos para garantir a qualidade do produto, principalmente quando se objetiva o mercado externo. Da mesma forma, as proteínas e os polifenóis, isolados ou em associação, promovem a turbidez do suco de frutas, a produção de névoa e a formação de sedimentos pós-clarificação.

O processo de clarificação convencional requer diversas etapas, tais como a decantação, centrifugação, filtração, tratamento com enzimas como as pectinases, amilases, celulolases e agentes de refinamento, como Polivinilpolipirrolidona - PVPP, terra diatomácea e gelatina. Estes processos, além de demorados, representam um custo elevado. Diferentemente, a clarificação por membranas é uma operação mais simples, permite uma melhor separação e pode ser aplicada em praticamente todos os sucos normalmente encontrados no mercado, como os sucos de uva, abacaxi, pêra, maracujá, acerola e maçã.

Os sucos a serem clarificados por membranas sofrem apenas uma pasteurização, um tratamento enzimático e então são ultrafiltrados. Verifica-se que neste processo, o número de etapas é bem reduzido, tornando-o mais simples e diminuindo os custos com equipamentos.

3.2.1 Clarificação de suco de maçã pelo método convencional

A preferência do consumidor por um suco de maçã isento de partículas em suspensão e sem a formação de precipitados, tem tornado a clarificação deste suco cada vez mais usual. A produção de um suco de boa qualidade, requer a remoção dos materiais e micropartículas em suspensão e a conseqüente prevenção do desenvolvimento de turbidez durante a estocagem.

Dentre os materiais que causam turbidez no suco de maçã podemos citar os fungos, leveduras, fragmentos de célula da planta, bactérias, complexo proteína-tanino, amido, gomas, proteínas, polifenóis (taninos), ácidos e açúcares.

A preparação de um suco de maçã clarificado quase sempre envolve tratamento com enzimas pectolíticas antes da filtração (Smock & Neubert¹ 1950; Bauman² 1981, citados por Kilara & Buren, 1990). Pectinas solúveis estão presentes em concentrações de 0,1 - 0,2% no suco recém processado (suco fresco). O uso de enzimas reduz a viscosidade do suco pela despolimerização da pectina, que também reduz a capacidade de proteção coloidal destas, permitindo a coagulação de partículas em suspensão as quais, então, sedimentam rapidamente. Tanto a redução da viscosidade como a sedimentação mais rápida das partículas permitem uma filtração mais rápida e mais eficiente do que seria possível na ausência de um tratamento enzimático.

Os sucos são clarificados enzimaticamente e então filtrados. Suco de maçã concentrado a 72° Brix gelatinizaria à temperatura ambiente se não tivesse sido clarificado enzimaticamente, devido à presença, nestes casos, dos materiais polissacarídicos. Enzimas pécticas são utilizadas na preparação do suco de maçã, também para facilitar a extração do suco e ajudar na separação dos flocos precipitados por sedimentação, filtração ou centrifugação (KILARA & BUREN, 1990).

Quando o suco de maçã é clarificado enzimaticamente, o progresso da clarificação pode ser observado visualmente. As enzimas são misturadas em água ou diretamente em parte do próprio suco e então adicionadas ao tanque onde está o restante do produto, com o mínimo de agitação mecânica. Uma vez que as enzimas comecem a agir, ocorre uma redução na viscosidade que depende da temperatura, quantidade de enzimas e tipo de suco. A fina névoa no suco começa vagarosamente a se aglomerar e formar flocos que sedimentam, e o suco clarificado resulta no sobrenadante. Porém, esse sobrenadante possui partículas em suspensão que são retiradas em uma etapa final onde o suco é centrifugado e/ou filtrado com terra diatomácea. Devido à presença da enzima polifenoloxidase nas maçãs, pode ocorrer uma reação de escurecimento no suco, mas os flocos das substâncias pécticas adsorvem a maioria desses produtos responsáveis pelo escurecimento.

¹ SMOCK, R. W., NEUBERT A. M. Apple and apple products. Interscience Publishers, New York, 1950.

² BAUMAN, J. W. Application of enzymes in fruit juice technology. In Enzymes and food processing, ed. BIRCH, G. G., BLAKEBROUGH, N., PARKER, K. J. 129-31. Applied science publishers, London, 1981.

A eficiência das enzimas na clarificação do suco de maçã pode ser verificada de várias maneiras, como o tempo requerido para a formação dos flocos, a taxa de filtração depois do tratamento para um período de tempo específico, ou a densidade do suco filtrado (Neubeck¹ 1975, citado por Kilara & Buren, 1990). A compactação do floco e a claridade do sobrenadante antes da filtração também são usados como medidas da eficiência das enzimas.

A remoção das partículas em dispersão coloidal com dimensões de 0,01 a 0,1 μm , pelo processo de centrifugação ou filtração convencional é muito difícil ou mesmo impossível. Normalmente, utilizam-se agentes coadjuvantes na filtração, como terra diatomácea e gelatina, após tratamento enzimático com pectinases, amilases e celulolases, para coagulação e decantação dos polissacarídios.

3.2.2 Clarificação de suco de maçã por ultrafiltração tangencial

A ultrafiltração pode remover proteínas, amido solúvel, dextrinas, gomas e taninos polimerizados do suco, resultando em um produto com pouca tendência a tornar-se turvo. Como o processo retém, também, moléculas muito pequenas evita-se a formação de névoa no suco durante a estocagem (VAN BUREN, 1990).

As primeiras membranas utilizadas para filtrar suco de maçã eram de acetato de celulose. Porém, este material possuía algumas limitações como a necessidade de se trabalhar a baixas temperaturas devido à sua baixa termoresistência, além de sua sensibilidade a valores extremos de pH. Entretanto, outros materiais como a polissulfona, podem ser submetidos a altas temperaturas com uma taxa de permeação muito mais alta (BUMP, 1990).

O diâmetro médio dos poros na superfície da membrana determina o tamanho das moléculas que ficarão retidas em sua superfície. Para o suco de maçã, a membrana normalmente é seletiva e permite a passagem de ácidos, proteínas de baixa massa molecular, peptonas, polifenóis e compostos aromáticos. Sólidos não solúveis, materiais coloidais e microorganismos são retidos (BUMP, 1990).

¹ NEUBECK, C. E. Fruits, fruit products and wines. In *Enzymes in food processing*. ed. REED G. R., 397-442. Academic Press, New York, 1975.

Durante o processo de ultrafiltração, devem ser controladas a pressão, a taxa de alimentação, o fluxo permeado e a temperatura. A operação com ultrafiltros requer monitoramento ocasional, já que a maioria dos equipamentos são automatizados.

Como visto anteriormente, a adição de enzimas pécicas aumenta a taxa de permeação devido à redução da viscosidade do produto e pela formação de um gel menos resistente à permeação, na superfície da membrana. Neste processo, a quantidade de enzimas utilizadas varia de um quarto a um terço da quantidade de enzimas utilizadas no processo tradicional. Além disso, não são necessários coadjuvantes de filtração.

No processo de ultrafiltração o suco é normalmente pasteurizado e tratado com uma pequena quantidade de enzimas. Esta etapa não é absolutamente necessária no processo, entretanto, verifica-se um aumento no fluxo permeado devido à diminuição da viscosidade do produto. Um pequeno escurecimento no suco de maçã causado pela ação da polifenoloxidase (PPO) antes da pasteurização, com o aparecimento de uma coloração marrom clara, é aceitável e comercialmente desejável.

Portanto, após a pasteurização e o tratamento enzimático, o suco é ultrafiltrado e pode ser envasado asépticamente ou ser concentrado através de evaporadores de múltiplos efeitos.

O processo de clarificação do suco de maçã por ultrafiltração tangencial é ilustrado na FIGURA 2.

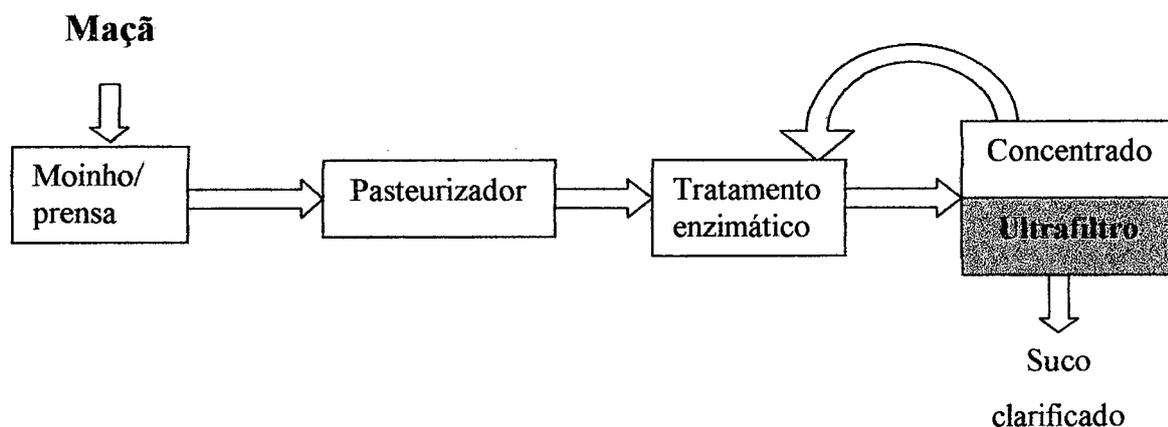


FIGURA 2 – Clarificação de suco de maçã por ultrafiltração tangencial

Fonte: Modificado de BLANCK & EYKAMP (1986)

3.2.3 Vantagens da UF na clarificação de suco de frutas

- Produção de um suco límpido e cristalino, livre de turbidez e sedimentos. Não somente devido à remoção de pectinas e outros carboidratos, mas também à redução dos complexos taninos-proteínas. A polifenoloxidase, responsável pela reação de escurecimento, também é retida pelas membranas.
- Redução de custos pela eliminação dos aditivos de filtração e dos agentes clarificantes e utilização de enzimas em menores quantidades.
- Possibilidade de implantação de um sistema contínuo e totalmente automatizado, reduzindo-se consideravelmente o tempo de processo e o custo com mão-de-obra.
- Maior rendimento final, considerando-se a relação matéria-prima utilizada / suco produzido.
- As propriedades organolépticas no produto final são superiores, pois o tempo de tratamento térmico (pasteurização) pode ser reduzido (CHERYAN, 1986).

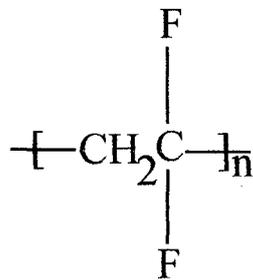
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados na preparação das membranas

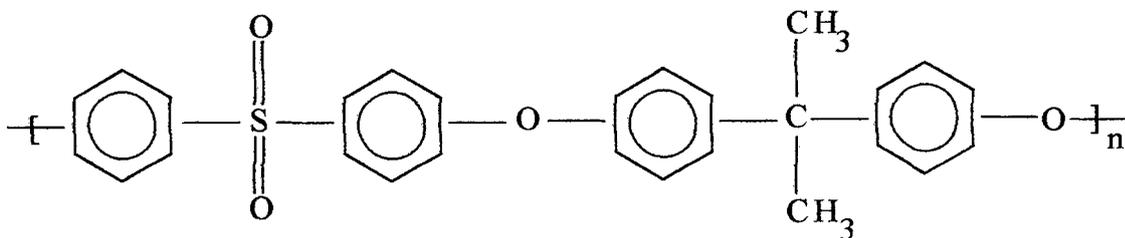
A seguir, estão relacionados os materiais poliméricos e não poliméricos utilizados na preparação das membranas.

4.1.1 Materiais poliméricos

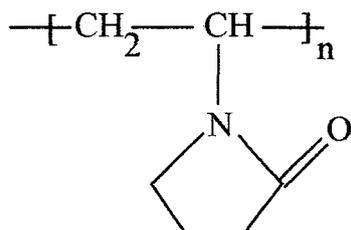
- Polifluoreto de vinilideno - PVDF (alta massa molecular) - Aldrich



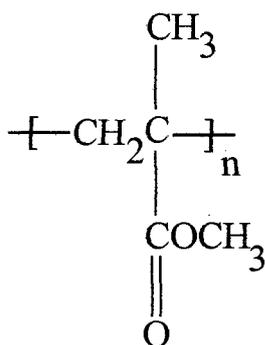
- Polietersulfona - PES – BASF



- Polivinilpirrolidona - PVP - Aldrich



- Polimetacrilato de metila - PMMA – Aldrich



- Polivinilpolipirrolidona - PVPP – Aldrich
- Poliéster-Polipropileno - Viledon filter - Carl Freudenberg

4.1.2 Materiais não poliméricos

- DMF - N’N’dimetilformamida - C₃H₇NO - Merck
- Cloreto de lítio - LiCl - Merck

4.2 Materiais e equipamentos utilizados na caracterização química, morfológica e funcional das membranas

- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR - Perkin Elmer

- Microscópio eletrônico de varredura - MEV Phillips, modelo XL-30
- Polietilenoglicol - PEG (35 kDa)
- Refratômetro - Bausch & Lomb
- pHmetro - Micronal, modelo B 374
- Banho termostatizado
- Espectrofotômetro - Hewlett Packard-HP, modelo 8452-A

4.3 Materiais utilizados nos ensaios de ultrafiltração

4.3.1 Suco de Frutas

Foram utilizadas amostras de suco de maçã, gentilmente cedidas pela Empresa YAKULT localizada em Lages - SC e sucos de maracujá, abacaxi e acerola preparados a partir da polpa adquirida no comércio local. Aproximadamente 120 litros de suco de maçã foram acondicionados em recipientes com capacidade para 5 litros, congelados e armazenados em freezer à temperatura constante de -18°C , para posterior tratamento.

Os demais sucos foram utilizados em menor quantidade e preparados no dia do experimento. A partir da polpa congelada foram preparados, para cada processamento, 4 litros de suco, necessários e suficientes para operação do equipamento piloto.

4.3.2 Equipamento utilizado nos ensaios preliminares

Nos ensaios preliminares, com água destilada e PEG (soluto teste), utilizou-se a célula de filtração esquematizada na **FIGURA 3**, com capacidade para 250 cm^3 e confeccionada em aço inoxidável AISI 316, dotada de um dispositivo para agitação mecânica. O permeado foi recolhido, em intervalos regulares de tempo, para quantificação e determinação dos níveis de retenção de soluto.

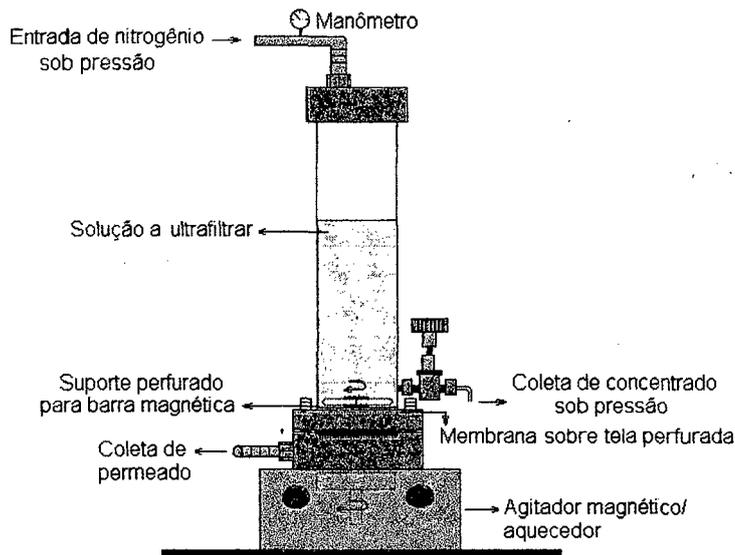


FIGURA 3 - Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios preliminares

Reproduzido e modificado de PETRUS (1997)

4.3.3 Equipamento piloto utilizado na ultrafiltração tangencial

O equipamento de ultrafiltração utilizado para os ensaios com os sucos de frutas, está esquematizado na **FIGURA 4**, e também foi construído em aço inoxidável AISI 316. A bomba helicoidal de deslocamento positivo era acionada por um motor com variador de velocidade que, juntamente com uma válvula micrométrica, permitia ajustar diferentes velocidades tangenciais a pressão constante e pressões distintas a velocidade tangencial constante. Um banho termostático com circulação de água, através da camisa do tanque de alimentação, mantinha a temperatura do processo ao nível desejado.

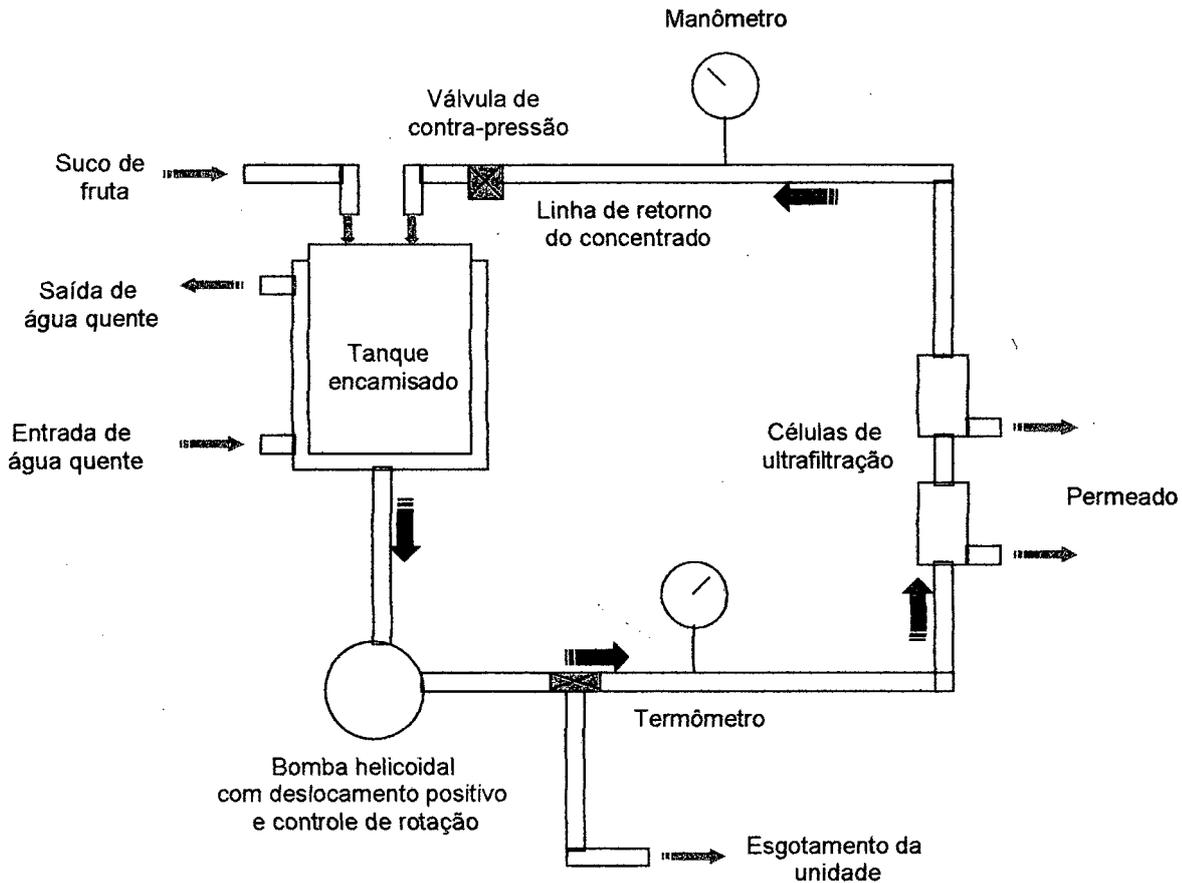


FIGURA 4 – Esquema do equipamento piloto de ultrafiltração tangencial utilizado na clarificação dos sucos de frutas

Durante os ensaios no equipamento piloto, foram utilizadas duas células idênticas de filtração, simultaneamente, e em série, com membranas de um mesmo lote e área útil filtrante de $17,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Amostras de permeado de cada célula foram coletadas e pesadas, separadamente, em balança analítica para quantificar o fluxo permeado médio. Assim, os resultados experimentais foram obtidos em duplicata, já que as condições de temperatura, pressão e velocidade tangencial foram praticamente as mesmas em cada célula.

