

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

Clarificação de Suco de Caju Através de Separação por Membranas

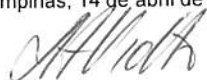
Aluna: Nara Cardoso Barato
Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de
Alimentos da UNICAMP.

PARECER

Este exemplar corresponde à
redação final da dissertação
defendida por **Nara Cardoso Barato**
aprovado pela Comissão Julgadora
em 14 de abril de 2008.

Campinas, 14 de abril de 2008.


Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
Presidente da Banca

Campinas – SP
Março de 2008.



UNIDADE BC
Nº CHAMADA: T/UNICAMP 8231c
V. EX.
TOMBO BCCL 36561
PROC 168-129-08
C D X
PREÇO 14,00
DATA 24-04-08
BIB-ID 433205

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

✓ B231c Barato, Nara Cardoso
Clarificação de suco de caju através de separação por
membranas / Nara Cardoso Barato. -- Campinas, SP: [s.n.],
2008.

Orientador: Luiz Antonio Viotto
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Membrana. 2. Clarificação. 3. Suco de frutas. 4.
Caju. I. Viotto, Luiz Antonio. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

Titulo em inglês: Cashew apple juice clarification using membrane separation

Palavras-chave em inglês (Keywords): Membrane, Clarification, Fruit juice,

Cashew apple

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Luiz Antonio Viotto

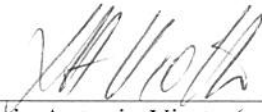
Leila Peres

Ranulfo Monte Alegre

Flavio Luís Schmidt

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

Banca Examinadora



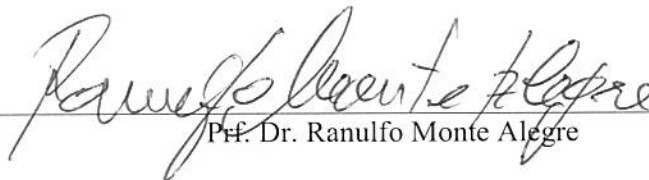
Prf. Dr. Luiz Antonio Viotto (orientador)



Prf. Dr. Flávio Luís Schmidt



Prf. Dra. Leila Peres



Prf. Dr. Ranulfo Monte Alegre



2008 07957

Agradecimentos

Orientador Luiz Antonio Viotto e colegas do laboratório.

Meus pais. Ana e Jarbas. E irmãos. Taís e André.

Amigos.

SUMÁRIO

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	xi
Resumo	xiii
1 Introdução	1
2 Objetivos	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 Revisão Bibliográfica	4
3.1 Caju	4
3.1.1 Aspectos Gerais	4
3.1.2 Morfologia e composição química	6
3.2 Tecnologia de membranas	9
3.2.1 Definição de Membrana	9
3.2.2 Morfologia e composição	10
3.2.3 Módulos e configurações	11
3.2.4 Filtração frontal versus tangencial	12
3.2.5 Parâmetros do processo	14
3.2.5.1 Fluxo de permeado (J)	14
3.2.5.2 Fator de concentração (FC)	14
3.2.5.3 Coeficiente de rejeção (R)	14
3.2.5.4 Pressão transmembrana (P_{TM})	15
3.2.6 Força Motriz	15
3.2.7 Processos que utilizam o gradiente de pressão	16
3.2.7.1. Microfiltração (MF)	16
3.2.7.2 Ultrafiltração (UF)	17
3.2.7.3 Nanofiltração	17
3.2.7.4 Osmose inversa (OI)	18
3.2.8 Fluxo de Permeado	18
3.2.9 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado	19
3.2.10 Vantagens e desvantagens dos processos de separação por membranas	22
3.2.11 Curva do fluxo de permeado pelo tempo	23
3.2.12 Modelos matemáticos para o fluxo de permeado	25

3.2.13	Aplicações em sucos de fruta: vantagens e pesquisas recentes.	26
4	Materiais e Métodos	30
4.1	Matéria prima	30
4.1.1	Tratamento enzimático	30
4.2	Membranas	31
4.3	Equipamento	32
4.3.1	Descrição dos principais componentes	32
4.3.2	Operação do sistema	34
4.4	Análises físico-químicas	36
4.5	Planejamento experimental	37
4.6	Microscopia ótica	38
4.7	Ajuste aos modelos matemáticos	38
5	Resultados e Discussão	39
5.1	Estudo preliminar	39
5.2	Análises Físico-químicas	45
5.3	Planejamento Experimental	53
5.4	Microscopía ótica	57
5.5	Modelos Matemáticos	64
5.5.1	Experimentos preliminares	64
5.5.2	Experimentos planificados	66
5.5.3	Ajustes e análises de dispersão	69
6	Conclusões	72
7	Sugestões	75
8	Referências Bibliográficas	76
9	Anexos	80

Índice de Figuras

Figura 3.1.	Esquema de modo de operação de filtração frontal (a) e tangencial (b)	13
Figura 3.2.	Efeito da pressão transmembrana e variáveis de processo (velocidade, temperatura e concentração de sólidos da solução) no fluxo de permeado. Região 1: fluxo controlado pela pressão; Região 2 : fluxo controlado pela transferência de massa.	19
Figura 3.3.	Fenômeno da polarização da concentração	20
Figura 3.4	Estágios do declínio da curva de fluxo de permeado pelo tempo: Estágio I : polarização da concentração e formação da camada gel. Estágio II: início da incrustação. Estágio III: consolidação da incrustação.	24
Figura 4.1	Esquema de célula de micro, ultra e nanofiltração de uso laboratorial, acoplada a um cilindro de nitrogênio.	32
Figura 4.2	Foto ilustrativa do sistema de separação por membranas utilizados nos experimentos	34
Figura 4.3	Coleta de permeado em béquer tarado sobre balança semi-analítica	43
Figura 5.1	Curva de fluxo acumulado de permeado (J_a) pelo tempo para experimento N05PES	42
Figura 5.2	Curva de fluxo acumulado de permeado (J_a) pelo tempo para experimentos U10CEL, U10PES e U30CEL	43
Figura 5.3	Curva de fluxo acumulado de permeado (J_a) pelo tempo para experimentos M150PES e M200PVDF	43
Figura 5.4	Ilustração do permeado (P), Alimentação (A) e Retentado (R)	51
Figura 5.5	a) Superfície de resposta do fluxo de permeado (kg/h.m^2) em função da temperatura e concentração enzimática (% celulase) com pressão transmembrana fixa a 4,5 bar. b) Superfície resposta vista de cima	56
Figura 5.6	Fotos da polpa de caju a 25°C sem liquidificação com aumento de 40x (a, b e c) e 60x (d). a) Sem adição de corante; b) 0,0025% de azul de metileno; c e d) 0,005% de azul de metileno.	58
Figura 5.7	Fotos da alimentação (polpa diluída e liquidificada) a 25°C com aumento de 40x.	59
Figura 5.8	Fotos da alimentação a 40°C/50 min com aumento de 40x.	60
Figura 5.9	Fotos da alimentação com tratamento enzimático (0,03% de celulase a 40°C/50 min)	61
Figura 5.10	Experimento U30CEL- Ajuste das curvas de fluxo de permeado	70

	aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de : b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	
Figura 9.1	Experimento N05PES - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de : b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	82
Figura 9.2	Experimento U10CEL - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	84
Figura 9.3	Experimento U10PES - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	87
Figura 9.4	Experimento U30CEL - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	90
Figura 9.5	Experimento M150PES - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	92
Figura 9.6	Experimento M200PVDF - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	94