4.4 Métodos

4.4.1 Preparação das membranas

As membranas foram preparadas a partir de soluções homogêneas constituídas de PVDF, PES e outros polímeros como o PVP e o PVPP em diferentes concentrações e foi utilizado como solvente o DMF. Adicionou-se os aditivos poliméricos com a finalidade de melhorar o desempenho das membranas em termos de fluxo permeado e retenção de macromoléculas.

A técnica utilizada para a preparação das membranas foi a da inversão de fases pela coagulação em banho de não-solvente (água). As condições utilizadas no preparo das membranas podem ser vistas na **FIGURA 5**.

A espessura das membranas foi determinada pela espessura de um fio de náilon de 0,35 mm de diâmetro, colocado sobre o suporte de poliéster-polipropileno.

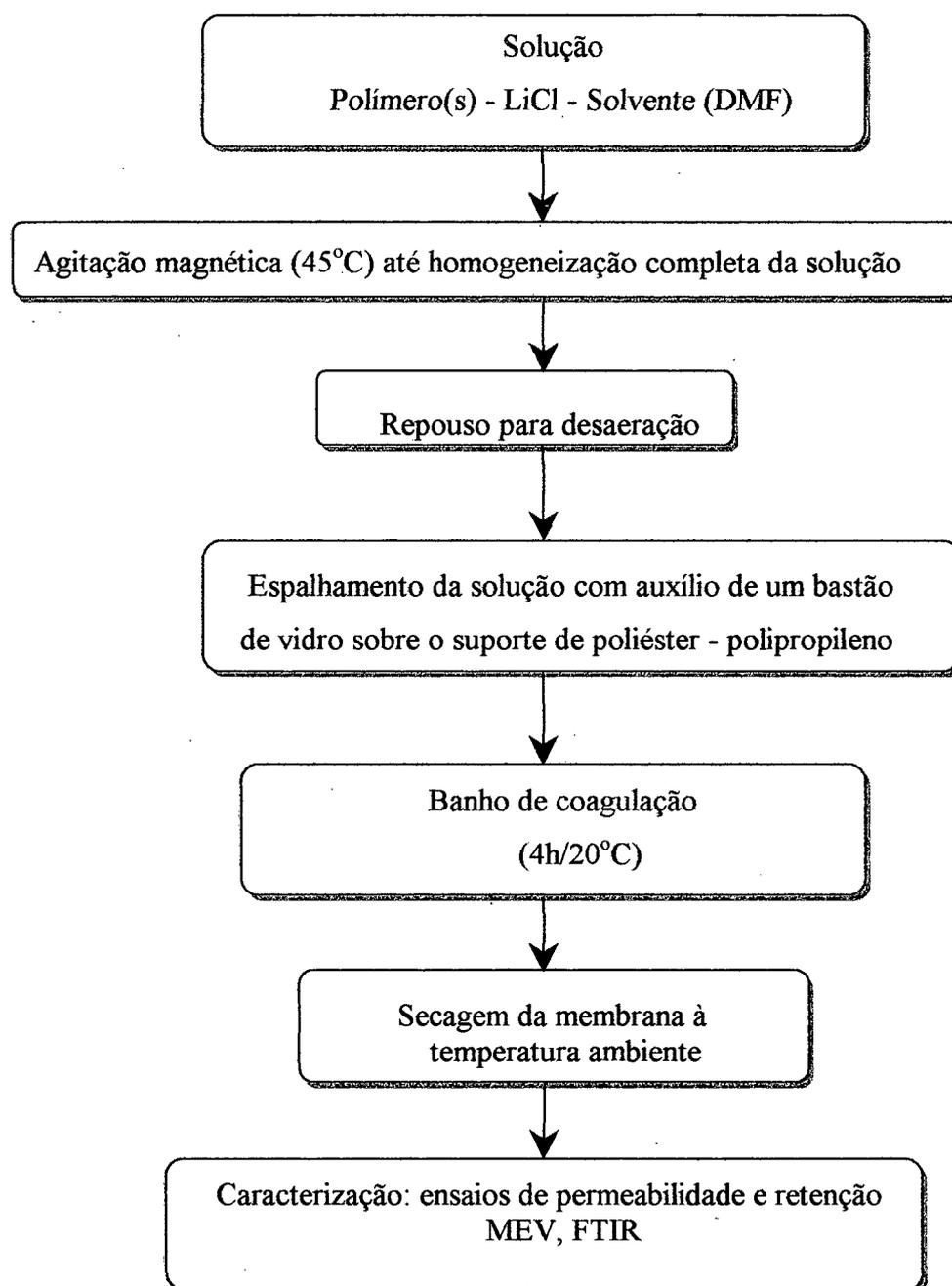


FIGURA 5 - Condições utilizadas no preparo das membranas

4.4.2 Caracterização das membranas

A caracterização das membranas foi feita para se obter informações sobre as suas propriedades físicas e características morfológicas, além do desempenho quanto à permeabilidade à água, retenção de soluto e fluxo permeado durante a clarificação dos sucos de frutas. A seguir serão abordadas as técnicas utilizadas na caracterização das membranas.

4.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica permite uma caracterização rápida e precisa da superfície e das subestruturas porosas das membranas onde um feixe de elétrons, de intensidade variada, faz a varredura da superfície da amostra.

Para a observação da seção transversal das membranas ou dos filmes e para a perfeita manutenção de suas estruturas internas, os materiais foram cuidadosamente fraturados em nitrogênio líquido. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (~ 350 Angstroms), para evitar que estas se alterassem ou mesmo queimassem, devido à alta voltagem empregada para a aceleração dos elétrons. Nas micrografias das fraturas as membranas aparecem sem o suporte de poliéster-polipropileno, pois é impossível fraturá-lo mesmo a temperaturas muito baixas. Durante o congelamento, as membranas foram cuidadosamente descoladas do suporte.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.4.2.2 FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho mede o nível vibracional de moléculas e é uma das ferramentas mais importantes frequentemente utilizadas no estudo de polímeros. Exceto para isômeros óticos, não se conhecem compostos com um mesmo espectro, possuindo estruturas diferentes.

Devido às características de baixa transmissão (opacidade) do material analisado, foi utilizada a espectroscopia por reflexão interna (FTIR-ATR). A técnica envolve o

contato da amostra com um cristal com alto índice de refração e baixa absorção na região do infravermelho. Geralmente, a radiação atinge uma profundidade variando entre 0,1 a 5,0 micra, dependendo, principalmente, do ângulo de incidência e do comprimento de onda.

As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.4.3 Ensaios de ultrafiltração

Foram realizados ensaios laboratoriais para a determinação da permeabilidade e da retenção de soluto pelas membranas e ensaios em escala piloto, para a clarificação de suco de frutas, sob diferentes condições operacionais.

4.4.3.1 Ensaios laboratoriais

Nestes ensaios preliminares, utilizou-se a célula esquematizada na **FIGURA 3**, com capacidade para 250 cm³. Todas as membranas preparadas foram utilizadas neste equipamento para a determinação do fluxo permeado e retenção de soluto.

As membranas utilizadas neste equipamento possuíam uma área útil filtrante de $10,2 \times 10^{-4}$ m². Para a determinação da permeabilidade à água, trabalhou-se à pressão de 3 bar (~3 Kgf/cm²), sem agitação e à temperatura ambiente (20 – 23°C). Em intervalos regulares de tempo, amostras foram coletadas e pesadas em balança analítica para a quantificação do fluxo permeado, expresso em Kg/hm².

Para a determinação da retenção de soluto, foram realizados ensaios com uma solução de PEG (Polietilenoglicol) de massa molecular 35.000 Da. (35.000 g/mol) na concentração de 5,0%, nas mesmas condições utilizadas nos ensaios de permeabilidade à água, mas com agitação magnética a 500 rpm.

No início do processo e a cada intervalo de 15 minutos, foram coletadas amostras de permeado para posterior análise de retenção do PEG 35.000 pelas diversas membranas. Utilizou-se a técnica refratométrica com auxílio de uma curva padrão para o PEG 35.000 (índice de refração x concentração do polímero).

4.4.3.2 Ensaio em escala piloto

Nestes ensaios foi utilizado o equipamento esquematizado na **FIGURA 4**, com membranas de área filtrante útil de $17,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Apenas algumas membranas foram utilizadas nestes ensaios. Foram escolhidas as que apresentaram melhores resultados quanto ao fluxo permeado e retenção de solutos, durante os ensaios laboratoriais. Os sucos utilizados foram de maçã, maracujá, abacaxi e acerola.

Foram utilizadas as seguintes condições operacionais (ou outras quando especificadas no texto):

- Pressão: 3 bar
- Temperatura: 50°C
- Velocidade Tangencial: 0,7 m/s

Foram recolhidas amostras em intervalos regulares de tempo, pesadas em balança analítica, para a quantificação do fluxo permeado. Também foram coletadas amostras antes e depois da ultrafiltração para a realização das seguintes análises:

- Cor no comprimento de onda de 440 nm
- Turbidez no comprimento de onda de 620 nm
- Brix
- pH

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para um melhor entendimento deste capítulo, principalmente no que se refere às nomenclaturas utilizadas na caracterização morfológica das membranas, são apresentadas na **FIGURA 6**, micrografias evidenciando as suas diferentes regiões estruturais. Esta membrana foi preparada no LABSEM – Laboratório de Processos de Separação com Membranas, a partir do polímero base PVDF.

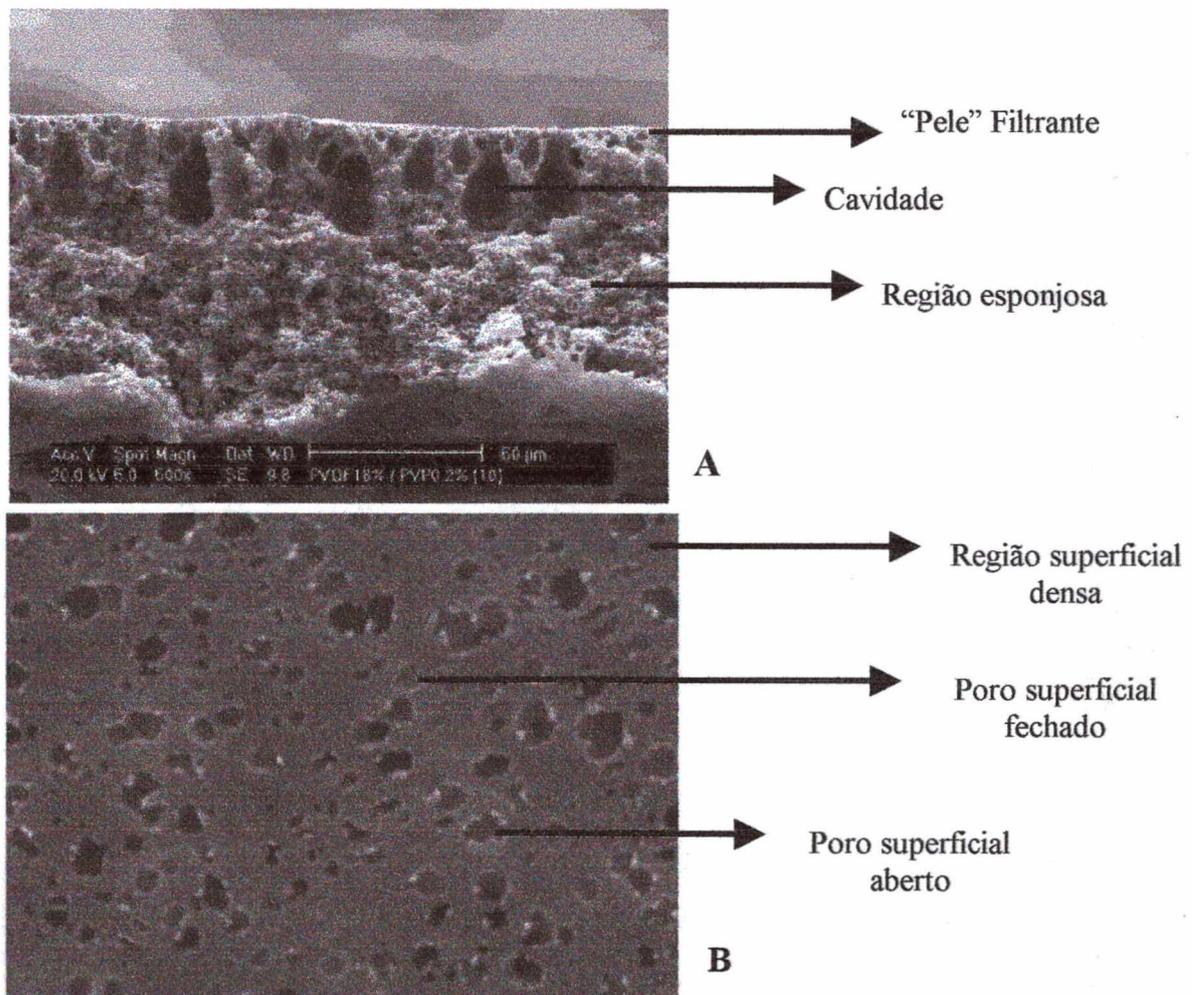


FIGURA 6 – Micrografias mostrando as regiões da subcamada (A) e a superfície (B) de uma membrana preparada a partir de PVDF.

5.1 Membranas preparadas neste trabalho

São apresentados na **TABELA 3**, os códigos das membranas preparadas neste trabalho e a composição da solução polimérica que lhes deu origem.

TABELA 3 – Código e composição das soluções poliméricas destinadas à preparação das membranas

Código das membranas	Composição da solução polimérica
L1	12% PES / 88% DMF
L2	15% PES / 85% DMF
L3	18% PES / 82% DMF
L4	15% PES / 2% PVP (360 kDa) / 83% DMF
L6	15% PES / 6% PVP (360 kDa) / 79% DMF
L7	18% PVDF / 0,2% PVP (10 kDa) / 81,8% DMF
L8	18% PVDF / 0,2% PVP (40 kDa) / 81,8% DMF
L9	18% PVDF / 0,2% PVP (360 kDa) / 81,8% DMF
L10	16% PVDF / 0% LiCl / 84% DMF
L11	16% PVDF / 3% LiCl / 81% DMF
L12	16% PVDF / 6% LiCl / 78% DMF
L13	16% PVDF / 1% LiCl / 83% DMF
L14	16% PVDF / 1% LiCl / 2% PMMA / 81% DMF
L15	16% PVDF / 1% LiCl / 4% PMMA / 79% DMF
L27	13% PES / 87% DMF
L16	13% PES / 2% PVPP / 85% DMF
L26	13% PES / 6% PVPP / 81% DMF
L19	12% PES / 2% PVP (360 kDa) / 86% DMF
L20	12% PES / 4% PVP (360 kDa) / 84% DMF
L21	12% PES / 6% PVP (360 kDa) / 82% DMF
L23	15% PES / 2% PVP (10 kDa) / 83% DMF
L24	15% PES / 2% PVP (40 kDa) / 83% DMF
L25	15% PES / 2% PVP (360 kDa) / 83% DMF

5.2 Influência da concentração de PES nas características morfológicas e nas propriedades funcionais das membranas

Foi verificada a influência da concentração de PES na estrutura morfológica e nas propriedades funcionais das membranas. Recentemente, este polímero vem sendo muito utilizado devido às suas propriedades especiais que o tornam adequado para a preparação de membranas. Ele é menos hidrofóbico do que o PS – Polissulfona o que o torna mais resistente ao efeitos do “fouling” e permite uma maior permeabilidade à água.

Foram preparadas membranas com 12, 15 e 18% de PES em DMF, denominadas de L1, L2 e L3, respectivamente.

5.2.1 Estruturas morfológicas das membranas preparadas com diferentes concentrações de PES

Na **FIGURA 7** são mostradas as Micrografias das membranas sintetizadas com diferentes concentrações de PES. Este estudo, investigando a concentração ideal de um polímero a ser utilizada na síntese de membranas, deve sempre ser feito e nos fornece informações importantes sobre a estrutura morfológica e as propriedades funcionais destas membranas. Estes ensaios servem de base para o estudo de blendas poliméricas e uso de aditivos, buscando-se obter membranas com melhores desempenhos para finalidades específicas.

Verifica-se que todas as membranas apresentaram uma estrutura assimétrica e aquelas com menores concentrações de PES (12 e 15%), possuem canais bem definidos em suas subestruturas, na região próxima à superfície filtrante, enquanto eles inexistem na membrana preparada a partir de uma solução com 18% de PES.

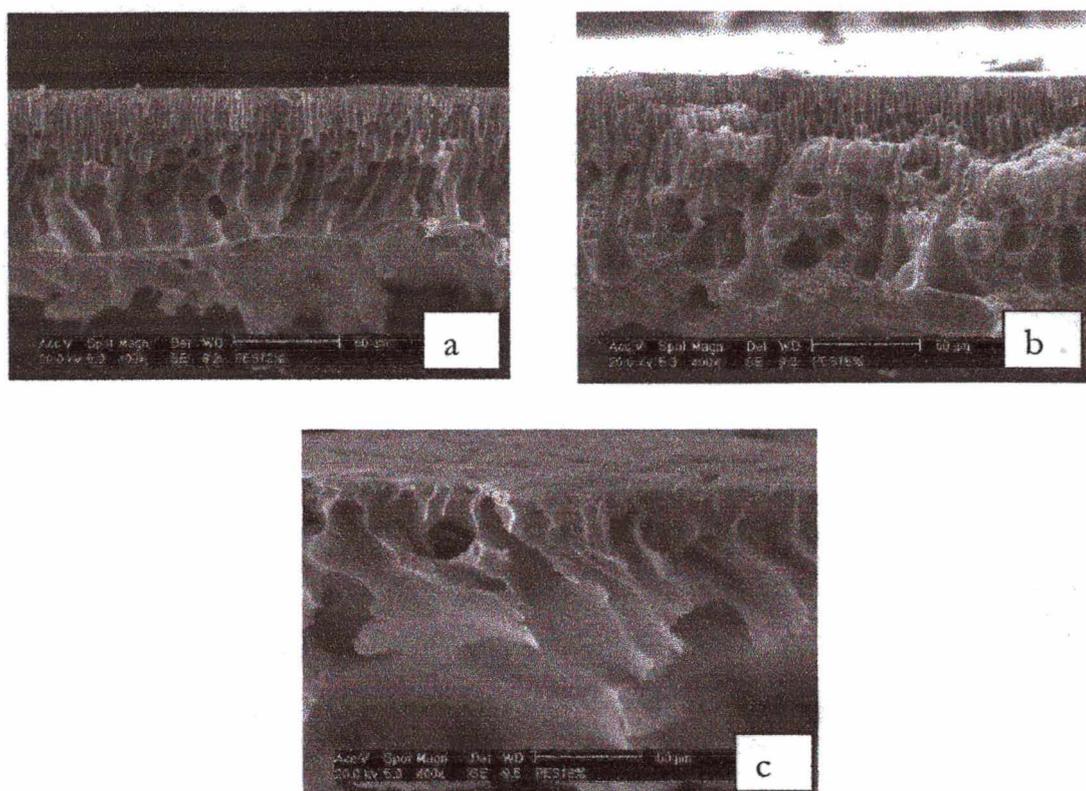


FIGURA 7 – Micrografias das fraturas das membranas preparadas a partir de a-12% (L1), b-15% (L2) e c-18% (L3) de PES

Nesta última, a pele filtrante é mais densa e a membrana se apresenta com maior espessura. Estas características podem levar a uma menor permeabilidade e maior retenção de solutos, como será visto a seguir.