Figura 9.7	Experimento 1- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	96
Figura 9.8	Experimento 2- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	98
Figura 9.9	Experimento 3- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	101
Figura 9.10	Experimento 4- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	103
Figura 9.11	Experimento 5- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	105
Figura 9.12	Experimento 6- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	107
Figura 9.13	Experimento 7- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	110

Figura 9.14	Experimento 8- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	112
Figura 9.15	Experimento 9- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	115
Figura 9.16	Experimento 10- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	117
Figura 9.17	Experimento 11- Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de : a) Girard &Fukumoto (2000); c) Kuo&Cheryan (1983) [Dados experimentais (o), valores calculados (-). Distribuição gráfica dos resíduos (o), em função dos valores preditos para os modelos de: b) Girard &Fukumoto (2000); d) Kuo&Cheryan (1983)	120

Índice de Tabelas

Tabela 3.1	Composição química de pseudofruto do caju, amarelos e vermelhos provenientes de Ceará	7
Tabela 3.2	Composição química da polpa de caju e do suco centrifugado	8
Tabela 3.3	Algumas pesquisas recentes na área de micro, ultra e nanofiltração de sucos de fruta	28
Tabela 4.1	Principais características de fabricação das diferentes membranas utilizadas	31
Tabela 4.2	Análises físico-químicas realizadas	36
Tabela 4.3	Planejamento experimental: variáveis independentes, níveis reais e codificados	37
Tabela 5.1	Pressões transmembrana estabelecidas para cada experimento e valores de fluxos de permeado obtidos: Fluxo inicial (J_1), medido no tempo de 1 minuto, e acumulado (J_a) a FC2.	39
Tabela 5.2	Análises de sólidos totais, cinzas proteínas, açúcares totais e taninos da alimentação, permeado e retentado dos experimentos N05PES, U10PES, U30CEL e M150PES.	47
Tabela 5.3	Análise de ácido ascórbico da alimentação, permeado e retentado dos experimentos U30CEL e M150PES.	50
Tabela 5.4	Análise instrumental de cor de amostras da alimentação, retentado e permeado realizada a partir do sistema Hunter para o experimento U30CEL.	52
Tabela 5.5	Valores das variáveis independentes (reais e codificados-temperatura, concentração enzimática e P_{TM}) e dependente (fluxo de permeado) utilizadas no planejamento fatorial completo 2^3 com três pontos centrais)	53
Tabela 5.6	Coeficientes de regressão, erro padrão e distribuição normal padrão para resposta fluxo de permeado a FC2 obtidos a partir do erro puro. Valores em negrito são significativos em um intervalo de confiança de 95%.	54
Tabela 5.7	Coeficientes de regressão, erro padrão e distribuição normal padrão para resposta fluxo de permeado a FC2 obtidos a partir da soma quadrática residual. Valores em negrito são significativos em um intervalo de confiança de 95%.	54
Tabela 5.8	Análise de variância para a resposta fluxo de permeado a FC2	55
Tabela 5.9	Valores dos parâmetros A e "b" dos modelos de Girard e Fukumoto (2000) e Kuo & Cheryan (1983) para os experimentos preliminares.	64
Tabela 5.10	Valores dos parâmetros A e "b" dos modelos de Girard e Fukumoto (2000) e Kuo & Cheryan (1983) para os experimentos planejados com membrana de celulose de MWCO 30 kDa.	66

Tabela 9.1	Dados do experimento N05PES	80
Tabela 9.2	Dados do experimento U10CEL	83
Tabela 9.3	Dados do experimento U10PES	85
Tabela 9.4	Dados do experimento U30CEL	88
Tabela 9.5	Dados do experimento M150PES	91
Tabela 9.6	Dados do experimento M200PVDF	93
Tabela 9.7	Dados do experimento 1	95
Tabela 9.8	Dados do experimento 2	97
Tabela 9.9	Dados do experimento 3	99
Tabela 9.10	Dados do experimento 4	102
Tabela 9.11	Dados do experimento 5	104
Tabela 9.12	Dados do experimento 6	106
Tabela 9.13	Dados do experimento 7	108
Tabela 9.14	Dados do experimento 8	111
Tabela 9.15	Dados do experimento 9	113
Tabela 9.16	Dados do experimento 10	116
Tabela 9.17	Dados do experimento 11	118

RESUMO

O caju é um pseudofruto originário do Norte e Nordeste brasileiros, de grande importância sócio-econômica para essas regiões, rico em vitamina C e compostos fenólicos. Apesar da alta potencialidade da agroindústria brasileira do caju, sabe-se que grande parte da produção nacional é descartada anualmente. Algumas razões para esse desperdício são a alta perecibilidade da matéria-prima e falta de métodos adequados de preservação. Além disso, a presença natural de taninos, compostos que conferem adstringência, é citada como um entrave ao aumento do consumo interno e externo. A tecnologia de separação por membrana é um método atrativo para a clarificação de sucos. Além de possibilitar a eliminação de etapas da clarificação convencional, permite a utilização de temperaturas brandas, minimizando danos causados pelo calor. Neste trabalho, a polpa de caju diluída e liquidificada foi clarificada através de célula laboratorial de micro, ultra e nanofiltração. Foram utilizadas membranas poliméricas de diferentes materiais e massas moleculares de corte variando entre 0,5 a 200 kDa. O permeado de todos os experimentos apresentou-se bastante límpido, clarificado e de adstringência reduzida. A membrana de nanofiltração (massa molecular de corte de 0,5 kDa) apresentou os maiores coeficientes de retenção, com 97% para os taninos. O experimento de ultrafiltração (membrana de celulose e massa molecular de corte de 30 kDa) resultou nos maiores fluxos de permeado a FC2 (25,6 kg/h.m²). A clarificação foi estudada através de planejamento fatorial completo com o objetivo de avaliar a influência que a temperatura, pré-tratamento enzimático (celulase) e pressão transmembrana exercem sobre fluxo de permeado. Neste planejamento, os valores de fluxo de permeado variaram entre 12,8 e 25,6 kg/h.m². Maiores temperaturas resultaram em maiores fluxos. O tratamento enzimático teve um efeito negativo, porém pouco expressivo, nos valores de fluxo. A pressão transmembrana não teve um efeito significativo nos valores fluxos obtidos. A microscopia ótica revelou que a celulose aparece envolta por uma camada de pectina, a qual confere proteção física às fibras. Os dados experimentais se ajustaram bem a um dos modelos matemáticos propostos, porém a análise dos resíduos resultou em baixa dispersão dos dados. A taxa de declínio de fluxo foi maior nos experimentos de microfiltração e o parâmetro de incrustação teve incremento a maiores temperaturas.

Palavras-chaves: membrana, clarificação, suco de frutas, caju.