5.2.2 Propriedades funcionais das membranas preparadas com diferentes concentrações de PES

Um aumento da concentração de PES resultou num decréscimo acentuado na permeabilidade à água, principalmente quando se aumentou a concentração deste polímero na solução polimérica de 12 para 15%, o que pode ser observado na **FIGURA 8**. O aumento da concentração de PES tornou a solução polimérica mais viscosa, resultando em uma membrana mais densa, principalmente na superfície. Isto ocorreu devido à mais alta concentração de polímero, comparativamente com as outras soluções

menos viscosas. Desta forma, a coagulação é mais rápida, gerando superfícies mais densas.

Por outro lado, uma menor concentração de polímero leva à formação de uma membrana estruturalmente menos resistente aos efeitos da pressão mecânica, tornando-a mais sensível à compactação. Este efeito pode ser discretamente observado na curva de permeabilidade para a membrana L1, preparada com menor concentração de PES, onde, há uma queda maior do fluxo permeado nos primeiros 30 minutos de filtração, devido a compactação da membrana. Dependendo da intensidade da compactação e do material utilizado na preparação das membranas este efeito pode, além de reduzir significativamente a permeabilidade, alterar desfavoravelmente as propriedades seletivas desta membrana.

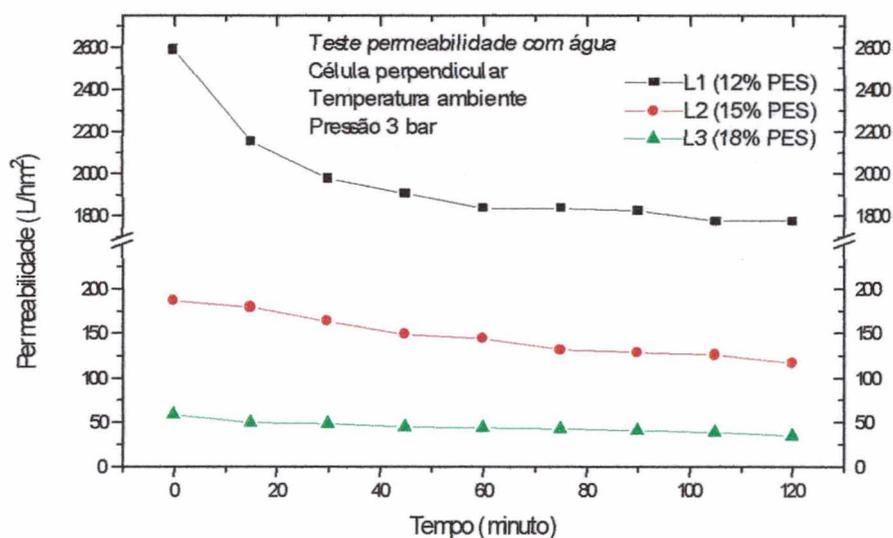


FIGURA 8 – Permeabilidade à água para as membranas L1, L2 e L3

Observa-se pela **FIGURA 9** que as membranas preparadas a partir de soluções mais concentradas apresentaram uma maior retenção do PEG 35.000 do que a membrana preparada a partir de uma solução menos concentrada.

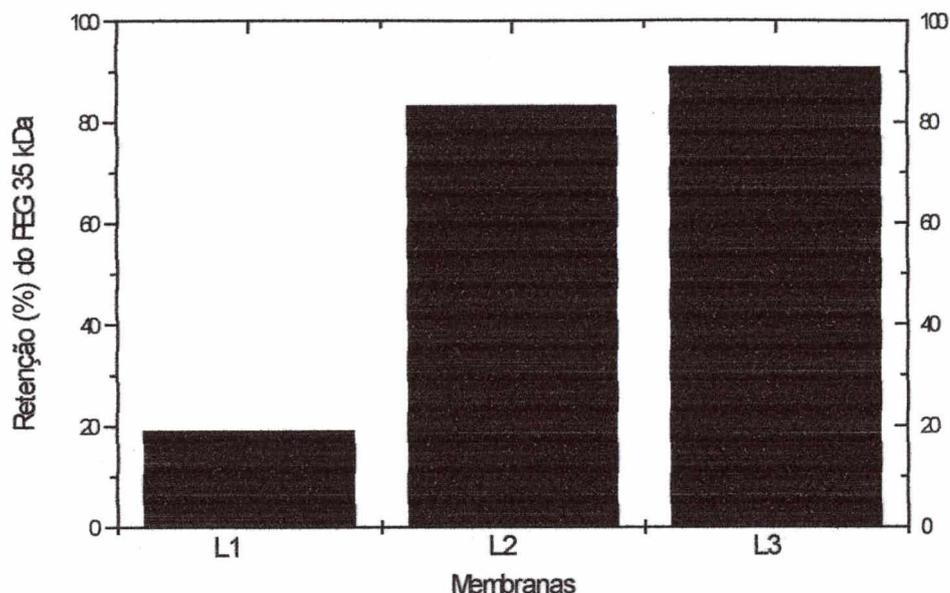


FIGURA 9 – Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração com as membranas L1, L2 e L3

Pelos resultados de permeabilidade e de retenção, a membrana L1 apresentou características apropriadas para a microfiltração, enquanto as membranas L2 e L3, para ultrafiltração.

5.3 Influência do PVP-360 nas características das membranas de PES

O polímero Polivinilpirrolidona - PVP vem, recentemente, sendo utilizado como aditivo na preparação de membranas sintetizadas a partir de diferentes polímeros. Este polímero é bastante solúvel em água e é disponibilizado comercialmente com diferentes massas moleculares. Frequentemente, têm-se conseguido aumentar a permeabilidade destas membranas, pela adição do PVP, sem que haja uma redução nos níveis de retenção de macromoléculas. Neste trabalho foi verificada a influência da concentração de PVP-360 (360.000 g/mol) na estrutura morfológica e nas propriedades funcionais das membranas de Polietersulfona - PES, cujos resultados são apresentados a seguir.

5.3.1 Estrutura morfológica das membranas de PES/PVP-360

São mostradas na **FIGURA 10** as micrografias das membranas de PES, onde se utilizaram diferentes concentrações de PVP-360 – 0,0%, 2,0% e 6,0%, na solução polimérica, que corresponde a 0,0% (L2), 12,0% (L4) e 28,6% (L6) na membrana final, após a evaporação total do solvente. Mesmo com a magnitude utilizada na microscopia eletrônica de varredura, não foi possível observar diferenças significativas na estrutura morfológica e nem poros superficiais dessas membranas. Entretanto, a superfície filtrante se mostrou uniforme e sem defeitos estruturais.

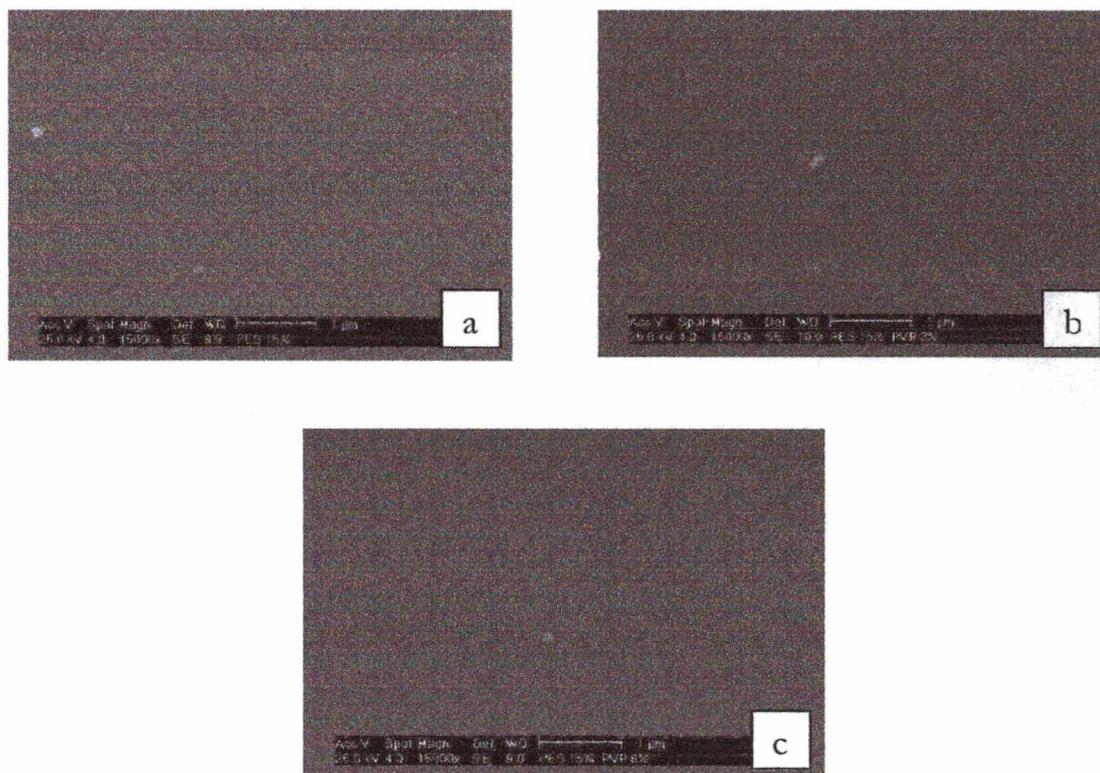


FIGURA 10 – Micrografias da superfície das membranas de PES com a- 0,0%, b- 12,0% e c- 28,6% de PVP-360 em sua estrutura.

5.2.2. Propriedades funcionais das membranas de PES/PVP-360

Para a caracterização funcional destas membranas, foram realizados ensaios de permeabilidade à água e retenção do PEG 35.000. Observa-se pela **FIGURA 11** que membranas com 12,0% de PVP (L4), apresentaram maior permeabilidade à água, enquanto aquelas com 28,6% (L6), tiveram, comparativamente, uma redução acentuada

em sua permeabilidade. O PVP é conhecido pelas suas propriedades hidrofílicas e, acredita-se, pode, em muitos casos, promover a interconectividade entre os poros e/ou cavidades da subcamada das membranas, resultando em menor resistência hidráulica e, conseqüentemente, em maior permeabilidade. Quando se adicionou 6,0% de PVP à solução polimérica de PES (resultando em 28,6% na membrana final), a solução se tornou acentuadamente mais viscosa devido, não somente a alta concentração do polímero mas também pela sua alta massa molecular, resultando, possivelmente, em uma membrana mais fechada quando da coagulação do filme polimérico.

Sabe-se que uma solução polimérica muito concentrada, quando em contato com o banho de coagulação, a difusão e contra-difusão do solvente e do não-solvente (neste caso, o DMF e a água, respectivamente) em seu interior normalmente é retardada, devido aos efeitos viscosos, mesmo a despeito do carácter hidrofílico do PVP, como neste caso. Desta forma, a taxa de coagulação da subcamada da membrana é lenta, e como conseqüência favorece a formação de regiões mais esponjosas e até mesmo mais densas, dificultando a permeação durante os processos de filtração. Neste caso específico, deve-se considerar também que soluções mais viscosas, por si só, levam à formação de membranas mais densas, devido à maior proximidade das cadeias do polímero, na rede polimérica.

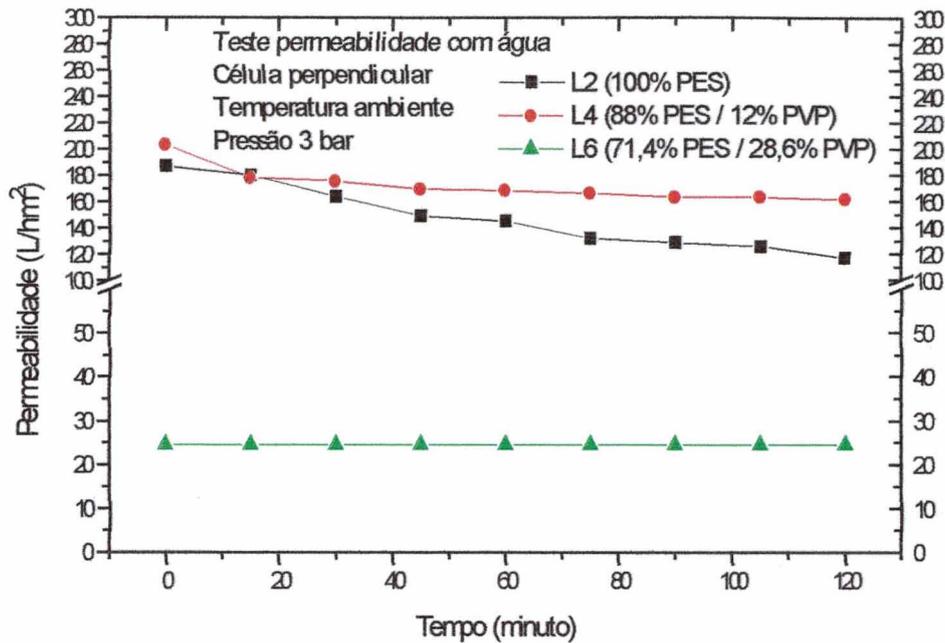


FIGURA 11 – Permeabilidade à água em membranas de PES/PVP-360

Verifica-se, portanto, que o PVP pode aumentar a permeabilidade das membranas de PES, quando utilizado em concentrações adequadas, ou seja, que não resultem em aumento significativo da viscosidade da solução polimérica de PES.

Na **FIGURA 12**, observa-se uma retenção de 83% do PEG 35.000 para a membrana L2 (0,0% PVP) e de 100% para as membranas L4 (12% PVP) e L6 (28,6%). É importante ressaltar que a adição de PVP nas membranas de PES, aumentou a taxa de retenção do PEG 35.000. O melhor resultado foi para a membrana L4, onde houve, simultaneamente, um aumento da permeabilidade e da retenção de soluto. Portanto, acredita-se ter havido uma redução do tamanho médio dos poros e um aumento do número destes na superfície da membrana e/ou uma maior interconectividade entre os poros e/ou cavidades da subcamada, que justificaria o aumento na permeabilidade. Pelos resultados obtidos, estas membranas podem ser utilizadas na ultrafiltração de soluções aquosas contendo macromoléculas, visando a concentração ou fracionamento destas.

Trabalho realizado por Borneman et alli (1997), mostra que membranas preparadas a partir de PES e PVP (360) são mais eficientes na redução de polifenóis e

pigmentos de coloração marrom no suco de maçã, do que membranas comerciais de celulose regeneradas, devido à capacidade de adsorção do PVP. Também verificaram que os valores de fluxo retornam facilmente aos valores iniciais, pela regeneração das membranas com solução 0,1 M NaOH por 30 minutos.

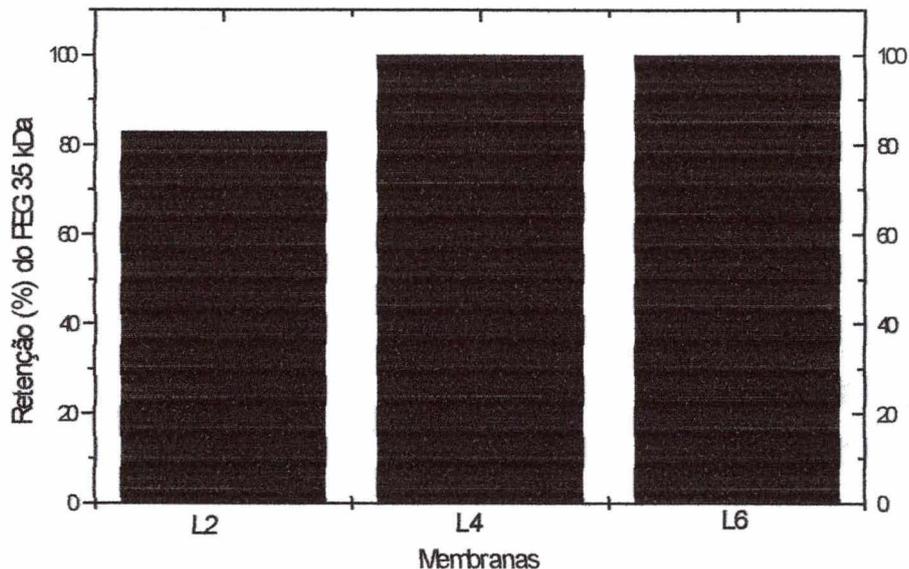


FIGURA 12 – Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração com as membranas L2, L4 e L6

Ensaio realizado com as membranas L19, L20 e L21 comprovam que um aumento na concentração de PVP – 360.000 em membranas de PES provoca uma diminuição do fluxo permeado, como pode ser observado pela **FIGURA 13**. Isto se deve principalmente ao aumento da viscosidade da solução polimérica, que leva à formação de membranas mais fechadas. A viscosidade das soluções poliméricas foi determinada em viscosímetro rotatório e apresentou os seguintes valores 146,9 cp (centipoise), 399,6 cp e 831,6 cp para as membranas L19, L20 e L21, respectivamente. Quanto à retenção do PEG – 35.000, todas as membranas apresentaram uma retenção de 100%.

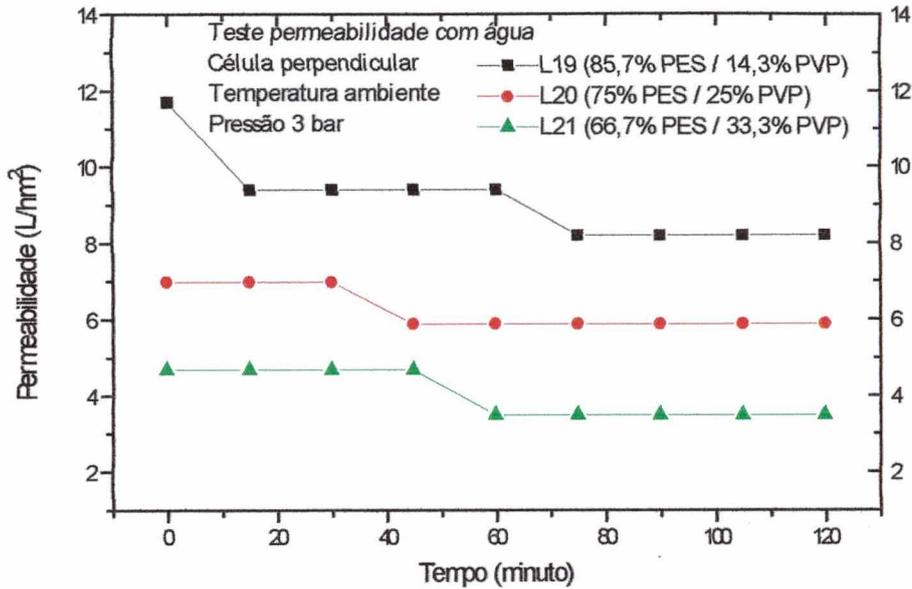


FIGURA 13 – Permeabilidade à água em membranas de PES/PVP-360

5.4 Influência da massa molecular do PVP nas características das membranas de PES

Continuando o estudo do efeito do PVP sobre as características morfológicas e as propriedades funcionais de membranas preparadas a partir de PES, nesta etapa do trabalho, utilizou-se o PVP com diferentes massas moleculares médias - 10 kDa (L23), 40 kDa (L24) e 360 kDa (L25). Foram preparadas membranas com a composição final de 88% de PES e 12% de PVP, indiferente de sua massa molecular.