SUMMARY

Cashew apple is a pseudofruit that originally occurs in Brazilian North and Northeast. Besides the social and economic importance to those regions, it also has high contents of vitamin C and phenolic compounds. Despite this potencial, it is known that great amounts of Brazilian production is wasted every year due to the high perishability and lack of proper preservation methods. The natural occurring tannins, which are the main compounds responsible for astringency is one of the great hurdles to increase internal and external consumption. Membrane technology is a very attractive method for juice clarification since it eliminates steps of traditional processes and is usually carried out with mild temperatures, minimizing heat damage. In this study, liquified cashew apple pulp was clarified through a nano, ultra and microfiltration laboratorial unit. Polimeric membranes presenting different materials and molecular weight cut off ranging from 0.5 to 200 kDa were used. The permeate of all experiments resulted in a limpud and astrigency free clarified juice. The nanofiltration membrane (0.5 kDa) showed the highest retention coefficients, with 97% for tannins. The ultrafiltration experiment (30 kDa) resulted in the highest permeate flux at CF2 (25.6 kg/h.m²). The clarification was studied through an experimental design in order to evaluate the effects of temperature, enzymatic pulp pre-treatment and trasmembrane pressure on permeate flux. The values of permeate flux ranged from 12.8 to 25.6 kg/h.m². High temperatures resulted in flux increase. The enzymatic pre treatment was found to have a negative, but not very expressive, effect on flux. Transmembrane pressure did not statistically affect the permeate flux. The optic microscopy analysis showed that cellulose appears embedded in a pectic matrix, which protect the celulosic fibres. The experimental data fitted well to one of the mathematical models, although the residues presented low dispersion. The flux decline parameter was higher in microfiltration experiments and the fouling index increased at higher temperatures.

Keywords: membrane, clarification, fruit juice, cashew apple.

1 Introdução

O cajueiro é uma planta originária das regiões Norte e Nordeste brasileiras. O pedúnculo do cajueiro é um pseudofruto rico em vitamina C e compostos fenólicos, como os taninos. Do pedúnculo ou pseudofruto, são obtidos em escala industrial e/ou artesanal os mais diversos produtos, tais como suco integral, suco concentrado, cajuína (suco clarificado), néctar, refrigerante, polpa congelada, doce em massa e em calda, rapadura, caju passa e geléia (Venturini, 2005).

A agroindústria brasileira do caju é responsável por 1 milhão de hectares de área plantada no Nordeste e gera mão-de-obra direta e indireta nos segmentos agrícola, industrial e de serviços para 1,5 milhão de pessoas (García *et al.*, 2004).

Apesar desta potencialidade, cerca de 90% da produção nacional de caju é descartada todos os anos, correspondendo a 1,6 milhão de toneladas de pseudofrutos perdidas. Algumas razões para este desperdício são a alta perecibilidade do produto associada à falta de métodos adequados de preservação (Azoubel, 2002).

Sabe-se que atualmente o mercado interno consome cerca de 40.000 toneladas por ano de suco de caju, o que é pouco em relação à produção total anual da matéria-prima. Além do uso de conservantes, a presença natural de taninos é citada como um dos principais entraves ao aumento do consumo interno e externo do suco de caju, já que estes compostos conferem a adstringência característica do pseudofruto (Campos *et al.*, 2002).

O desenvolvimento do mercado interno e externo bem como a redução do desperdício no campo, dependem do desenvolvimento de processos tecnológicos que permitem transformar a matéria-prima em produtos de vida útil prolongada, com pouca ou nenhuma adição de conservantes químicos, e que apresentem reduzida adstringência.

Os processos de separação por membrana são potencialmente atrativos para a clarificação de sucos de fruta. A tecnologia de membranas permite concentrar, fracionar e/ou purificar fluidos, gerando duas correntes (permeado e retentado) diferentes em termos de características físico-químicas. Estes processos utilizam baixas temperaturas (entre 4 a 50°C), minimizando danos causados pelo calor, como por exemplo, a perda de vitaminas e compostos aromáticos. Algumas vantagens da clarificação de sucos através tecnologia de membranas sobre os métodos tradicionais são: obtenção de um produto bastante clarificado; possibilidade de retenção de algumas enzimas pela membrana como as

polifenoloxidasas, responsáveis pelo escurecimento enzimático; automação do processo, reduzindo custos de mão-de-obra e capital; possibilidade de esterilização a frio, se o sistema de separação por membranas for acoplado a um envase asséptico (Girard & Fukumoto, 2000).

Além disso, os sucos clarificados obtidos através dos processos de separação por membranas podem ter um forte impacto em novas áreas de mercado, nas quais exige-se total ausência de sólidos em suspensão nos produtos. Dentre eles destacam-se os isotônicos, licores e similares, refrigerantes e águas aromatizadas e carbonatadas (Vaillant *et al.*, 1999).

No entanto, uma das principais desvantagens dos processos de separação por membranas é o declínio do fluxo de permeado ao longo do tempo. Isto ocorre devido ao acúmulo de alguns componentes da matéria-prima na superfície da membrana ou no interior de seus poros. Muitos estudos indicam que o pré-tratamento enzimático de sucos de frutas e o controle de alguns parâmetros de processo (como a temperatura e a pressão transmembrana) são importantes para minimização dos efeitos negativos da incrustação sobre o fluxo de permeado. Porém, deve-se também considerar o tipo de matéria-prima e as características da membrana utilizada, como por exemplo, material e diâmetro de poros.

2 Objetivos

2.1. Objetivos gerais:

Neste trabalho foram estudados processos de clarificação da polpa diluída de caju através da micro, ultra e nanofiltração em módulo laboratorial utilizando membranas poliméricas de diferentes materiais e massas moleculares de corte. Em uma segunda etapa, baseando-se nos valores de fluxos e coeficientes de retenção, foi selecionada uma membrana específica para avaliar a influência das condições operacionais (pressão transmembrana e temperatura) e do pré-tratamento enzimático da polpa sobre o fluxo de permeado.

2.2. Objetivos específicos:

Avaliar características físico-químicas da alimentação, permeado e retentado obtidos através da micro, ultra e nanofiltração;

Fazer análise microscópica da matéria-prima a diferentes condições de temperatura, submetidas ou não ao tratamento enzimático;

Determinar a influência da pressão transmembrana, temperatura e do pré-tratamento enzimático sobre o fluxo de permeado;

Ajustar as curvas de fluxo de permeado a modelos matemáticos semi-empíricos descritos pela literatura.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Caju

3.1.1 Aspectos gerais

O cajueiro (*Anacardium occidentale* Linn.) é uma planta típica da Amazônia e da zona litorânea do Nordeste. Sua origem brasileira é evidenciada pelo próprio nome: caju é oriundo da palavra indígena “Acâyú”, que em tupi-guarani significa pomo amarelo. O caju tem duas partes: o fruto propriamente dito, que é a castanha, e o pseudofruto, chamado cientificamente de pedúnculo floral, que é a parte comumente vendida como fruta (Medina *et al.*, 1978).

O cajueiro sempre foi uma importante fonte de alimento para os índios, que consumiam o pseudofruto do caju in natura ou como bebida fermentada. Naquela época, os indígenas contavam os anos pela floração da planta, gerando uma expressão comum no Nordeste, “de caju em caju”. Mais tarde, os portugueses levaram o cajueiro para a África, particularmente Moçambique, de onde se difundiu e chegou à Índia na segunda metade do século XVI (Venturini, 2005).

O *Anacardium occidentale* Linn. pertence à família Anacardiaceae, da qual fazem parte várias outras árvores frutíferas importantes, como a mangueira (*Mangifera indica* L.), o cajazeiro (*Spondias lutea* Linn.) e o umbuzeiro (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.).

O gênero *Anacardium* compreende cerca de 12 espécies de árvores de pequeno e grande porte nativas da América tropical, das quais apenas uma delas, conhecida popularmente como “caracoli” na Colômbia e “mijagua” na Venezuela, não é encontrada no Brasil. Algumas das espécies brasileiras mais conhecidas são: o caju-açu (*Anacardium giganteum*) cujas árvores, freqüentes em toda a Amazônia, podem chegar a até 30m de altura e constitui matéria-prima, juntamente com a mandioca, para o preparo de bebidas indígenas; o cajueiro-arbóreo-do-cerrado (*A. othonianum*); o cajueiro-do-campo (*A. humile*) e o cajueiro-rasteiro (*A. nanum*). Os três últimos são exemplos de espécies nativas de regiões de cerrado do Brasil Central, que diferentemente das espécies amazônicas, são de porte arbustivo ou rasteiro. As espécies do cerrado produzem pseudofrutos conhecidos como cajuí, caju-do-campo, cajuzinho-do-campo, caju-do-cerrado e caju-rasteiro, todos de

tamanho bem menor do que o caju produzido no Nordeste, mas de sabor e aroma acentuados (Medina *et al.*, 1978).

Entretanto, o cajueiro nordestino, que pode atingir até 20m de altura, conhecido também como cajueiro comum ou simplesmente como cajueiro, é a mais importante de todas as espécies do gênero, já que é cultivada em escala comercial e está disseminada em diversas partes do mundo, principalmente Índia, Vietnã, Indonésia e alguns países do continente africano como Nigéria e Tanzânia.

A exploração do caju no Nordeste, até a década de 60 era essencialmente extrativista para autoconsumo. Contudo, a crescente demanda externa da indústria química pelo líquido da casca da castanha (muito empregado na confecção de plásticos, isolantes e vernizes) e o interesse da indústria alimentícia pela amêndoa da castanha de caju motivaram o governo brasileiro a criar subsídios aos produtores e industriais. Surgiram plantios sistematizados e novas indústrias processadoras na região nordestina. A partir da segunda metade dos anos 60, surgiram fábricas processadoras do suco de caju, especialmente no Ceará (Lima, 1988).

Em 2001, o Ceará foi responsável por 54% da produção nacional, seguido por Piauí e Rio Grande do Norte, com 22 e 21%, respectivamente (Venturini, 2005).

A agroindústria brasileira do caju é responsável por 1 milhão de hectares de área plantada no Nordeste e gera mão-de-obra direta e indireta nos segmentos agrícola, industrial e de serviços para 1,5 milhão de pessoas (García *et al.*, 2004).

A comercialização da amêndoa ainda é o grande negócio da agroindústria do caju e movimenta cerca de meio bilhão de dólares por ano. Do pseudofruto são obtidos em escala industrial e/ou artesanal os mais diversos produtos: suco integral, suco concentrado, cajuína, néctar, refrigerante, polpa congelada, doce em massa, doce em calda, rapadura, caju passa e geléia. Outros produtos como o suco clarificado, o suco clarificado gaseificado, o vinho de caju e os snacks de fibra de caju encontram-se em fase de desenvolvimento. Apesar de todo este potencial, cerca de 90% da produção de caju é descartada todos os anos, correspondendo a 1,6 milhão de toneladas do pseudofruto (Venturini, 2005).

Algumas razões para este baixo aproveitamento são o reduzido período de safra e de pós-colheita, e a alta perecibilidade. A conservação do pseudofruto colhido em

temperatura ambiente não ultrapassa 48 horas. Além disso, o desperdício também ocorre pela falta de tecnologias que permitam melhor preservação da matéria-prima. (Azoubel, 2002).

Além de altamente perecível, o pseudofruto do cajueiro possui casca muito frágil, o que impede, na prática, o seu manuseio e transporte das áreas de produção aos mercados de consumo. Sobre sua casca existe uma mucilagem sobre a qual se fixam alguns fungos, que se desenvolvem em condições favoráveis de temperatura e umidade encontradas nas regiões produtoras de caju (Medina *et al.*, 1978).

Atualmente, o mercado interno consome cerca de 40 mil toneladas de suco de caju, o que ainda é muito pouco em relação à produção. A presença de compostos fenólicos como os taninos, que conferem a adstringência características do caju, é citada como um dos principais obstáculos ao aumento do consumo do suco de caju, tanto no mercado interno como no externo. Acredita-se que a conquista do mercado externo dependa da redução dos teores de taninos, da melhoria tecnológica dos processos de concentração e clarificação e da diminuição do uso de conservantes (Campos *et al.*, 2002).

3.1.2 Morfologia e composição química

A castanha do caju mede cerca de 3 a 5cm de comprimento e seu peso pode variar de 3 a 20g, dependendo da espécie. Já o pseudofruto do caju mede aproximadamente de 4,5 a 7,5cm de comprimento e pesa, em média, 60g. Possui casca fina de cor que pode variar desde o amarelo claro, passando pelo alaranjado e indo até o vermelho vivo (Medina *et al.*, 1978).

Os pigmentos vermelhos são geralmente do grupo das antocianinas, as quais somente coloreem a película e não interferem na cor do suco obtido (Venturini, 2005).

Há, entre os componentes da parte inorgânica do caju, predominância marcante de potássio, sódio, magnésio, fósforo, cálcio e sulfatos (Medina *et al.*, 1978).

De maneira geral, os pseudofrutos do caju apresentam variação na sua composição química, dependendo da espécie, variedade e região produtora. A Tabela 3.1 mostra a composição química de pseudofrutos do caju de duas variedades provenientes do Ceará.

Tabela 3.1 - Composição química de pseudofrutos do caju, amarelos e vermelhos provenientes do Ceará.

Análises	Caju amarelo		Caju vermelho	
	Média	Variação	Média	Variação
Umidade (%)	86,62	85,16 a 87,44	86,07	85,88 a 86,29
Brix	10,66	9,80 a 12,00	10,98	10,6 a 11,20
Açúcares totais (%)	8,34	7,66 a 8,90	8,38	8,15 a 8,70
Açúcares redutores (%)	7,95	7,22 a 8,66	8,00	7,60 a 8,33
Açúcares não redutores (%)	0,38	0,24 a 0,53	0,38	0,22 a 0,55
Proteína (%)	0,68	0,57 a 0,75	0,74	0,64 a 0,83
Extrato Etéreo (%)	0,25	0,16 a 0,35	0,39	0,28 a 0,60
Amido (%)	1,27	1,21 a 1,33	1,33	1,22 a 1,68
Tanino (%)	0,35	0,16 a 0,49	0,40	0,26 a 0,54
Acidez total (% de ácido málico)	0,42	0,22 a 0,83	0,34	0,23 a 0,46
Ácido ascórbico (mg/100g)	197,50	152,20 a 241,20	204,00	168,70 a 236,20
pH	4,27	3,90 a 4,85	4,48	4,20 a 4,70
Carotenóides totais (mg/100g)	0,29	-	0,22	-
Beta-caroteno (mg/100g)	0,01	-	0,01	-
Vitamina A (U.I.)	10,51	-	11,32	-
Cinzas (%)	0,37	0,30 a 0,54	0,38	0,30 a 0,46
Cálcio (mg/100g)	14,43	13,17 a 16,23	14,70	11,88 a 16,09
Ferro (mg/100g)	0,36	0,28 a 0,42	0,35	0,23 a 0,47
Fósforo (P ₂ O ₅) (mg/100g)	33,15	27,80 a 37,78	32,55	28,96 a 37,80

Fonte: Moura Fé *et al.* (1972).