Verifica-se que um aumento na massa molecular do PVP provocou um decréscimo na permeabilidade à água, que pode ser observado pela **FIGURA 14**. Acredita-se que este comportamento seja devido ao aumento da viscosidade da solução PES/PVP, quando a massa molecular deste último polímero aumenta. Desta forma, na preparação da membrana, especificamente na etapa de coagulação do polímero, ocorre um retardamento nos processos de difusão do solvente para o banho de coagulação e do não-solvente (neste caso específico, a água) para a solução, levando à formação de membranas de baixa permeabilidade.

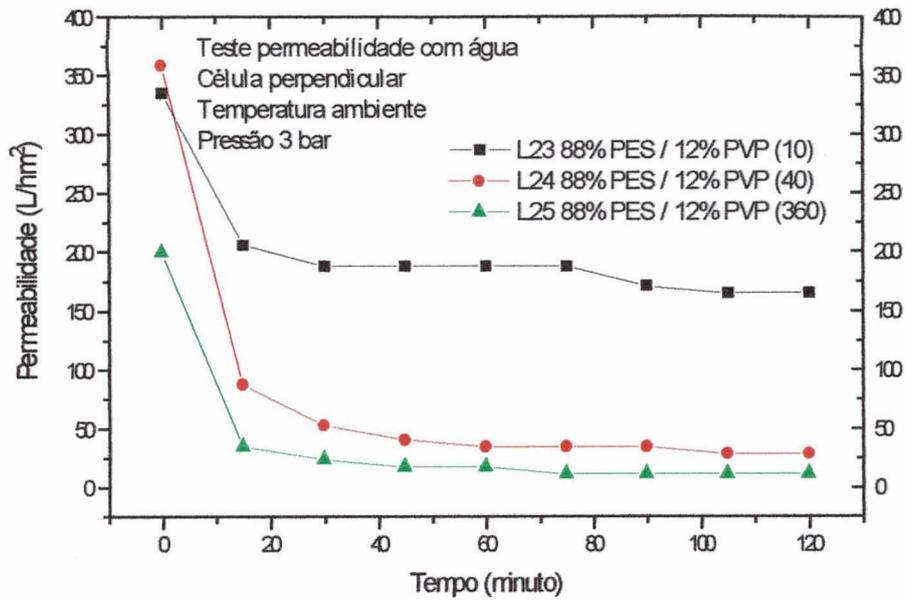


FIGURA 14– Permeabilidade à água para as membranas L23, L24 e L25

A retenção do PEG – 35.000 foi de 92,4% para a membrana L23 e de 100% para as membranas L24 e L25, conforme mostrado na **FIGURA 15**.

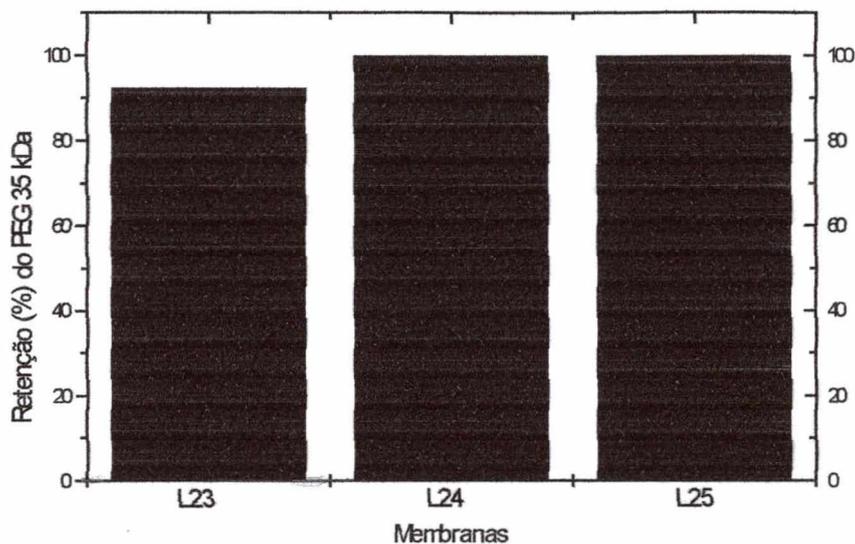


FIGURA 15 – Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração com as membranas L23, L24 e L25

Portanto, estas membranas apresentam características adequadas para serem utilizadas na concentração de moléculas de baixa massa molecular, como por exemplo as peptonas.

5.5 Influência do PVPP nas características das membranas de PES

O polímero PVPP - Polivinilpirrolidona, derivado do PVP - Polivinilpirrolidona, é normalmente utilizado na etapa final da clarificação convencional de sucos para reduzir, ou mesmo eliminar através de adsorção, os polifenóis de cadeia curta que têm grande afinidade por este polímero. Se não são eliminados, podem se polimerizar ou se complexarem com as proteínas, conforme discutido anteriormente. Os taninos polimerizados ou o complexo formado com as proteínas são poucos solúveis e levam à formação de névoa ou turbidez nos sucos e/ou precipitam na embalagem, reduzindo-se a qualidade do produto.

Segundo Borneman et alli (1997), o PVPP é conhecido por ser um bom adsorvente dos polifenóis e a regeneração deste polímero devido à sua insolubilidade na água é uma das razões mais importantes da sua aceitabilidade na indústria de sucos de frutas.

Comercialmente, o PVPP é encontrado na forma particulada e insolúvel em água. Ele é adicionado ao suco e após agitação por aproximadamente 2 horas, o produto é novamente filtrado. O PVPP é recuperado, faz-se a dessorção dos polifenóis, através de solução alcalina e pode-se utilizá-lo novamente, embora haja uma perda de até 1% em sua atividade após cada processo.

Mesmo quando se clarificam os sucos por ultrafiltração, somente parte dos taninos de maior massa molecular são retidos e os de menor massa molecular atravessam a membrana e permanecem no produto final (suco clarificado), podendo, então, se polimerizar.

Nesta etapa do trabalho, estudou-se a possibilidade de incorporar o PVPP na estrutura da membrana, ou utilizá-lo em membranas compostas, visando a retenção dos polifenóis do suco de maçã durante a ultrafiltração. Desta forma, buscou-se acoplar dois processos: a ultrafiltração e a adsorção. O acoplamento de processos é de extrema importância para a indústria, pois além de reduzir o número de operações, resulta em economia de tempo e menor movimentação do produto o que certamente garante uma melhor qualidade ao produto final. Os resultados obtidos com o processamento do suco de maçã serão mostrados e discutidos posteriormente.

Além de se verificar a eficácia do acoplamento destes 2 processos, é importante que se verifique, também, como a adição do PVPP altera a estrutura morfológica e as propriedades funcionais das membranas de PES, quando é adicionado em diferentes concentrações. Isto porque o desempenho de todo o processo, passa não somente pela retenção de polifenóis pela membrana, mas também pela obtenção de um fluxo permeado (suco clarificado) que seja compatível com a realidade industrial. É necessário, ainda, que haja uma redução importante em sua cor e turbidez.

O resultado deste estudo é mostrado a seguir.

5.5.1 Estrutura morfológica

Pela **FIGURA 16** pode-se observar que a incorporação de PVPP na membrana de PES, provocou um aumento acentuado em sua porosidade, levando à formação de grandes cavidades em sua subestrutura. Quando se aumentou a concentração de PVPP, de 13,3% (L16) para 31,6% (L26), esta alteração foi ainda mais acentuada, indicando que este polímero alterou a taxa de coagulação do PES, durante a preparação da membrana.

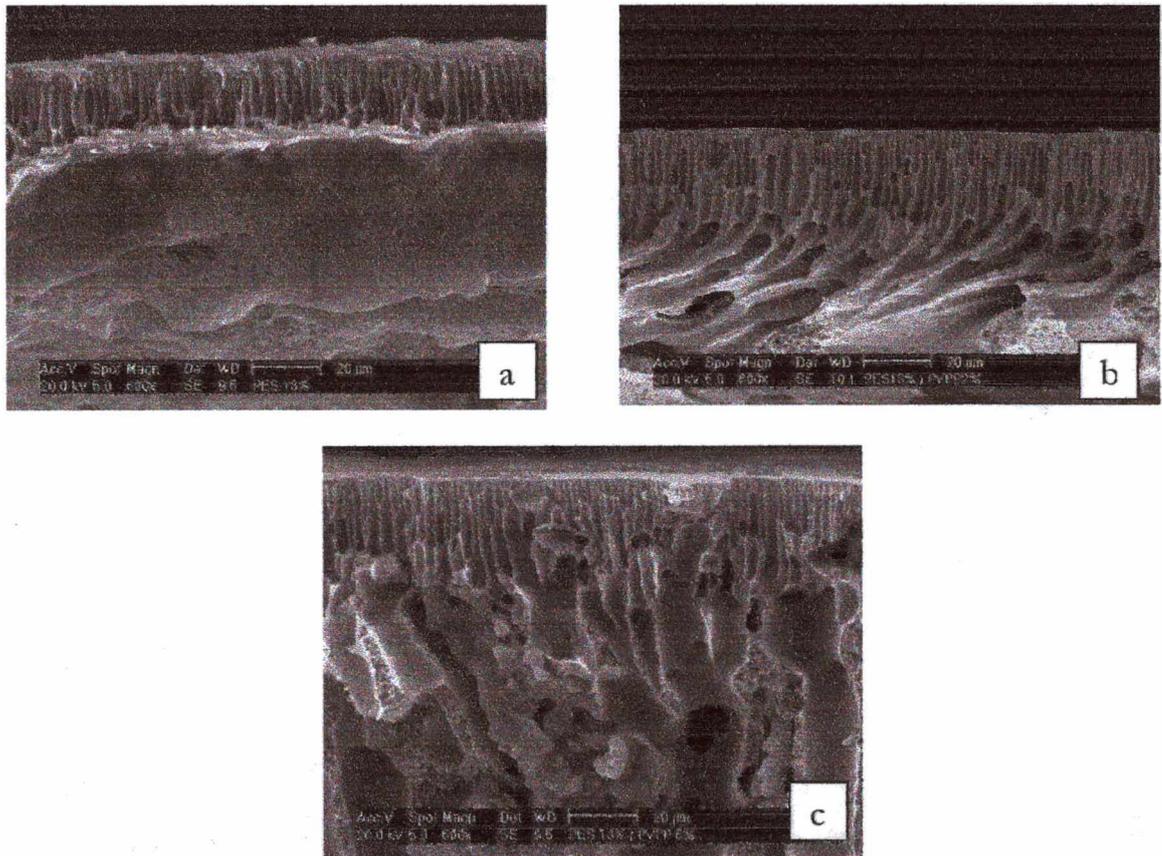


FIGURA 16 – Micrografias das fraturas das membranas constituídas por PES e PVPP em diferentes concentrações. a – 0,0% (L27), b – 13,3% (L16) e c – 31,6% (L26)

5.5.2 Propriedades funcionais

A adição de 13,3% de PVPP nas membranas de PES, provocou um aumento importante em sua permeabilidade à água. Porém, quando se elevou a concentração para 31,6% a permeabilidade diminuiu, provavelmente devido a um aumento na viscosidade da solução polimérica, conforme discutido anteriormente. Isto pode ser verificado pela **FIGURA 17**. Vale ressaltar que nem sempre uma maior porosidade da subcamada de uma membrana indica uma maior porosidade em sua superfície, porque as taxas de coagulação são diferentes e específicas para cada polímero e bastante influenciadas pelas condições do banho de coagulação.

Um aumento na concentração de PVPP resultou numa aumento na retenção de PEG 35.000, conforme mostrado na **FIGURA 18**.

Todas a membranas preparadas neste ensaio apresentam características para serem utilizadas em processos de ultrafiltração, para a concentração de macromoléculas.

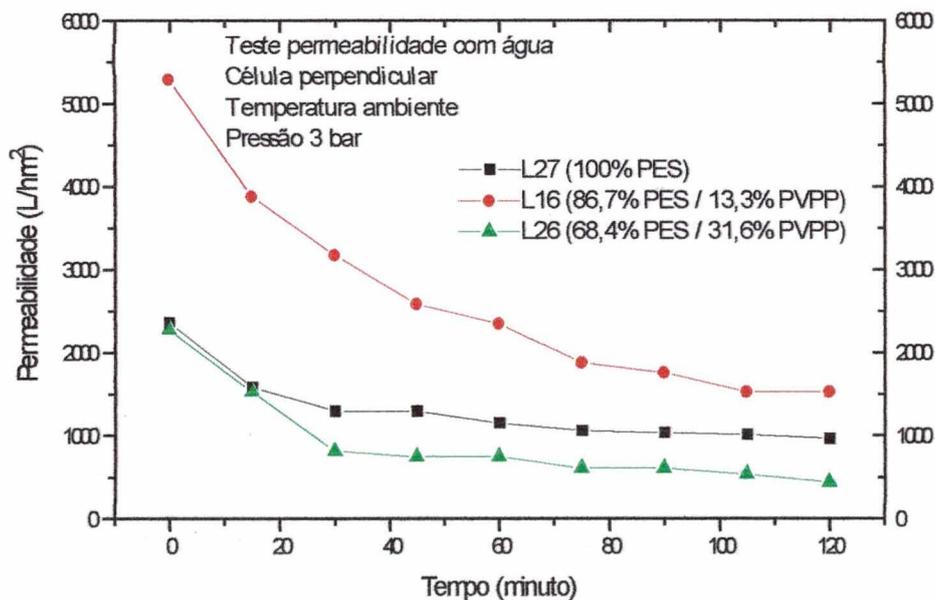


FIGURA 17 – Permeabilidade à água para as membranas L27, L16 e L26

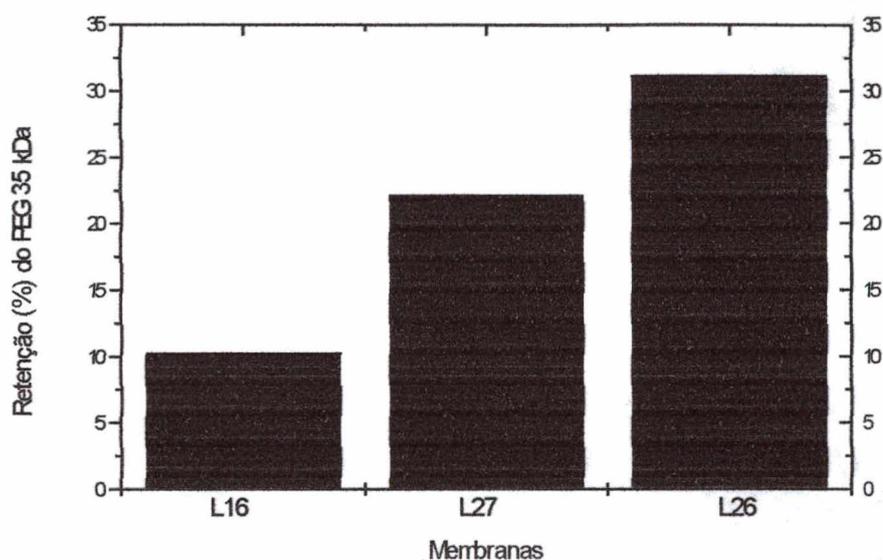


FIGURA 18 – Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração com as membranas L16, L26 e L27

5.6 Influência da concentração do LiCl nas características morfológicas e nas propriedades funcionais de membranas de PVDF

Nesta etapa do trabalho, foi verificada a influência da concentração do LiCl na estrutura morfológica e nas propriedades funcionais das membranas de PVDF.

Sais normalmente são utilizados com o objetivo de se aumentar a porosidade das membranas como consequência das alterações na cinética e no equilíbrio termodinâmico do sistema polímero-solvente-não-solvente durante a etapa de coagulação. Os sais, de uma maneira geral, não permanecem na estrutura final da membrana, sendo lixiviados para o banho de coagulação (PETRUS, 1997).

Utilizou-se o LiCl nas concentrações de 0,0%, 1,0%, 3,0% e 6,0% na solução polimérica de PVDF, resultando nas membranas L10, L13, L11 e L12, respectivamente.

5.6.1 Estrutura morfológica das membranas de PVDF em função da concentração de LiCl

Verificou-se uma tendência ao aumento da porosidade superficial das membranas quando se aumentou a concentração de LiCl na solução polimérica de PVDF, conforme mostrado na **FIGURA 19**.

Como o LiCl é um dos sais mais higroscópicos, acredita-se que esta sua propriedade facilite a entrada de água no filme polimérico. Ao mesmo tempo, sua saída do filme polimérico, também é facilitada, gerando maior porosidade na superfície das membranas durante a etapa de coagulação.

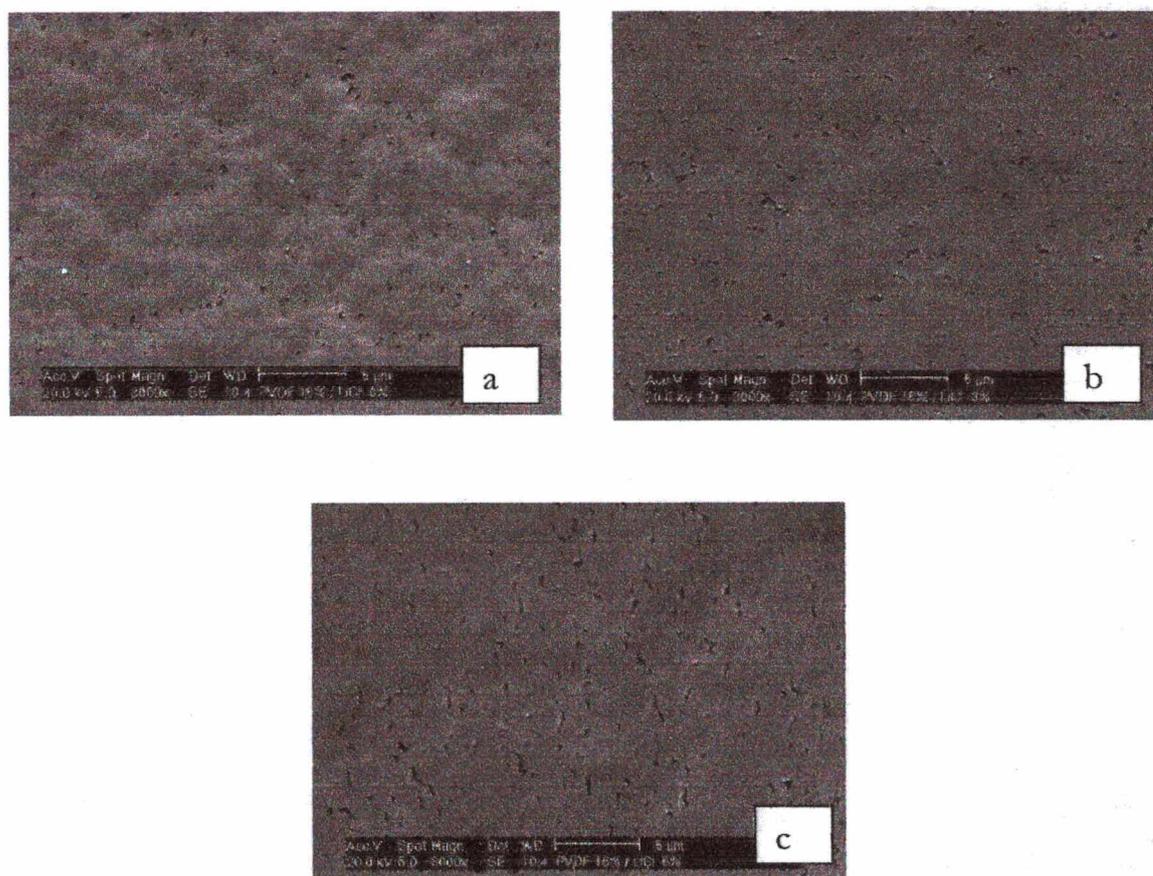


FIGURA 19 – Micrografias das superfícies das membranas a -L10, b -L11, e c-L12

A entrada de maior quantidade de água no filme polimérico, antes de sua coagulação, como discutido anteriormente, leva à formação de membranas com a subestrutura mais porosa, conforme pode ser observado na **FIGURA 20**. Neste caso, em particular, ocorreu uma aumento no tamanho das cavidades e uma redução na região esponjosa, quando se adicionou o LiCl na solução polimérica.

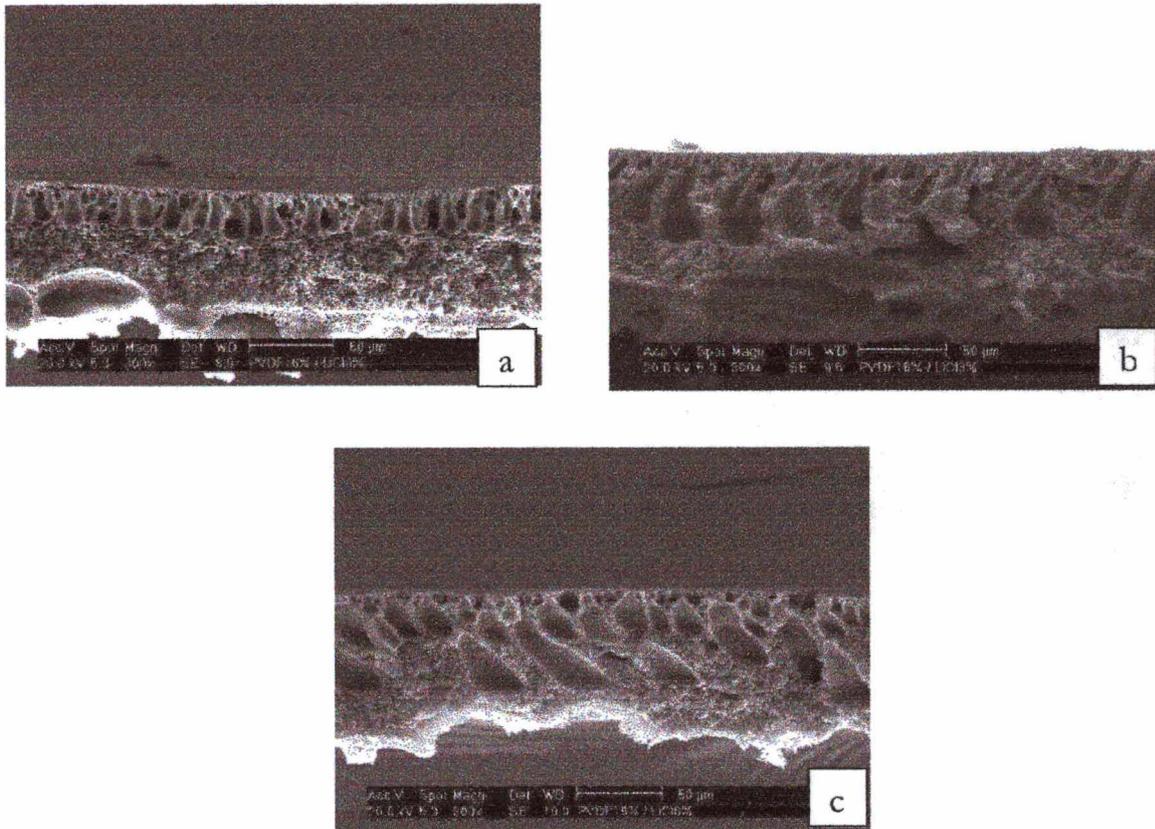


FIGURA 20 – Micrografias das fraturas das membranas a -L10, b -L11, e c- L12

5.6.2 Propriedades funcionais das membranas de PVDF em função da concentração de LiCl

Um aumento na concentração de LiCl, resultou num aumento acentuado na permeabilidade à água nas membranas de PVDF, conforme mostrado na **FIGURA 21**.

Um aumento na permeabilidade através de uma membrana pode ser devido a diversos fatores, tais como: aumento no número ou no diâmetro médio dos poros da superfície, maior interconectividade entre os poros da subcamada ou aumento da hidrofilicidade da membrana (PETRUS, 1997). Como o LiCl não permanece na estrutura da membrana, senão em níveis extremamente baixos, acredita-se não haver alteração em suas propriedades hidrofílicas-hidrofóbicas devido à presença deste sal. Atribui-se, então, o aumento da permeabilidade a um ou mais fatores dentre aqueles anteriormente citados.

Um aumento na concentração de LiCl vem acompanhado de um aumento na permeabilidade e de uma diminuição na retenção do soluto.

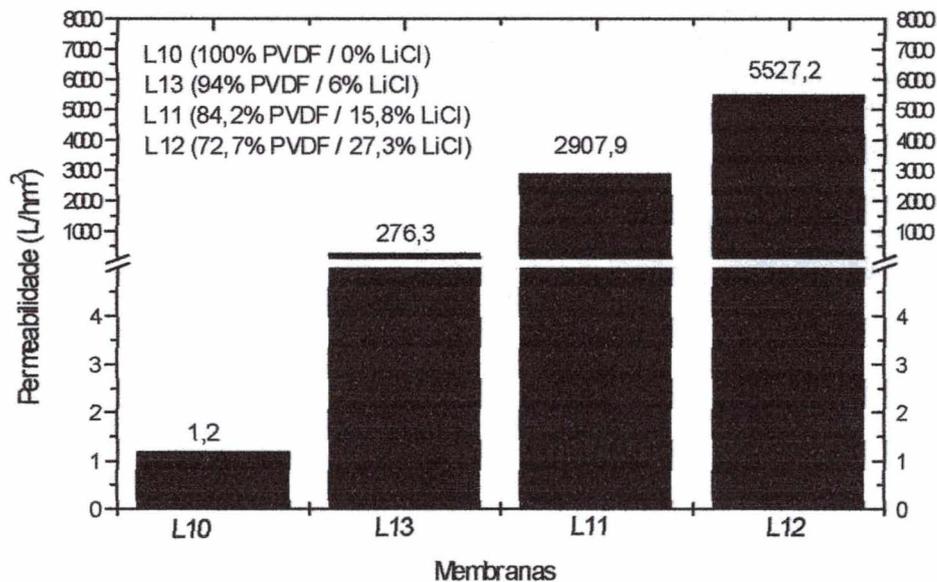


FIGURA 21 – Permeabilidade à água após duas horas de filtração através das membranas L10, L11, L12 e L13

5.7 Influência da massa molecular do PVP nas características das membranas de PVDF

Sabe-se que, não somente o tipo de polímero, mas também a sua massa molecular podem alterar sensivelmente as características morfológicas e as propriedades funcionais de membranas. Nesta etapa do trabalho, também foi investigado o uso do PVP com diferentes massas moleculares médias - 10 kDa, 40 kDa e 360 kDa, (10.000 g/mol, 40.000 g/mol e 360.000 g/mol), na morfologia da membrana de PVDF e a influência sobre as suas propriedades funcionais. Em todas as soluções poliméricas de PVDF, utilizou-se sempre o PVP na concentração de 0,2%. Optou-se por utilizar esta concentração extremamente menor do que aquela utilizada nas soluções poliméricas de PES, devido os ensaios preliminares terem evidenciado que, mesmo em baixas concentrações, este polímero altera marcadamente as características das membranas de PVDF.

5.7.1 Estrutura morfológica das membranas de PVDF com PVP de diferentes massas moleculares

Na **FIGURA 22** são mostradas as micrografias das superfícies das membranas. Fica evidente um aumento na porosidade da superfície das membranas quando se aumentou a massa molecular do PVP. Devido à baixa concentração utilizada de PVP (aproximadamente 1,09% na membrana final, após evaporação do solvente), acredita-se não ter provocado diferenças significativas na viscosidade do gel e atribui-se esta diferença na morfologia somente à hidrofiliabilidade do PVP, bem como à sua massa molecular, alterando a taxa de coagulação do PVDF.

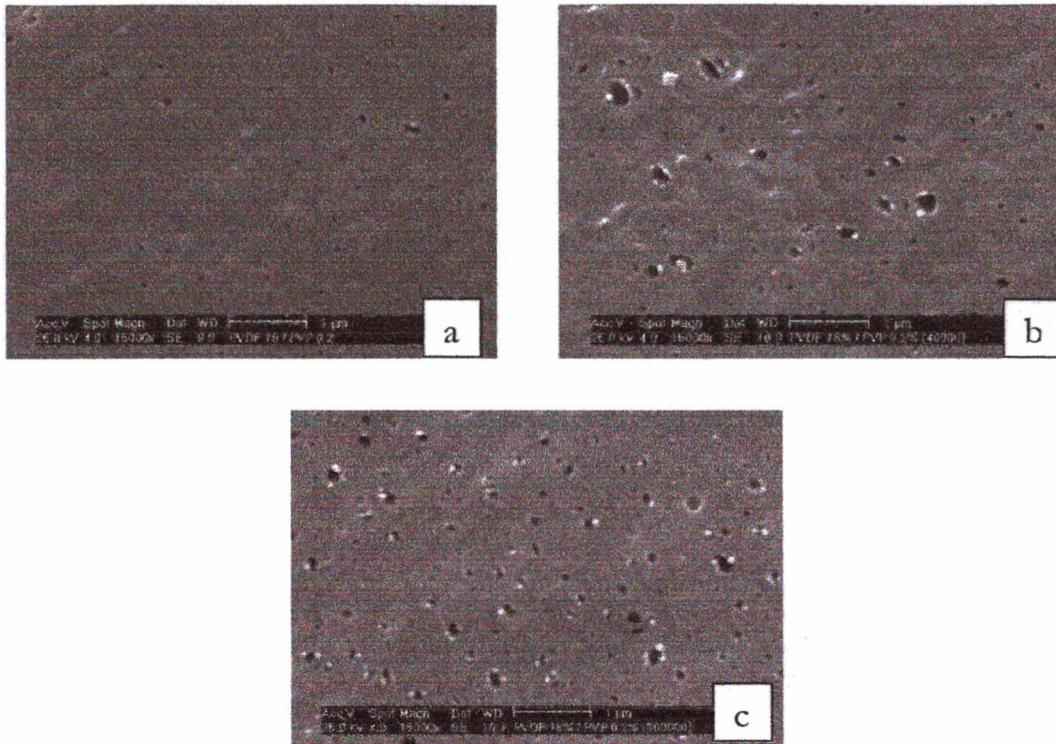


FIGURA 22 – Micrografias da superfície das membranas de PVDF / PVP.a- L7 (PVP 10 kDa); b- L8 (PVP 40 kDa) e c- L9 (PVP 360 kDa).

Variações morfológicas bastante acentuadas foram observadas na subestrutura dessas membranas. O aumento na massa molecular do PVP provocou um aumento nas cavidades da subestrutura e na espessura das membranas, conforme mostrado na **FIGURA 23**. Fica também evidente em todas as membranas, uma estrutura assimétrica, ou seja, uma desuniformidade em sua subestrutura (note-se que foi utilizada uma magnitude de 100 vezes na fotografia c).

Acredita-se que houve um retardo na coagulação da pele filtrante, durante a preparação da membrana, quando se aumentou a massa molecular do PVP, permitindo a entrada de uma maior quantidade de água antes da coagulação e do enrijecimento completo da estrutura polimérica. Portanto, verifica-se, de um modo geral, que um aumento na massa molecular do PVP, mesmo quando utilizado em pequenas concentrações, resultou num aumento no tamanho e na quantidade de poros na superfície e um aumento nas cavidades da subcamada, com conseqüente redução da região esponjosa.

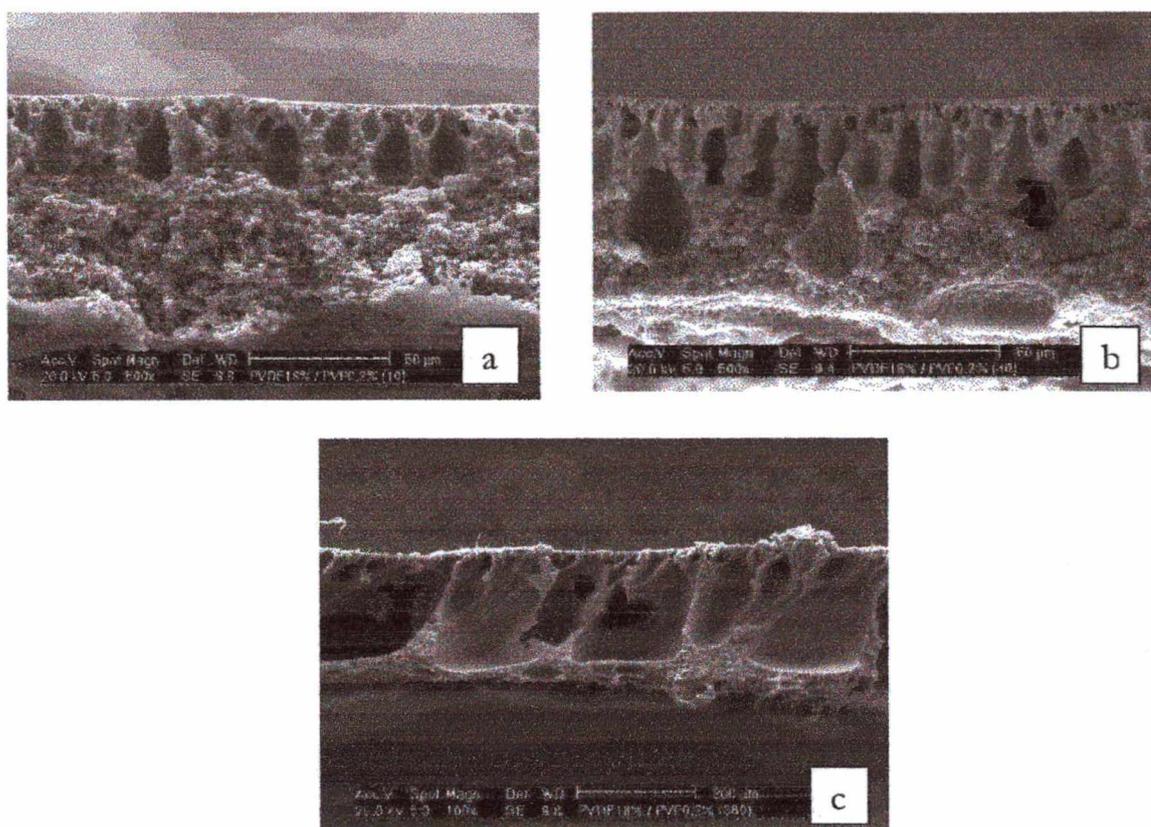


FIGURA 23 – Micrografias das fraturas das membranas de PVDF / PVP.a- L7 (PVP 10 kDa); b- L8 (PVP 40 kDa) e c- L9 (PVP 360 kDa).

5.7.2 Propriedades funcionais das membranas de PVDF com PVP de diferentes massas moleculares

Além das alterações nas estruturas morfológicas das membranas, verificou-se uma alteração em suas permeabilidades e retenção de soluto em função da variação da massa molecular do PVP, conforme mostrado nas **FIGURAS 24 e 25**.

Um aumento na massa molecular do PVP resultou num acréscimo da permeabilidade, que foi mais acentuado quando se utilizou a membrana L9 (com PVP-360 kDa).

A estabilização do fluxo permeado foi alcançada, praticamente a partir de 60 minutos de filtração. Houve um percentual de queda de fluxo permeado maior na membrana L9 em relação às outras membranas, devido à sua estrutura com maiores cavidades que oferece uma menor resistência à compactação.

Comparando-se estes resultados com aqueles obtidos no item 5.3 (Influência da massa molecular do PVP nas características das membranas de PES), verifica-se que a adição de PVP com diferentes massas moleculares, nas soluções de PES e PVP, leva à formação de membranas com propriedades distintas de permeabilidade e retenção de solutos.

Como esperado, a retenção do PEG – 35.000 foi mais baixa para a membrana L9 (1,09% de PVP 360), e mais alta para as demais membranas. O percentual de retenção pode ser visto na **FIGURA 25**. Quando se aumenta o fluxo permeado de uma membrana é, quase sempre, em detrimento de sua taxa de retenção de solutos.

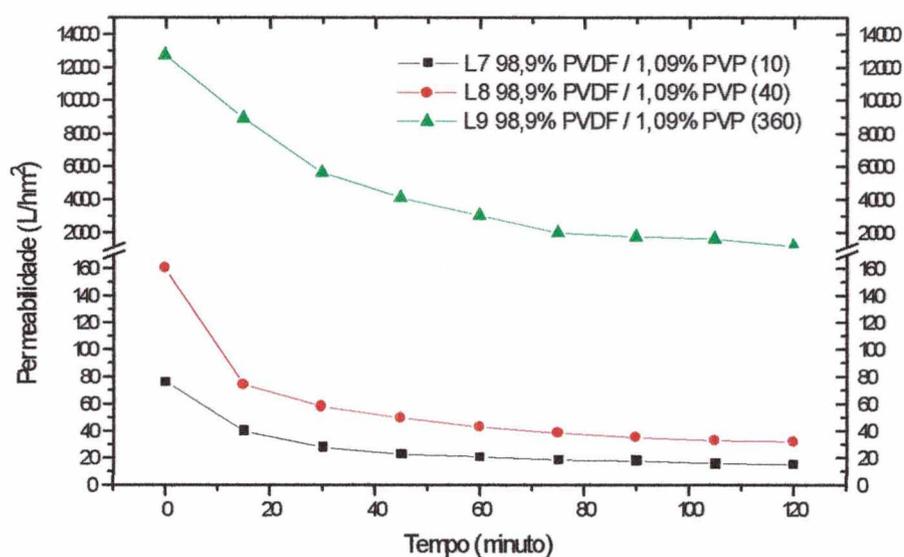


FIGURA 24 – Permeabilidade à água das membranas L7, L8 e L9

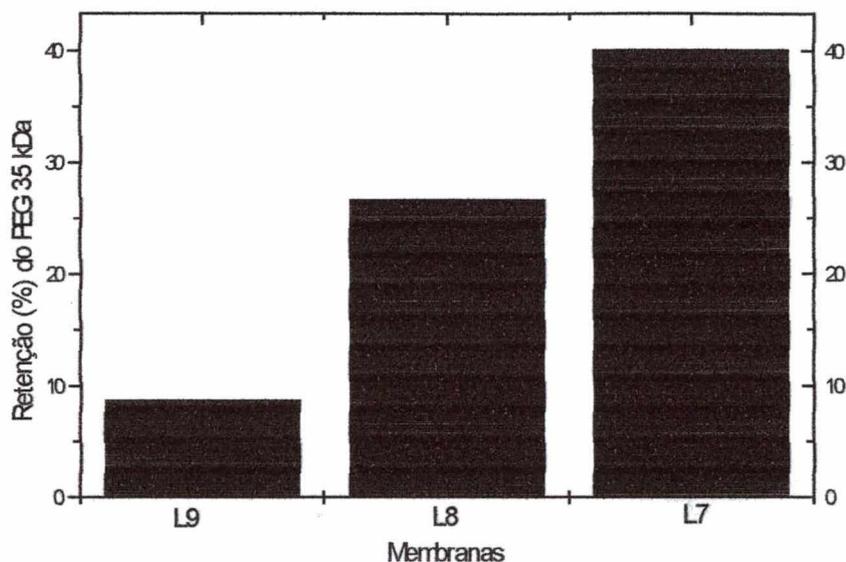


FIGURA 25 - Retenção do PEG – 35.000 após 1 hora de filtração para as membranas L7, L8 e L9

A membrana L9 apresenta características apropriadas para os processos de microfiltração e as membranas L7 e L8, para a ultrafiltração.