De modo geral, não existe grande diferença entre a composição físico-química dos cajus amarelo e vermelho. Os cajus vermelhos geralmente apresentam proporção maior de açúcares totais e sacarose, sendo portanto mais doces. Além disso, são mais proteinosos e de textura mais firme, por serem mais ricos em celulose (Almeida & Valsechi, 1966)

De acordo com Venturini (2005), a composição química do caju, em termos nutricionais, destaca-se principalmente pelo seu elevado teor de ácido ascórbico, que pode chegar a quatro vezes o teor da laranja.

Além disso, do ponto de vista sensorial e tecnológico, o pseudofruto de caju é caracterizado pelo elevado teor de taninos (Medina *et al.*, 1978).

Os taninos são definidos como compostos fenólicos solúveis em água com massa molecular variando de 500 a 3000 Da. A estrutura química destes compostos é complexa e são encontrados tanto em sua forma condensada e hidrolisável. Os taninos podem

apresentar coloração entre o amarelo ao marrom claro. Uma das principais características dos taninos é sua habilidade de combinação com proteínas e outros polímeros, como polissacarídeos (Fennema, 1996).

As interações tanino-proteína são as causas mais frequentes da formação de turbidez e sedimentação de sucos de frutas, resultando na formação de complexos unidos por pontes de hidrogênio e ligações hidrofóbicas. Além disso, a deposição de amido e/ou substâncias pécticas e de alguns materiais sólidos adicionados (como agentes clarificantes ou auxiliares de filtração que não foram completamente removidos), podem também ocasionar a separação de fases em sucos de fruta. (Siebert, 1999).

Os precipitados ou flocos formados são indesejáveis já que geram a separação de fases do suco. Os taninos também interagem com o tecido da mucosa bucal e com as papilas da língua, causando a floculação de proteínas. Como resultado, sente-se o característico sabor adstringente. Além disso, os taninos podem complexar com metais e ocasionar o escurecimento não enzimático. Este último é um dos motivos pelo qual o processamento do suco de caju deve ser feito em equipamentos de aço inoxidável. (Venturini, 2005).

Desta forma, os taninos caracterizam-se como causadores da instabilidade físico-química do suco de caju. Para minimizar o efeito dessas reações, são adicionados antioxidantes e estabilizantes na etapa de formulação industrial do produto. A Tabela 3.2 compara a composição química da polpa de caju e do suco centrifugado.

Tabela 3.2 - Composição química da polpa de caju e do suco centrifugado

Análises	Polpa	Suco de caju centrifugado
Vitamina C (mg/100g)	142	142
Sólidos solúveis (°Brix)	12,0	12,0
pH	4,31	4,1
Acidez total (% de ácido málico)	0,42	0,42
Taninos condensados (mg/mL)	2,40	0,16
Taninos totais (mg/mL)	nr	0,29
Pectina (mg ác. galacturônico/mL)	nr	0,04
Turbidez (haze)	95,7	27,3
Valor calórico (kcal/100g)	41	42

nr – não realizado. Fonte: Menezes (1999).

Da Tabela 3.2 observa-se que o teor de taninos é maior na parte fibrosa do fruto. Por este motivo, quando se pretende obter um suco com menor quantidade de taninos utiliza-se a prensa hidráulica para sua extração, já que com este equipamento é possível obter suco com menor teor de polpa.

3.2 Tecnologia de membranas

As membranas sintéticas surgiram como tentativa de imitar as membranas naturais (como o rim e a membrana celular), principalmente no que diz respeito às suas propriedades únicas de seletividade e permeabilidade. Desde a década de 60, quando foram realizados os primeiros experimentos com membranas sintéticas na Universidade da Califórnia em Los Angeles em estudo que visava dessalinizar a água do mar, os processos de separação com membranas têm se tornado cada vez mais importantes como alternativa aos processos convencionais de separação, fracionamento, concentração e purificação de espécies químicas. Isso se deve, entre outros fatores, ao baixo consumo de energia requerido por uma planta de separação por membranas. Atualmente, esta tecnologia encontra diversas aplicações na indústria química, no tratamento de águas residuárias, em procedimentos médicos (hemodiálise), em biotecnologia (fracionamento e purificação de proteínas) e na indústria alimentícia (Habert *et al.*, 2006; Cheryan, 1998; Osada & Nakagawa, 1992).

3.2.1 Definição de Membrana

Scott (1995) define membrana como uma fase permeável ou semipermeável, geralmente constituída de fina camada de sólido polimérico, que restringe a locomoção de determinadas espécies. Esta barreira, que controla o transporte de massa através de sua superfície, fornece duas correntes distintas: uma denominada permeado, muito diluída e a outra, chamada concentrado ou retentado, bastante enriquecida com componentes retidos pela membrana.

Lakshminarayanaiah (1984), citado por Cheryan (1998), refere-se à membrana como uma barreira que permite a passagem restrita e/ou regulada de uma ou mais espécies. De acordo com esta definição, uma membrana pode ser sólida, líquida, gasosa ou uma combinação destas.

3.2.2 Morfologia e composição

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas variadas. Alguns dos principais materiais poliméricos utilizados no preparo de membranas são: acetato de celulose, polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila, polieteramida e policarbonato (Habert, 2006) .

As primeiras membranas foram desenvolvidas a partir do acetato de celulose. Do ponto de vista da evolução tecnológica, essas membranas são consideradas da primeira geração e suas principais vantagens são: altos fluxos e boa rejeição de sais; facilidade de fabricação; a matéria-prima é uma fonte renovável (Cheryan, 1998). Porém apresenta algumas limitações de temperatura (até 50°C) e pH (3 a 8), alta sensibilidade ao ataque microbiano e baixa resistência ao cloro (Maubois, 1980).

As membranas de segunda geração são as de polímeros sintéticos e apresentam maior resistência à temperatura (até 75°C) e pH (2 a 12), boa resistência ao cloro (até 200 ppm) e à compactação (Paulson, 1984).

As membranas não poliméricas são consideradas de terceira geração e são constituídas principalmente de materiais cerâmicos, carbono, óxidos metálicos e policarbonato. Membranas de materiais inorgânicos são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começaram a ser utilizadas no mercado (Habert *et al.*, 2006). As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e facilidade de limpeza, mas são mais caras do que as poliméricas.

Do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em duas categorias: densas (não possuem poros na superfície em contato com a solução a ser processada) e porosas. Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho dos poros da membrana e o tamanho das espécies presentes, que devem ser inertes em relação ao material que constitui a membrana. As moléculas ou partículas interagem pouco com o material e o principal mecanismo de transporte é a convecção. O transporte do permeado ocorre em uma fase fluida contínua, que preenche todos os poros da membrana. Quando a membrana é densa, o transporte das moléculas envolve uma etapa de dissolução (sorção dos componentes na

superfície da membrana), difusão através do material que constitui a membrana com posterior desorção do componente no lado do permeado.

Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser simétricas ou assimétricas, também denominadas isotrópicas ou anisotrópicas. A membrana é simétrica quando suas propriedades não variam ao longo de sua espessura. Quando uma membrana possui uma fina camada densa sustentada por estrutura porosa, é considerada densa, já que o principal mecanismo de transporte é a difusão através desta fina camada, e assimétrica, já que há variação na densidade ao longo de sua seção transversal. As membranas densas assimétricas são, portanto, compostas por uma fina camada superior mais fechada (denominada pele) suportada por estrutura porosa, que fornece apoio mecânico (van Gijn, 2004). A rejeição de moléculas ocorre apenas na superfície e as partículas retidas dificilmente penetram na estrutura porosa. Por esse motivo, as membranas densas assimétricas quando comparadas às porosas são menos suscetíveis ao fenômeno de incrustação (fouling), (Cheryan, 1998).

Como as técnicas de fabricação de membranas porosas geralmente não fornecem poros necessariamente do mesmo tamanho, grande parte delas é especificada por um diâmetro de corte nominal ou *Molecular Weight Cut Off (MWCO)*. O diâmetro de corte nominal é definido como o valor da massa molar para o qual a membrana apresenta coeficiente de rejeição de 95%. Assim, uma membrana com diâmetro de corte nominal de 15kDa é aquela capaz de rejeitar 95% de moléculas com massas molares de 15kDa ou superiores (Habert, 2006).

3.2.3 Módulos e configurações

As membranas industriais são acomodadas em módulos, cujas estruturas suportam a pressão aplicada sobre o sistema. Os módulos devem apresentar canais para alimentação e para a remoção do concentrado e do permeado. As principais configurações dos módulos são: tubular, fibra oca ou *hollow fiber*, espiral e placa-e-quadro.

As membranas tubulares possuem canais de diâmetros de 6 a 25mm (Porter, 1990). Por isso podem ser operadas em condições de alta turbulência, o que melhora o fluxo de permeado e facilita a limpeza. A principal desvantagem desta configuração é o baixo quociente área de permeação/volume do módulo. Isso gera a necessidade de haver

disponível grande espaço na fábrica para acomodar os módulos. Uma outra desvantagem é que essas unidades apresentam volume morto alto em seu interior.

As membranas tubulares são amplamente utilizadas em sucos de fruta pois a alta turbulência facilita a filtração de correntes com alto teor de sólidos (Girard & Fukumoto, 2000).

As membranas de fibra oca são constituídas de tubos de diâmetro externo que varia de 0,19 a 1,25mm (Cheryan, 1998). De acordo com Paulson *et al.* (1984), as vantagens dessa geometria são a alta razão entre área de permeação e volume do módulo e a possibilidade de realização de *backflushing* (aplicação de fluxo inverso para desincrustação dos poros). Porém, a principal desvantagem dos módulos de fibra oca é o custo de reposição das membranas, pois caso ocorra o rompimento de uma única fibra, o módulo inteiro deve ser substituído.

O módulo espiral é um dos mais compactos que atualmente existem no mercado. Além da alta relação área/volume possui custo relativamente reduzido e baixo consumo de energia. Porém, é bastante suscetível ao fenômeno de incrustação (Porter, 1990).

As membranas de placa-e-quadro são dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. Módulos com esta concepção têm custo de fabricação elevado e possuem baixa relação área/volume. Entretanto, as condições de escoamento da alimentação e do permeado podem ser facilmente controladas. As membranas danificadas durante a operação podem ser facilmente substituídas sem perda do módulo (Habert *et al.*, 2006).

3.2.4 Filtração frontal *versus* tangencial

A filtração convencional é usada na separação de partículas suspensas imiscíveis maiores que 10 μ m. Estes processos utilizam o modo de operação frontal, ou seja, o fluido escoar perpendicularmente ao filtro. No caso de uma solução sendo processada em modo frontal, materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na superfície do filtro. Trata-se de um processo essencialmente transiente, uma vez que a concentração de sólidos próximos ao filtro aumenta com o tempo. Isto gera um problema: à medida que o processo evolui, os sólidos retidos formam uma camada espessa ou “torta”. O processo torna-se lento, exige freqüentes paradas para limpezas e troca dos filtros (Dziezak, 1990).

As aplicações de filtração por membranas incluem a separação de solutos dissolvidos e de misturas gasosas. Uma de suas principais características é que, além da operação clássica frontal, podem ser operados em escoamento tangencial. Neste modo de operação, o fluido é escoado paralelamente à membrana enquanto o permeado é arrastado transversalmente à mesma. O escoamento tangencial promove arraste dos sólidos acumulados, minimizando os efeitos indesejáveis do acúmulo de partículas e possibilitando operação do sistema em regime estacionário. Ou seja, o fluxo de permeado pode manter-se constante com o tempo, porém a um valor menor do que o fluxo que o solvente puro teria nas mesmas condições de pressão, temperatura e velocidade de operação. A Figura 3.1 esquematiza o modo de operação da filtração convencional (fluxo perpendicular) e da filtração tangencial (cross flow).

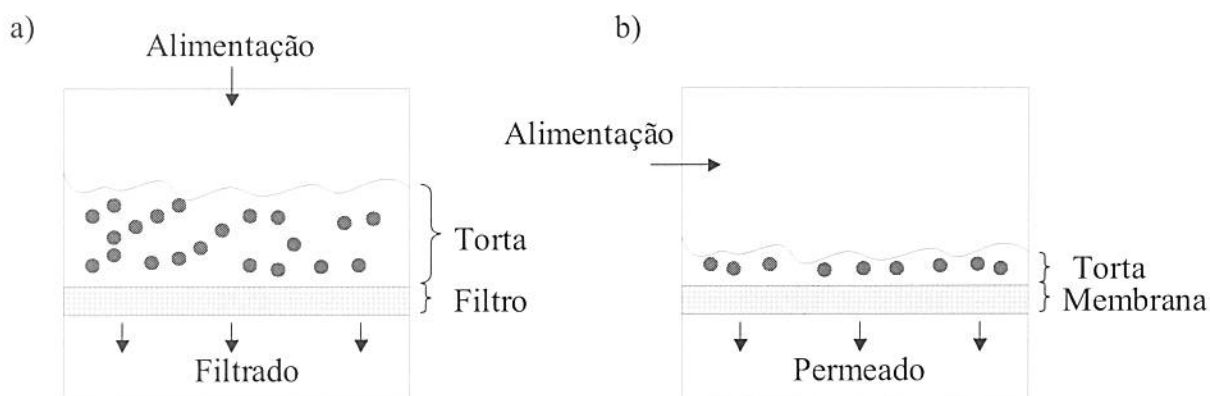


Figura 3.1 – Esquema de modo de operação de filtração frontal (a) e tangencial (b).

Adaptado de: Habert et al. (2006).

Em processos de filtração tangencial, a parte da solução que não atravessa a membrana (retentado ou concentrado) é geralmente recirculada com o objetivo de extrair a maior quantidade possível de permeado e/ou concentrar determinado(s) componente(s) do retentado.

3.2.5 Parâmetros do processo

3.2.5.1 Fluxo de permeado (J)

É a quantidade de permeado obtida por área de permeação da membrana por tempo. O fluxo de permeado está expresso na equação 3.1.

$$J = \frac{m_P}{t.A_P} \quad (3.1)$$

onde m_P é a massa de permeado, t é o tempo e A_P é a área de permeação da membrana.

O fluxo de permeado também pode ser expresso pela quantidade em volume de permeado por área por tempo.

3.2.5.2 Fator de Concentração (FC)

É a razão da massa inicial da alimentação pela massa de retentado (equação 3.2).

$$FC = \frac{m_A}{m_R} \quad (3.2)$$

onde m_A é a massa inicial na alimentação, e m_R é a massa do retentado (Girard e Fukumoto, 2000). O fator de concentração também pode ser calculado através da razão entre o volume inicial da alimentação e o volume de retentado.