5.8 Influência do PMMA nas características das membranas de PVDF

Foi verificada a influência da concentração do Polimetacrilato de metila - PMMA na estrutura morfológica e nas propriedades funcionais das membranas de PVDF. O uso do PMMA, um polímero amorfo, tem sido recentemente investigado como aditivo, ou mesmo como um segundo polímero, neste caso em maiores concentrações, na preparação de membranas microporosas. Em muitos casos tem se conseguido bom resultados, principalmente em termos de fluxo permeado e retenção de solutos (PETRUS, 1997).

Neste trabalho foram adicionados 0,0%, 2,0% e 4,0% de PMMA na solução polimérica de PVDF/LiCl, resultando em 0,0%, 10,5% e 19,0% nas membranas finais – L13, L14 e L15, respectivamente.

5.8.1 Estrutura morfológica das membranas de PVDF/PMMA

Observa-se pela FIGURA 26, que um aumento da concentração de PMMA nas estruturas de membranas de PVDF, resultou num aumento das cavidades da subestrutura e, conseqüentemente, um aumento na porosidade global.

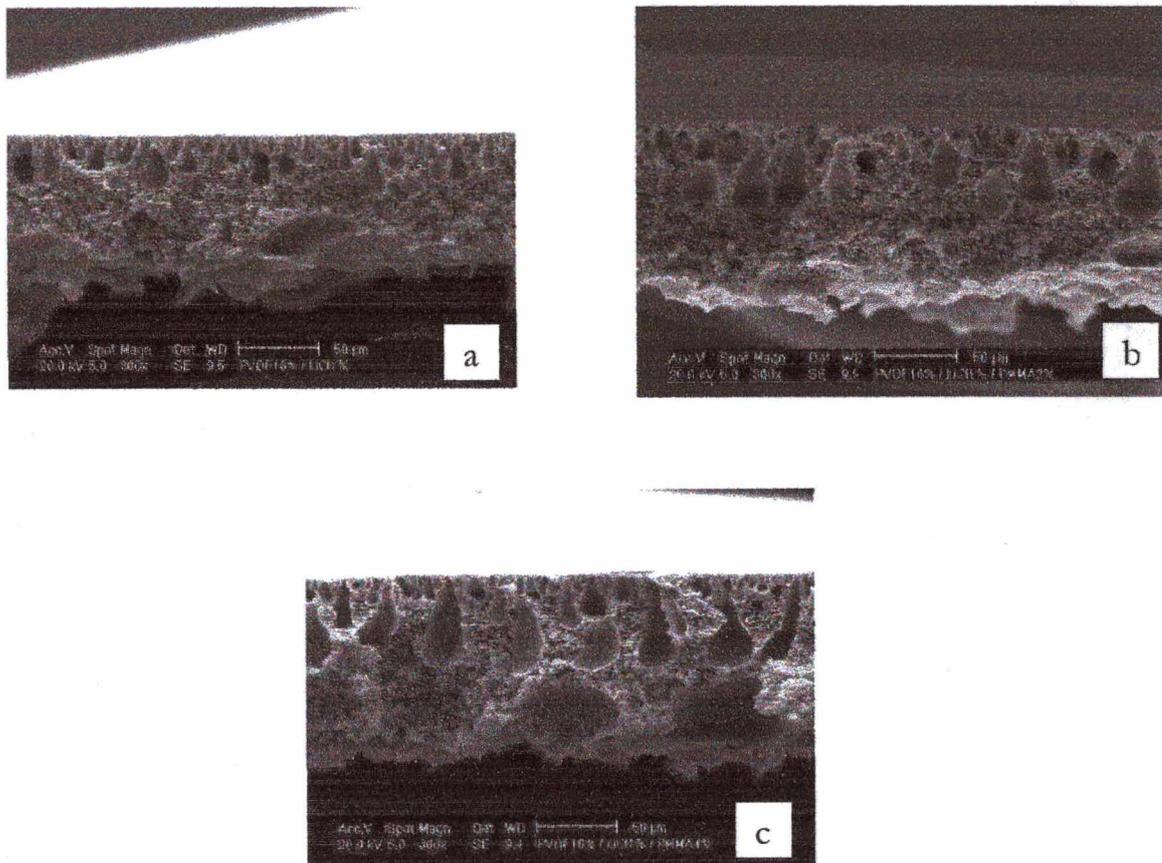


FIGURA 26 – Micrografias das fraturas das membranas a- L13, b- L14 e c- L15 constituídas por PVDF, LiCl e PMMA

Atribui-se à menor hidrofobicidade do PMMA (comparativamente ao PVDF), a alteração na taxa de difusão e contra-difusão do solvente e não-solvente durante a preparação das membranas, gerando regiões com cavidades maiores.

Trabalho realizado por Nunes & Peinemann (1992), relacionou a ocorrência e o tamanho das cavidades em membranas de PVDF/PMMA, ao balanço entre a taxa de entrada da água no filme polimérico e a taxa de saída do solvente. Segundo os autores, a presença do PMMA, um polímero mais hidrofílico, pode ter favorecido um transporte

mais rápido de água para dentro do filme com a formação de grandes cavidades. É considerada, também, a hipótese do PMMA ter reduzido a tensão interfacial entre a superfície do filme e o banho de coagulação (teoria mais recente), facilitando, ainda mais, a rápida difusão da água para o interior do filme.

5.8.2 Propriedades funcionais das membranas de PVDF/PMMA

Não foram observadas diferenças importantes na permeabilidade entre as membranas L13 e L14 e houve uma redução acentuada nesta permeabilidade para a membrana L15, com maior concentração de PMMA, como pode ser observado na FIGURA 27. Os níveis de retenção do PEG – 35.000, foram de 10,3% para as duas membranas contendo PMMA e de 20,7% para a membrana sem PMMA.

Desta forma, a adição de PMMA, nas condições utilizadas, não contribuiu para um melhor desempenho das membranas de PVDF. É importante ressaltar que qualquer alteração na massa molecular tanto do PVDF como do PMMA podem levar a resultados bastante distintos destes obtidos no presente trabalho.

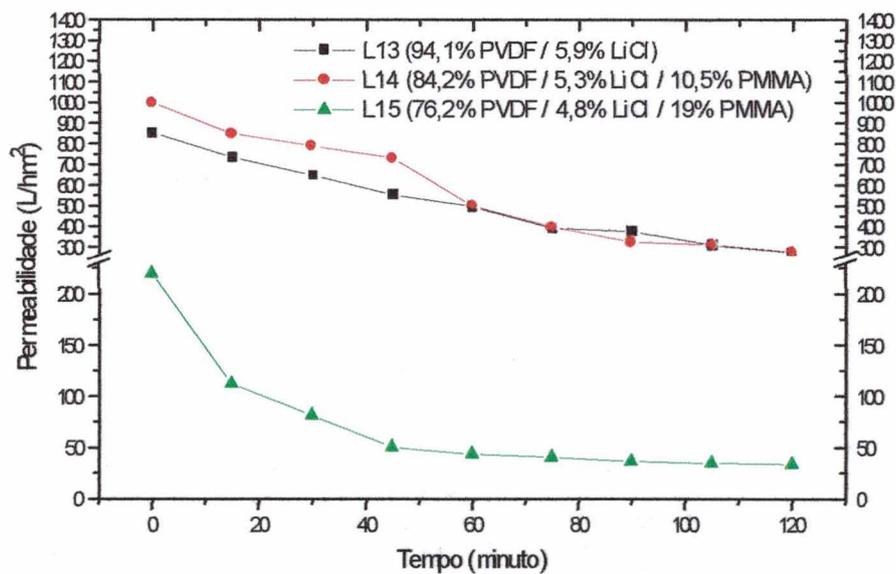


FIGURA 27 – Permeabilidade à água para as membranas L13, L14 e L15

5.9 Verificação da permanência do PVP (360 kDa) na estrutura de membranas de PES

Quando se utiliza um aditivo polimérico na preparação de uma membrana, com o objetivo de melhorar o seu desempenho em termos de permeabilidade e retenção de solutos, é importante verificar se este polímero não é lixiviado para o banho de coagulação e durante os processos de filtração. Dependendo do tipo de polímero e a concentração utilizada, a sua saída da estrutura da membrana pode comprometê-la estruturalmente, alterando as suas propriedades de transporte e retenção de solutos.

Neste trabalho, foi verificado se o PVP (360 kDa) permanece na estrutura da membrana L19 (85,7% PES / 14,3% PVP) através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR. Foram levantados os espectros da membrana L19 preparada através: a-) da evaporação completa do solvente (DMF), para se conhecer a relação entre o PES e o PVP através da área dos picos relativos a estes polímeros; b-) pela coagulação da solução polimérica em banho de não-solvente (técnica utilizada para a preparação das membranas neste trabalho) para se verificar se houve “lixiviação” do PVP para o banho de coagulação. A membrana preparada por esta técnica foi também utilizada em ensaios de filtração com água destilada durante 40 horas antes de ser analisada por FTIR para se verificar se o PVP permaneceu em sua estrutura após este processamento.

Os resultados destas análises são mostrados na **FIGURA 28**.

Analisando os espectros de FTIR, constatou-se que 42% do PVP adicionado à solução polimérica de PES foi lixiviado para o banho de coagulação e 11% durante os ensaios de permeabilidade à água destilada. Portanto, apenas 47% do PVP adicionado inicialmente na solução polimérica, permaneceu na estrutura da membrana L19.

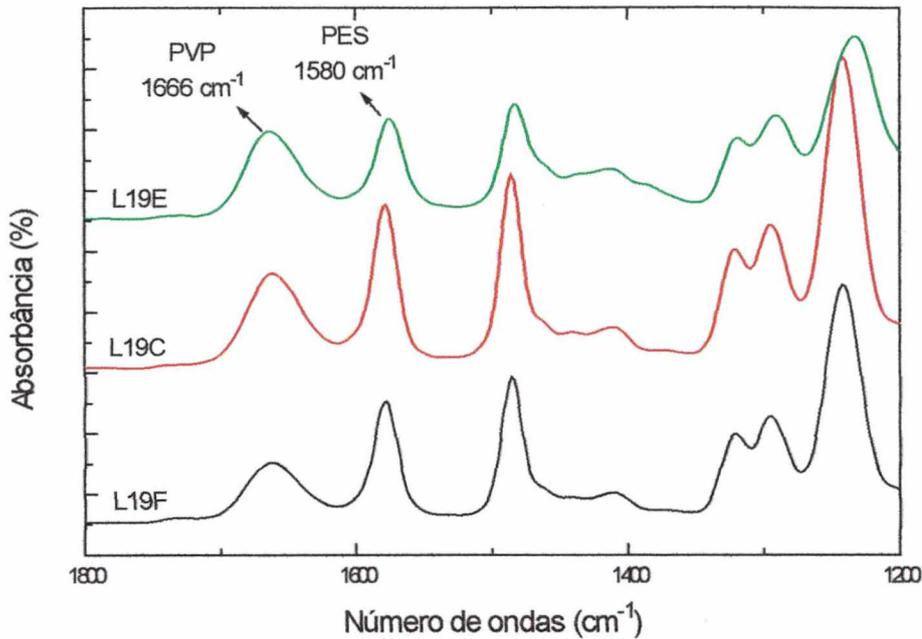


FIGURA 28– Espectros de FTIR da solução polimérica evaporada (L19E), após a coagulação (L19C) e após 40 horas de filtração (L19F), com indicação dos picos relativos ao PVP e PES.

Foi também verificado se a concentração de PVP, adicionada inicialmente na solução polimérica de PES, influencia a sua permanência na estrutura desta membrana. Para tanto, foram preparadas soluções poliméricas contendo a-) 75% PES / 25% PVP (membrana L20) e b-) 66,7% PES / 33,3% PVP (L21). Estas são as proporções entre o PES e o PVP, não considerando o solvente.

Os resultados são apresentados nas **FIGURAS 29 e 30**.

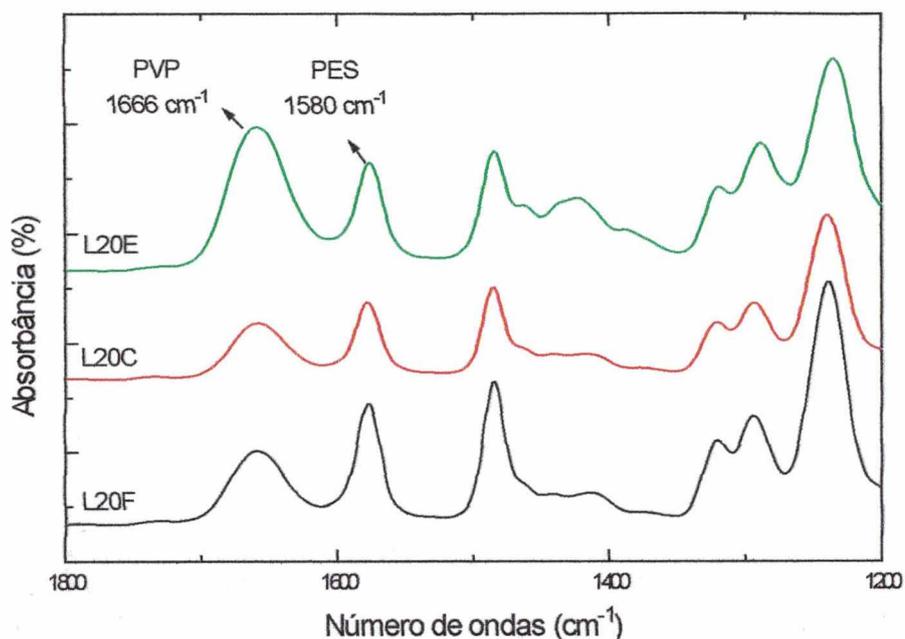


FIGURA 29 – Espectros de FTIR da solução polimérica evaporada (L20E), após a coagulação (L20C) e após 40 horas de filtração (L20F), com indicação dos picos relativos ao PVP e PES.

Comparando-se a relação entre as áreas dos picos no espectro FTIR da membrana evaporada, coagulada e filtrada, constatou-se que 59% do PVP foi lixiviado para o banho de coagulação e 8% durante a filtração com água destilada, por aproximadamente 40 horas. Portanto, apenas 33% do PVP, inicialmente adicionado à solução polimérica, permaneceu na estrutura da membrana L20.

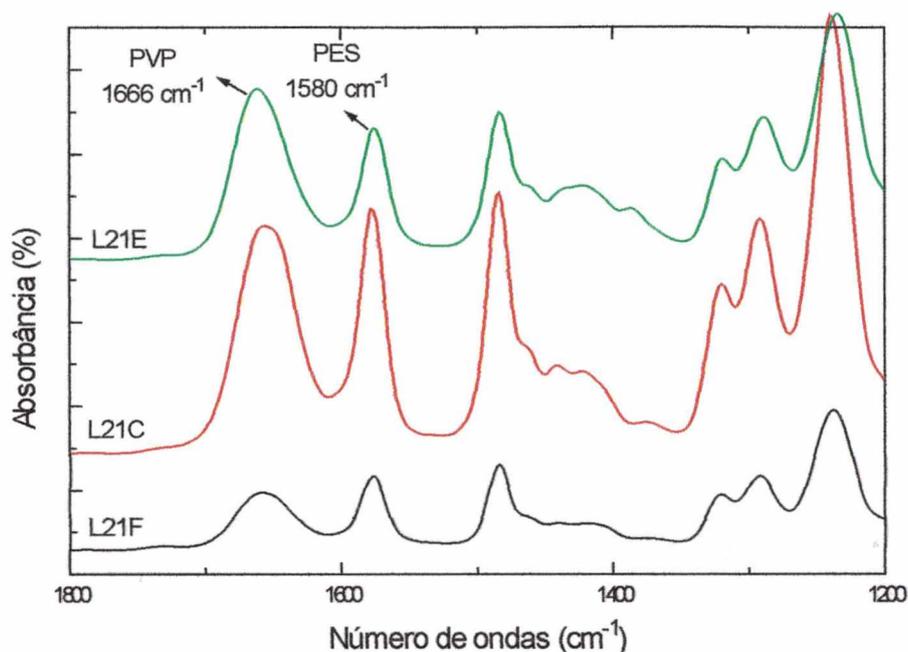


FIGURA 30 – Espectros de FTIR da solução polimérica evaporada (L21E), após a coagulação (L21C) e após 40 horas de filtração (L21F), com indicação dos picos relativos ao PVP e PES.

Observando os espectros de FTIR da membrana L21, mostrados na **FIGURA 30**, verificou-se que 41,4% do PVP adicionado à solução polimérica foi lixiviado para o banho de coagulação e 3,3% durante os ensaios de permeabilidade à água destilada. Portanto, apenas 55,3% do PVP adicionado inicialmente à solução polimérica permaneceu na estrutura da membrana L21.

Analisando os resultados para as membranas L19, L20 e L21, podemos observar que a lixiviação do PVP, para a água do banho de coagulação e durante os ensaios de permeabilidade à água, foi maior para as membranas com menores concentrações deste polímero, ou seja, o PVP permaneceu em maior quantidade em membranas preparadas a partir de soluções poliméricas com maiores concentrações deste polímero.

O PVP utilizado na preparação destas membranas possui a mesma massa molecular, porém um aumento da concentração de PVP resultou num aumento da viscosidade das soluções poliméricas de PES, o que provavelmente favoreceu a permanência do PVP na estrutura das membranas.

5.10 Verificação da permanência do PVP com diferentes massas moleculares em membranas de PES

Membranas preparadas a partir de 88% PES e 12% PVP de massas moleculares 10, 40 e 360 kDa, também foram analisadas para verificar a permanência do PVP em suas estruturas. As membranas foram preparadas e analisadas adotando-se o mesmo procedimento anterior.

Os espectros da membrana L23 (PVP 10) evaporada, coagulada e submetida à filtração podem ser vistos na **FIGURA 31**. Os demais espectros, referentes às membranas L24 e L25, são apresentados nas **FIGURAS 32 e 33**.