3.2.5.3 Coeficiente de rejeição (R)

O coeficiente de rejeição (ou retenção) de determinado componente por uma membrana pode ser calculado pela equação 3.3:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_R}, \quad (3.3)$$

onde C_P e C_R são respectivamente a concentração do componente no permeado e retentado.

Este parâmetro é afetado por fatores como: tamanho e formato das partículas presentes, concentração dos compostos rejeitados, pH e força iônica da solução, tipo de material que constitui a membrana e configuração.

3.2.5.4 Pressão transmembrana (P_{TM})

É um parâmetro utilizado em processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz e define-se como a diferença de pressão entre a corrente de retentado e permeado (equação 3.4).

$$P_{TM} = P_R - P_P \quad (3.4)$$

onde: P_{TM} é a pressão transmembrana, P_R e P_P são, respectivamente, as pressões nas correntes de entrada e saída da membrana (Cheryan, 1998).

A pressão transmembrana é calculada de acordo com a equação 3.4 para o caso de experimentos que utilizam discos de membrana em célula com agitação.

Porém, em processos de escala piloto ou industriais, que utilizam membranas de outras configurações (como tubulares ou fibra oca) o gradiente de pressão entre a corrente de retentado e permeado varia ao longo do comprimento da membrana. Assim, o valor da pressão transmembrana é calculado pela média aritmética dos gradientes de pressão na entrada e saída da membrana. Como normalmente a saída de permeado é aberta para o ambiente, a pressão manométrica P_P é nula e a pressão transmembrana é determinada de acordo com a equação 3.5, (Cheryan, 1998).

$$P_T = \frac{P_e + P_s}{2} \quad (3.5)$$

onde: P_e e P_s são respectivamente as pressões de entrada e saída da membrana no lado do retentado.

3.2.6 Força motriz

Para que ocorra o transporte de uma espécie através dos poros é necessária a ação de uma força motriz. A mais utilizada em processos comerciais é o gradiente de potencial químico que pode ser um gradiente de pressão (mais comum), concentração e/ou

temperatura entre os dois lados da membrana. Alguns processos, como a eletrodialise, utilizam gradiente de potencial elétrico, usado em casos em que pelo menos uma das espécies apresenta carga elétrica (Habert *et al.*, 2006).

3.2.7 Processos que utilizam o gradiente de pressão

Normalmente, o gradiente de pressão é fornecido por meio de bombas, que forçam a alimentação a passar pelos poros da membrana. Os processos mais comuns de separação por membranas que utilizam a diferença de pressão como força motriz são microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). O que os distingue são, essencialmente, as intensidades das pressões a que são submetidos e o tamanho dos poros das membranas utilizadas ou diâmetros das partículas retidas. Esses processos têm sido utilizados para clarificar, concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Os processos de MF, UF, NF e OR podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração clássica que utilizam meios filtrantes cada vez mais fechados, ou seja, com poros cada vez menores. Membranas mais fechadas oferecem maior resistência à transferência de massa. Assim, para que seja possível obter fluxos permeados economicamente viáveis é necessário aumentar a pressão de operação quando se vai da MF para a OR (Habert *et al.*, 2006).

3.2.7.1 Microfiltração (MF)

Nesse processo, moléculas grandes (como glóbulos de gordura) e partículas em suspensão são retidas. As membranas geralmente possuem diâmetros de poro que variam de 0,1 a 10µm (Cheryan, 1998). A espessura da membrana fica em torno de 10 a 150µm e as pressões utilizadas são da ordem de 0,1 a 2 bar. As principais aplicações de microfiltração são na clarificação de sucos de fruta, tratamento de águas residuárias, separação da caseína e proteínas do soro e separação de emulsão óleo-água (Petrus & Nijhuis, 1993).

3.2.7.2 Ultrafiltração (UF)

É usada principalmente para clarificação, concentração e purificação de produtos como sucos de fruta e corantes naturais. As membranas apresentam diâmetro de poro de 1 a 100nm. As pressões utilizadas são da ordem de 1 a 10bar. A ultrafiltração é também utilizada para separar compostos de alta massa molecular de compostos de baixa massa molecular. Encontra aplicações em diversas indústrias como a de alimentos, farmacêutica, têxtil, química e metalúrgica. Na indústria de alimentos a ultrafiltração é usada principalmente para concentração de leite, recuperação de proteínas do leite, concentração de ovos, clarificação de sucos de fruta e bebidas alcoólicas (Mulder, 1998).

3.2.7.3 Nanofiltração (NF)

A Nanofiltração define um processo de separação por membranas de diâmetro de poro na escala de 1 a 10nm (van Rijn, 2004). Alguns aspectos importantes das membranas de Nanofiltração são: 1) A rejeição quase total de íons com mais de uma carga negativa como sulfatos (SO_4^{2-}) e fosfatos (PO_4^{3-}); 2) A rejeição parcial de cloreto de sódio (NaCl), que pode variar de 0 a 70% e 3) A rejeição de materiais dissolvidos e íons de cargas positivas em solução está relacionada ao tamanho e formato da molécula em questão. Portanto, a eficiência de um processo de nanofiltração depende do tamanho das partículas presentes na solução e das cargas moleculares. (Schäfer *et al.*, 2005).

A vantagem do processo de Nanofiltração sobre o de Osmose Inversa é o menor consumo energético do primeiro (ocorre redução de aproximadamente 20% de energia). Este é um dos principais motivos pelo qual a Nanofiltração é um processo bastante promissor à Indústria, principalmente à de bebidas, onde normalmente são exigidas reduções dos contaminantes dissolvidos e é necessário que partículas suspensas sejam finamente filtradas. As principais aplicações da nanofiltração na indústria de alimentos estão relacionadas à concentração e desmineralização de leite, concentração de sucos de frutas, recuperação de aromas de sucos de frutas e tratamento de águas residuárias provenientes de fábricas de bebidas (Warczok *et al.*, 2003).

3.2.7.4. Osmose inversa (OI)

A osmose inversa foi o primeiro processo de separação por membranas a ser amplamente comercializado. As membranas são densas e o mecanismo de separação é a difusão. Possuem diâmetro de poro menor do que 2nm e a porosidade gira em torno de 50%. É possível reter a maior parte dos compostos orgânicos e até 99% de todos os íons. A retenção de íons promove aumento da pressão osmótica da solução. Portanto, as pressões utilizadas devem ser altas, da ordem de 10 a 100bar. As membranas de OI possuem rejeição de até 99,9 de vírus e bactérias. As principais aplicações estão na área de concentração de alimentos líquidos como sucos de fruta, leite, etc. e dessalinização de águas salinas (Girard & Fukumoto, 2000).

3.2.8 Fluxo de permeado

Diversos modelos descrevem o fluxo de permeado como função dos parâmetros do sistema e propriedades físicas do fluido. O modelo de Hagen-Poiseuille analisa o balanço de momento em coordenadas cilíndricas para condições ideais de escoamento. Ou seja, o modelo considera que os poros são perfeitamente cilíndricos, o escoamento é laminar e não há deposição de material na superfície da membrana e nem bloqueio dos poros. O modelo de Hagen-Poiseuille está descrito na equação 3.6 (Cheryan, 1998).

$$J = \frac{\varepsilon . r^2 . P_{TM}}{8 . \eta . \Delta x} \quad (3.6)$$

onde ε representa a porosidade superficial da membrana; r o raio médio dos poros; P_{TM} , a pressão transmembrana; η a viscosidade do solvente ou da solução que permeia os poros e Δx a espessura da membrana.