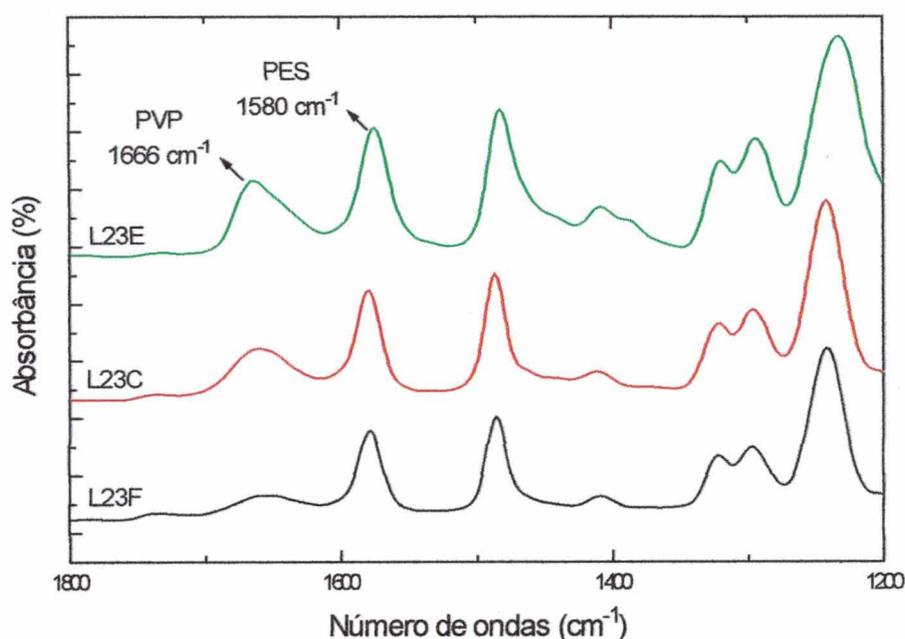


FIGURA 31 – Espectros no infravermelho da membrana L23 preparada a partir de PES/PVP (10 kDa)

Verifica-se, pela **FIGURA 31**, que 9,4% do PVP (10kDa), adicionado à solução polimérica foi lixiviado durante a coagulação e 47,8% durante a filtração. Portanto apenas 42,8% do PVP permaneceu na estrutura da membrana de PES.

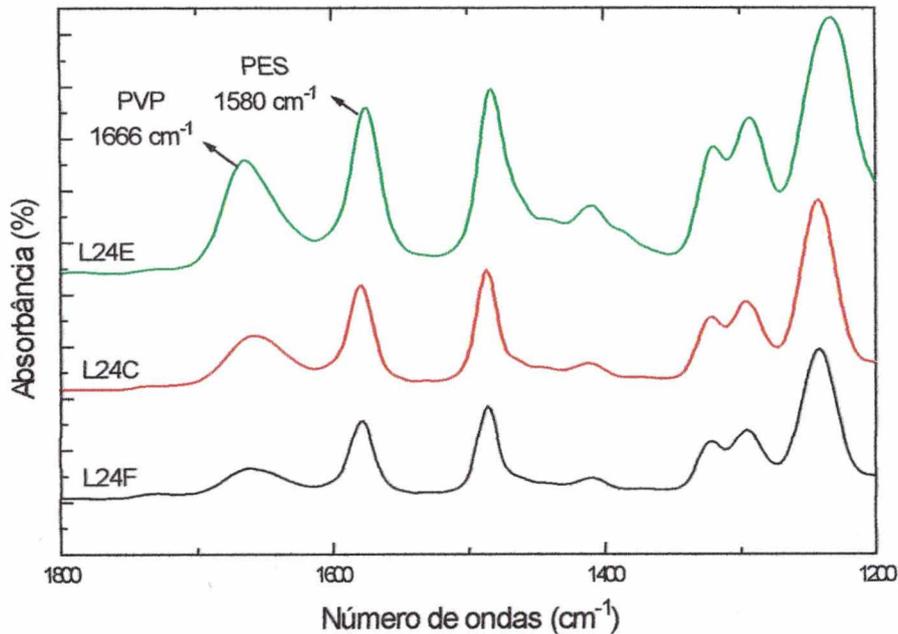


FIGURA 32 – Espectros no infravermelho da membrana L24 preparada a partir de PES/PVP (40 kDa)

Observando a **FIGURA 32** verifica-se que 41,2% do PVP foi lixiviado para o banho de coagulação e 14,5% durante os ensaios de filtração. Desta forma, apenas 44,3% do PVP adicionado inicialmente à solução polimérica permaneceu na estrutura da membrana.

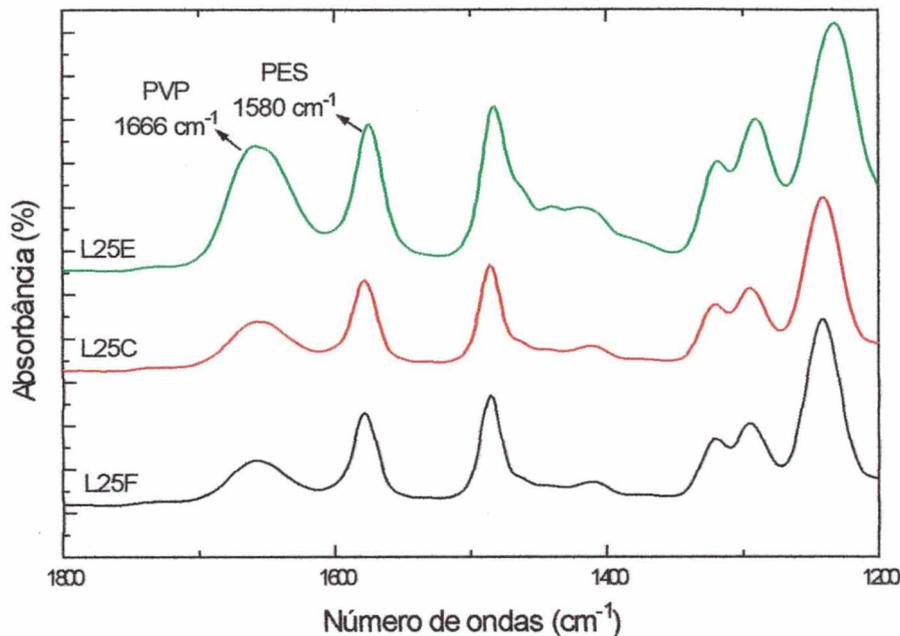


FIGURA 33 – Espectros no infravermelho da membrana L25 preparada a partir de PES/PVP (360 kDa)

Analisando a **FIGURA 33**, observa-se que 42,2% do PVP foi lixiviado para o banho de coagulação e 14,8% durante os ensaios de filtração. Assim, apenas 43% do PVP adicionado inicialmente à solução polimérica permaneceu na estrutura da membrana.

Analisando-se os espectros FTIR das membranas, L23, L24 e L25 observa-se que não houve diferenças muito significativas nos percentuais de lixiviação do PVP em função de sua massa molecular.

Portanto, a maior parte do PVP adicionado à solução polimérica de PES, não permanece na estrutura da membrana final e a sua utilização em qualquer membrana deve ser sempre investigada, no sentido de não se comprometer a sua integridade física e as suas propriedades de fluxo e retenção de solutos durante os processamentos.

5.11 Clarificação do suco de maçã utilizando-se a unidade piloto de ultrafiltração tangencial

Algumas membranas foram escolhidas pelo bom desempenho quanto à permeabilidade à água e retenção de soluto e utilizadas para a clarificação de suco de maçã. A clarificação de outros sucos foi feita em menor quantidade para efeito de comparação.

Os ensaios de ultrafiltração foram realizados no equipamento esquematizado na **FIGURA 4**, operando com as seguintes condições operacionais: temperatura 50°C, pressão 3 bar e velocidade tangencial de 0,5 m/s (ou outras condições quando especificado no texto).

Na **FIGURA 34** são mostradas as curvas do fluxo permeado durante a ultrafiltração do suco de maçã, para as membranas L1, L11 e L16. Fluxos mais altos foram obtidos com a membrana L16. Como pode-se observar tanto para a membrana L16 como para a membrana L11, a redução na taxa de fluxo permeado foi discreta, diferentemente da membrana L1, cuja taxa de fluxo permeado sofreu uma redução acentuada nos primeiros 20 minutos, seguida de nova redução após 1,5 hora de processo.

Este comportamento da membrana L1 pode ser resultado de uma maior compactação devido ao efeito da pressão mecânica e/ou a uma colmatagem mais severa de seus poros superficiais. Esta segunda hipótese é mais provável a partir de 1,5 hora de processo, conforme pode ser evidenciado na **FIGURA 34**, quando o efeito da pressão mecânica não é mais tão importante na redução da taxa de fluxo, como nos minutos iniciais.

A membrana L16 foi escolhida para ser utilizada na clarificação dos sucos de maçã, maracujá, abacaxi e acerola, por ter apresentado o melhor resultado quanto ao fluxo permeado e a retenção de soluto, durante os ensaios preliminares, realizados no equipamento laboratorial.

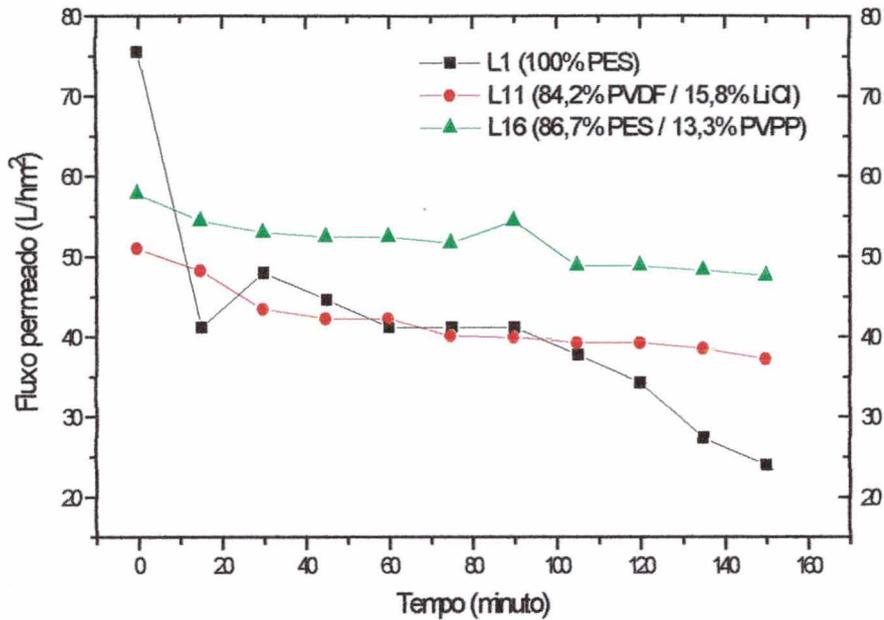


FIGURA 34 – Ultrafiltração de suco de maçã com as membranas L1, L11 e L16

5.11.1 Influência da pressão no fluxo permeado durante a ultrafiltração do suco de maçã

Suco de maçã foi clarificado na unidade piloto de ultrafiltração, utilizando-se a membrana L16, à pressões 1 e 3 bar. Os resultados de fluxo permeado são mostrados na FIGURA 35. O aumento da pressão de 1 para 3 bar resultou num aumento significativo do fluxo permeado. Observa-se, entretanto, uma redução importante na taxa de fluxo quando se utilizou a pressão de 1 bar. Sabe-se que nos instantes iniciais do processo de ultrafiltração, mesmo com fluxo tangencial, forma-se um filme extremamente delgado na superfície da membrana, devido à adsorção de macromoléculas. Este filme é composto basicamente pelo solvente e o material que não permeia a membrana.

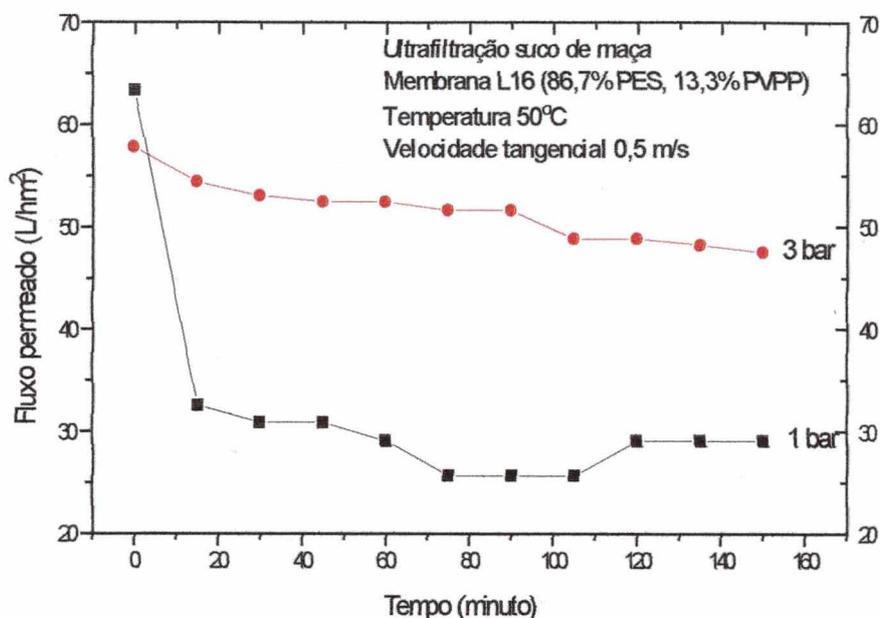


FIGURA 35 – Curvas de fluxo permeado durante a ultrafiltração do suco de maçã em diferentes pressões, utilizando-se a membrana L16

A estrutura deste filme passa, agora, a ser um fator limitante à transferência de massa, resultando em redução do fluxo permeado. A intensidade deste efeito normalmente é função do tipo de material constituinte do filme adsorvido e das condições operacionais utilizadas no processo de ultrafiltração. Geralmente baixas pressões e baixa velocidade tangencial acentuam este fenômeno, o que pode ter acontecido neste experimento e justificaria a redução acentuada na taxa de fluxo quando se utilizou a pressão de 1 bar, ou seja, esta pressão não foi suficiente para superar a resistência do filme formado na superfície da membrana nos primeiros minutos de ultrafiltração.

5.11.2 Influência da velocidade tangencial no fluxo permeado durante ultrafiltração do suco de maçã

Neste ensaio foi verificada a influência da variação da velocidade tangencial do suco de maçã junto à superfície da membrana L22, sobre o fluxo permeado. Pela **FIGURA 36** pode-se perceber que, neste caso em especial, as variações utilizadas na velocidade tangencial não foram suficientes para se melhorar o desempenho desta membrana, em termos de fluxo permeado. Em ambas velocidades tangenciais foi também verificado uma redução na taxa de fluxo permeado nos primeiros 20 minutos de processo devido, especialmente neste caso, à compactação das membranas, já que o PVPP torna as membranas mais porosas e, conseqüentemente, mais sujeitas aos efeitos da pressão mecânica.

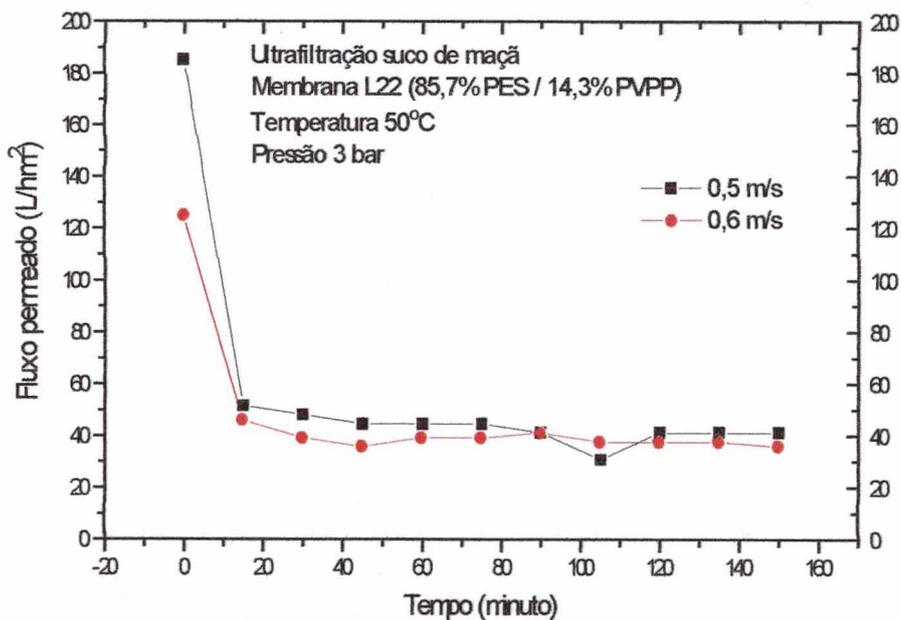


FIGURA 36 – Fluxo permeado com a membrana L22 em diferentes velocidades tangenciais

Após este tempo, foi alcançada uma estabilização importante do fluxo permeado, indicando que não houve mais compactação da membrana e os fenômenos responsáveis pela

redução do fluxo permeado, como a camada de polarização, camada de gel e colmatagem se estabilizaram.

5.11.3 Influência da concentração do LiCl nas membranas L11 e L12 sobre o fluxo permeado durante ultrafiltração do suco de maçã

Nestes ensaios, realizados com as membranas L11 e L12, compostas por PVDF e LiCl em diferentes concentrações, ficou evidenciado, como mostrado na FIGURA 37, que o uso deste sal aumenta, não somente a permeabilidade à água, como mostrado na FIGURA 21, mas também o fluxo permeado quando se utilizam soluções complexas como o suco de maçã, onde estão presentes principalmente macromoléculas de diferentes massas moleculares, proteínas, açúcares e polissacarídeos.

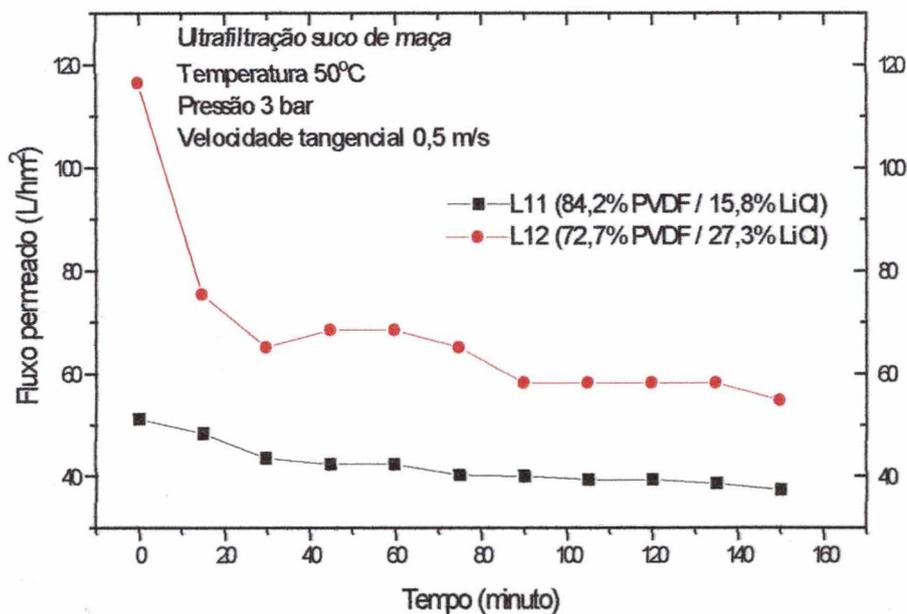


FIGURA 37 – Curvas de fluxo permeado durante a ultrafiltração do suco de maçã, utilizando-se as membranas L11 e L12 com diferentes concentrações de LiCl

Atribui-se a queda acentuada do fluxo permeado nos primeiros minutos de processo, quando se utilizou a membrana L12, aos fenômenos relacionados à colmatagem da membrana devido à sua maior porosidade, comparativamente à membrana L11. O LiCl faz aumentar a porosidade destas membranas, tornando-as mais permeáveis e pode ter havido penetração de macromoléculas, bloqueando parcialmente os seus poros superficiais.

5.12 Fluxos permeados durante a ultrafiltração dos sucos de maracujá, abacaxi, acerola e maçã, utilizando-se a membrana L16

A ultrafiltração dos sucos de maracujá, abacaxi, acerola e maçã foi feita utilizando-se a membrana L16 e foi também realizada na unidade piloto de ultrafiltração. As curvas de fluxo permeado e as condições operacionais utilizadas no experimento podem ser vistos na **FIGURA 38**.

O maior fluxo permeado foi obtido com o suco de abacaxi, seguido dos sucos de acerola, maçã e maracujá. Devido à complexidade do processo de ultrafiltração, que envolve diversos fenômenos, como a camada de polarização e de gel, colmatagem, adsorção de macromoléculas pelo material constituinte da membrana, além dos efeitos da viscosidade e composição química da solução e o seu pH, é natural que os fluxos permeados variem em função da alteração destes fenômenos e da natureza das soluções.

Um estudo realizado por Jiraratananon & Chanachai (1996), sobre a análise da camada de “fouling” na superfície filtrante da membrana resultante da ultrafiltração de suco de maracujá, revelou ser a pectina e os açúcares os componentes encontrados em maior quantidade e o restante eram celuloses, hemiceluloses e ácido cítrico.

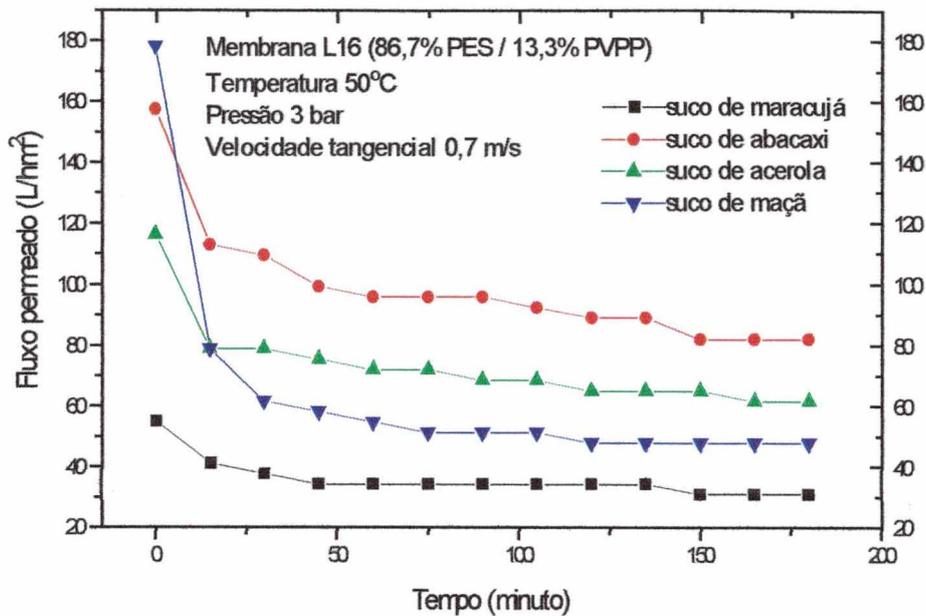


FIGURA 38 - Fluxo permeado para sucos de maracujá, abacaxi, acerola e maçã, através da Membrana L16

A despeito da diferença na composição dos sucos utilizados, que naturalmente apresentam proteínas, polissacarídeos e outros solutos de naturezas distintas que podem, ao formar a camada de gel, oferecer maior ou menor resistência, restringindo o transporte de massa através da membrana, foram observadas diferenças significativas nos valores de pH destes sucos, conforme mostrado na TABELA 4. Verifica-se que houve uma alteração pouco significativa no pH de cada suco após a ultrafiltração, enquanto houve uma redução no brix devido à retenção pela membrana de parte do material solúvel. Decidiu-se, então, por investigar o efeito do pH na permeabilidade das membranas, utilizando-se água destilada corrigida com ácido clorídrico 1N.

TABELA 4 – pH e Brix dos sucos antes e depois da clarificação por ultrafiltração

Sucos	pH		Brix	
	antes da U.F.	depois da U.F.	antes da U.F.	depois da U.F.
Maracujá	3,04	3,12	5,2	4,4
Abacaxi	3,72	3,72	10,2	9,0
Acerola	3,53	3,61	4,8	4,3
Maçã	3,87	3,84	12,7	11,8

A membrana utilizada nestes ensaios foi a L16 e as condições operacionais foram exatamente as mesmas dos ensaios com os sucos de frutas. Pode-se observar pela FIGURA 39 que houve uma proporcionalidade direta entre a permeabilidade e o pH das soluções aquosas, embora não se possa atribuir as diferenças nos fluxos permeados para os sucos de frutas somente à esta variação de pH. Evidentemente outros fatores estão envolvidos, mas o pH dos sucos deve ser sempre considerado quando forem clarificados por ultrafiltração, utilizando-se membranas de PES.

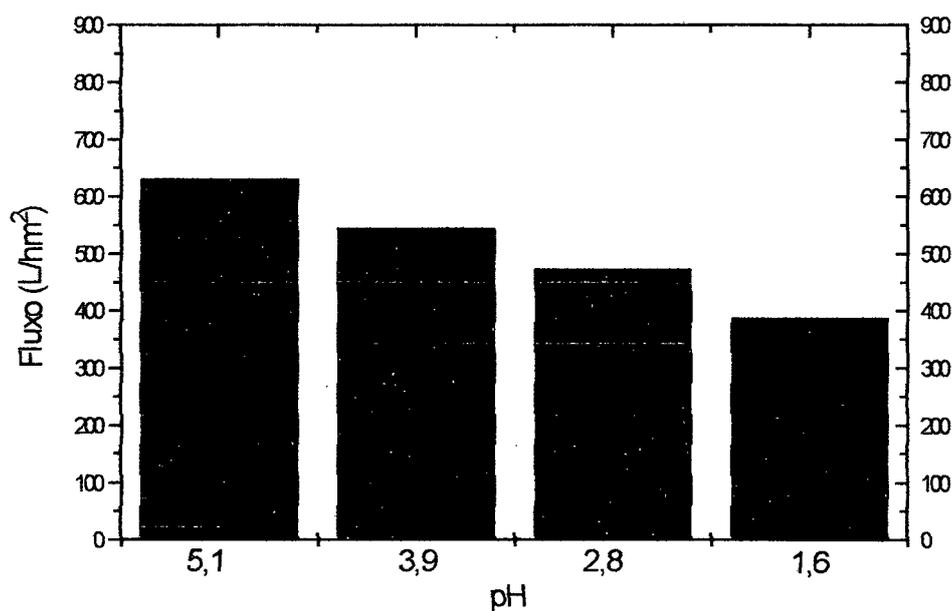


FIGURA 39 – Permeabilidade da membrana L16, após uma hora de filtração com água destilada à diferentes valores de pH

Foram feitas análises de cor e turbidez nos sucos antes e após a ultrafiltração para se verificar a eficiência da clarificação sobre estes parâmetros. Estes resultados são mostrados na **TABELA 5**.

TABELA 5 - Cor e turbidez dos sucos antes e depois da clarificação por ultrafiltração

Sucos	Cor (440 nm)		Turbidez (620 nm)	
	antes da U.F.	depois da U.F.	antes da U.F.	depois da U.F.
Maracujá	12,22	0,097	7,480	0,003
Abacaxi	0,898	0,032	0,558	0,004
Acerola	1,430	0,314	0,662	0,007
Maçã	2,310	0,259	1,030	0,010

Houve uma redução de cor e principalmente de turbidez em todos os sucos ultrafiltrados. Muitas das micropartículas, mesmo aquelas solúveis, que conferem turbidez e/ou cor nos sucos, são normalmente retidas, total ou parcialmente, pelas membranas.

A cor é um atributo de qualidade muito importante, para a aceitação de um produto, sendo uma característica peculiar para cada tipo de suco. Para o suco de maçã, em especial, uma leve coloração amarelo-avermelhada, próxima à coloração do mel, é desejável pelo consumidor, portanto, interessante sob o ponto de vista comercial.

Entretanto, a turbidez não é desejável e, dependendo do tipo de suco, como os de maçã e uva branca, apresenta-se como um fator altamente indesejável, principalmente quando destinado ao mercado externo.

5.13 Retenção dos taninos pelo PVPP (Polivinilpirrolidona)

Foram realizados 4 ensaios para verificar a eficiência do PVPP na retenção dos taninos no suco de maçã, utilizando-se o equipamento mostrado na **FIGURA 3**, à temperatura ambiente e sob agitação.

No primeiro ensaio, o suco foi ultrafiltrado numa membrana sem PVPP (L1 – 12% PES na solução polimérica). No segundo, utilizou-se uma membrana com PVPP (L26 – 13% PES, 6% PVPP na solução polimérica). No terceiro teste, o suco foi filtrado

na membrana L1 com uma camada de PVPP depositada sobre a membrana, que foi recoberta com filme de poliéster-polipropileno (membrana composta). Por fim, o quarto ensaio foi conduzido com a membrana L1. Porém, antes da filtração, o suco permaneceu em contato com 2% de PVPP sob agitação por uma hora à temperatura ambiente. Com as amostras do suco clarificado fez-se o teste de taninos para, comparativamente, estabelecer uma relação entre os ensaios.

Foi feita a leitura espectrofotométrica (absorbância) no comprimento de onda de 550 nm. Os resultados são mostrados na TABELA 6.

TABELA 6 – Retenção dos taninos por membranas com e sem PVPP

Comprimento de onda	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
550 nm	0,541	0,477	0,260	0,118

Observa-se que o suco ultrafiltrado através da membrana com PVPP (ensaio 2), relativamente apresentou uma menor quantidade de taninos do que aquele ultrafiltrado em membrana sem este polímero (ensaio 1). Da mesma forma, os sucos que tiveram um maior contato com o PVPP (ensaios 3 e 4) apresentaram melhores resultados, ou seja, houve uma diminuição proporcional na concentração de taninos. Sabe-se que uma redução de aproximadamente 50% na concentração de taninos é suficiente para reduzir drasticamente a possibilidade de escurecimento do suco de maçã.

Portanto, a presença do PVPP nas membranas de PES, além de melhorar o seu desempenho em termos de fluxo permeado, contribui para a redução do teor de taninos no suco, principalmente quando se utilizou a membrana composta (ensaio 3).

6. CONCLUSÕES

1. A partir do PVDF e PES, foi possível a preparação de membranas microporosas e assimétricas, utilizando-se a técnica de inversão de fases pela coagulação dos polímeros em banho de não-solvente. Estas membranas podem ser utilizadas para a micro e/ou ultrafiltração de soluções aquosas.
2. A adição de PVP e PVPP em membranas de PES, provocou modificações nas características morfológicas e nas propriedades funcionais dessas membranas. Estas modificações podem ser controladas através da quantidade adicionada destes aditivos, permitindo a preparação de membranas com propriedades especiais para finalidades específicas.
3. A adição de PVP em membranas de PVDF, mesmo em quantidades muito pequenas (0,2%), provocou modificações marcantes no desempenho destas membranas. O aumento da massa molecular do PVP resultou num grande aumento do fluxo permeado e numa diminuição da retenção do soluto teste. Portanto, o PVP em quantidades adequadas, pode ser utilizado para aumentar o ponto de corte de membranas de micro e ultrafiltração.
4. Membranas preparadas a partir de PES/PVP devem ser condicionadas através de filtrações sucessivas antes de serem utilizadas comercialmente. Este condicionamento visa estabilizar a membrana pela saída do PVP não interagido com o PES.
5. Membranas preparadas a partir de PES (86,7%) / PVPP (13,3%) apresentaram desempenho satisfatório na clarificação de suco de frutas, principalmente de abacaxi, acerola e maçã.
6. O pH dos sucos pode influenciar o fluxo permeado quando estes forem clarificados em membranas de PES. A permeabilidade destas membranas foi diretamente proporcional ao pH de soluções teste utilizadas.

7. O sistema proposto, de acoplamento dos processos ultrafiltração/adsorção apresentou, preliminarmente, resultado satisfatório principalmente quando se utilizou uma membrana composta (PES/PVPP), embora precise ser aperfeiçoado no sentido de melhorar o desempenho do sistema quanto à retenção de taninos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Dar continuidade ao estudo do acoplamento dos processos de ultrafiltração e adsorção, realizando outros ensaios, com diferentes membranas e diferentes quantidades de PVPP e verificar a eficiência desse processo (membrana composta) na retenção de taninos e na clarificação do suco de maçã.
- ✓ Aprofundar o estudo sobre a permanência do PVP (Polivinilpirrolidona), na estrutura de membranas preparadas a partir de PES (Polieterssulfona) e PVP, após o banho de coagulação e ensaios de filtração.
- ✓ Verificar a eficiência das membranas preparadas neste trabalho, na clarificação de suco de maracujá, abacaxi, acerola e maçã, variando as condições operacionais como velocidade tangencial, pressão e temperatura.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BADER, M. S. H.; VEENSTRA, J. N. Analysis of concentration polarization phenomenon in ultrafiltration under turbulent flow conditions. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 114, p. 139-148, 1996.
- BAREFOOT, S. F.; et alli. Production of microbiologically stable apple juice by metallic membrane ultrafiltration. **Journal of Food Science**, [s.l.], V. 54, n. 2, p. 408- 411, 1989.
- BLANCK, R. G.; EYKAMP, E. Fruit juice ultrafiltration. AICHE symposium series recent advances in separation techniques, V. 82, n. 59, p. 125-136, 1986.
- BORNEMAN, Z.; GÖKMEN, V.; NIJHUIS, H. H. Selective removal of polyphenols and brown colour in apple juices using PES/PVP membranes in a single-ultrafiltration process. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 134, n. 2, p. 191-197, 1997.
- BOTTINO, A.; et alli. Pore size and pore-size distribution in microfiltration membranes. **Separation Science and Technology**, V. 26, p. 1315- 1327, 1991.
- BUMP, V. L. **Filtration of apple juice**. In: DOWNING, D. L. **Processed apple products**. New York, Van Nostrand Reinhold. p. 121- 145, 1990.
- CAPANNELLI, G.; et alli. Ultrafiltration of fresh orange and lemon juices. **Lebensm. Wiss. Technology**, [s.l.], V. 25, p. 518-522, 1992.
- CHENG, T. W.; YEH, H. M.; GAU, C. T. Resistance analyses for ultrafiltration in tubular membrane module. **Separation Science and Technology**, [s.l.], V. 32, n. 16, p. 2623-2640, 1997.
- CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Pennsylvania, Technomic Publishing Company, Inc. 1986. 375 p.
- CROZES, G. F.; et alli. Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 124, n. 1, p. 63-76, 1997.
- DATTA, S.; GADDIS, J. L. Dynamics and rheology of fouling cakes formed during ultrafiltration. **Separation Science and Technology**, V. 32, n. 1-4 , p. 327-353, 1997.

- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: COPPE / UFRJ, 1997. **Apostila**.
- HAMZA, A.; et alli. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 131, n. 1-2, p. 217-227, 1997.
- IRITANI, E.; et alli. Analysis of filtration mechanism of crossflow upward and downward ultrafiltration. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, V. 24, n. 1, p. 39-44, 1991.
- JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of Membrane Science**, V. 111, p. 39-48, 1996.
- JÖNSSON, C.; JÖNSSON, A-S. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 108, n. 1-2, p. 79-87, 1995.
- JONSSON, G.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. Fouling phenomena in microporous membranes. Flux decline kinetics and structural modifications. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 112, n. 2, p. 171-183, 1996.
- KILARA, A.; VAN BUREN, J. P. **Clarification of apple juice**. In: DOWNING, D. L. **Processed apple products**. New York, Van Nostrand Reinhold. p. 83-96, 1990.
- KIM, J-H.; LEE, K-H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 138, n. 2, p. 153-163, 1998.
- KÖSEOĞLU S. S.; LAWHON, J. T.; LUSAS E. W. Use of membranes in citrus juice processing. **Food Technology**, [s.l.], V. 44, n. 12, p. 90-97, 1990.
- KULKARNI, S. S.; FUNK, E. W.; LI, N. N. **Ultrafiltration**. In: HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K., **Membrane Handbook**. New York, Van Nostrand Reinhold. p. 391- 453, 1992.
- LOZANO, J. E.; DRUDIS-BISCARI, R.; IBARZ-RIBAS, A. Enzymatic browning in apple pulps. **Journal of Food Science**, [s.l.], V. 59, n. 3, p. 564-567, 1994.
- MAZID, M. A. Separation and fractionation of macromolecular solutions by ultrafiltration. **Separation Science and Technology**, V. 14 e 15, p. 2191-2210, 1988.
- NABE, A.; STAUDE, E.; BELFORT, G. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 133, n. 1, p. 57-72, 1997.

- NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 73, p. 25-35, 1992.
- PADILLA, O. I.; McLELLAN, M. R. Molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes and the quality and stability of apple juice. **Journal of Food Science**, [s.l.], V. 54, n. 5, p. 1250-1254, 1989.
- PETERSON, R. A.; ANDERSON, M. A.; HILL, C. G. Application of ceramic membranes to reverse osmosis. **Separation Science and Technology**, [s.l.], V. 28, n. 1-3, p. 327-342, 1993.
- PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. Campinas - SP. 1997. 139 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- PRADANOS, P.; ARRIBAS, J. I.; HERNANDEZ, A. Hydraulic permeability, mass transfer, and retention of PEGs in cross-flow ultrafiltration through a symmetric microporous membrane. **Separation Science and Technology**, [s.l.], V. 27, n. 15, p. 2121-2142, 1992.
- RAO, M. A.; et alli. Clarification of apple juice by hollow fiber ultrafiltration: fluxes and retention of odor-active volatiles. **Journal of Food Science**, [s.l.], V. 52, n. 2, p. 375-377, 1987.
- REZAC, M. E.; MOORE, N. S.; BACK, A. Effect of temperature on the transport properties and morphology of polymeric asymmetric membranes. **Separation Science and Technology**, V. 32, n. 1-4, p. 505-525, 1997.
- RIEDL, K.; GIRARD, B.; LENCKI, R. W. Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 139, n. 2, p. 155-166, 1998.
- SHEU, M. J.; WILEY, R. C.; SCHLIMME, D. V. Solute and enzyme recoveries in apple juice clarification using ultrafiltration. **Journal of Food Science**, [s.l.], V. 52, n. 3, p. 732-736, 1987.
- SONG, L. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 139, n. 2, p. 183-200, 1998.

- VAN BUREN, J. P. **Causes and prevention of turbidity in apple juice.** In: DOWNING, D. L. **Processed apple products.** New York, Van Nostrand Reinhold. p. 97-120, 1990.
- WIENK, I. M.; et alli. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], V. 113, n. 2, p. 361-371, 1996.
- WU, M. L.; ZALL, R. R.; TZENG, W. C. Microfiltration and ultrafiltration comparison for apple juice clarification. **Journal of Food Science**, [s.l.], V. 55, n. 4, p. 1162-1163, 1990.