De acordo com o modelo de Hagen-Poiseuille, o fluxo é diretamente proporcional à pressão aplicada ao sistema e inversamente proporcional à viscosidade. A viscosidade é controlada por dois fatores principais: concentração de sólidos e temperatura. Portanto, um

aumento na temperatura ou pressão deveria aumentar o fluxo. Isso é verdade em determinadas condições (Cheryan, 1998):

- Sistema operando a baixas pressões;
- Corrente de alimentação com baixa concentração de sólidos;
- Velocidade da corrente de alimentação alta.

Quando uma ou mais dessas condições não são observadas, o fluxo de permeado torna-se independente da pressão (Cheryan, 1998). A independência do fluxo com a pressão é mostrada na Figura 3.2. O modelo de Hagen Poiseuille fica inadequado para descrever o processo. Neste caso, modelos de transferência de massa que consideram os fenômenos limitantes do fluxo de permeado devem ser utilizados.

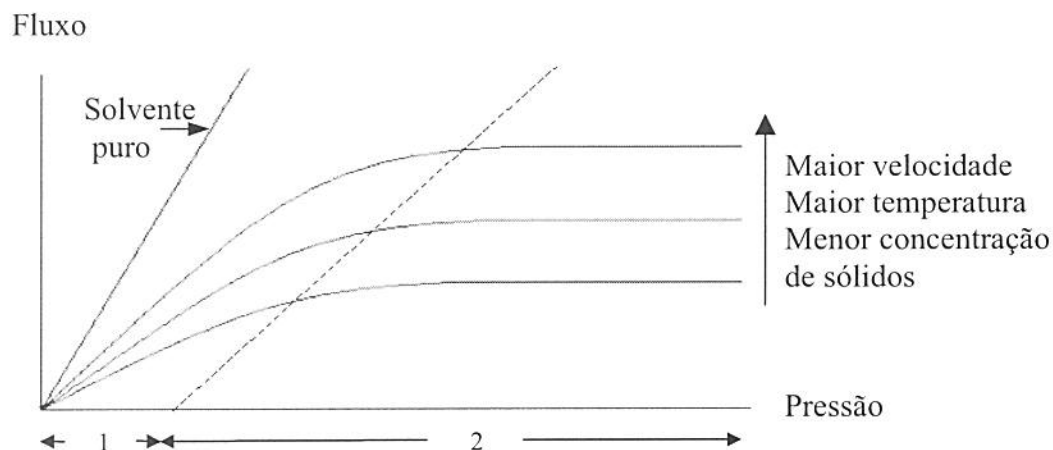


Figura 3.2 – Efeito da pressão transmembrana e variáveis de processo (velocidade, temperatura e concentração de sólidos da solução) no fluxo de permeado.

Região 1: fluxo controlado pela pressão; Região 2 : fluxo controlado pela transferência de massa.

3.2.9 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado

A seletividade dos processos de filtração, independentemente da operação ser do tipo frontal ou tangencial, resulta em aumento da concentração das espécies retidas nas proximidades da superfície da membrana. Isto provoca um movimento difusivo do soluto retido na direção da solução. Este fenômeno, inerente aos processos de transporte seletivo,

denomina-se polarização da concentração e é um dos principais responsáveis pelo desvio de fluxos de soluções quando comparados aos fluxos de água ou solvente puros.

Quando o sistema é operado em escoamento tangencial é possível obter um equilíbrio entre a quantidade de soluto que é transportado até a superfície da membrana por transporte convectivo e a quantidade de soluto que se difunde em direção à solução. O sistema pode então ser operado em regime estacionário de transferência de massa, ou seja, a fluxo de permeado constante (Habert, 2006).

Uma resistência adicional ao fluxo de permeado ocorre quando hidrocolóides, proteínas e outras moléculas de alta massa molecular estão presentes na solução. Estes compostos são altamente rejeitados e tendem a formar uma camada viscosa na superfície da membrana denominada camada gel (Cheryan, 1998).

O fenômeno da polarização da concentração está esquematizados na Figura 3.3.

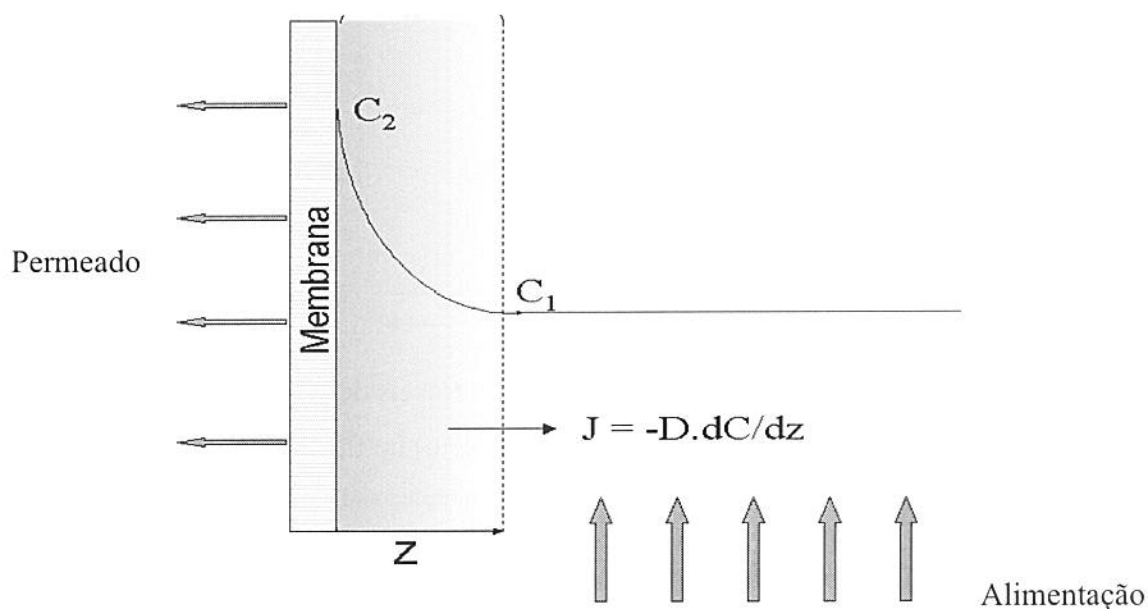


Figura 3.3 – Fenômeno da polarização da concentração.

As condições de escoamento da corrente de alimentação afetam fortemente a polarização da concentração e a camada gel. Dentre estas condições, as quatro principais

são: pressão transmembrana, concentração da alimentação, temperatura e velocidade tangencial ou turbulência.

A velocidade tangencial pode ser produzida através do bombeamento da corrente de alimentação. A mistura e turbulência do fluido na região próxima à superfície da membrana geram arraste dos solutos acumulados, reduzindo a espessura da camada gel e da camada limite de concentração. Esse é um dos métodos mais simples e efetivos de controle dos efeitos negativos da polarização da concentração e formação da camada gel (Cheryan, 1998).

A concentração da alimentação também afeta o nível de polarização da concentração. De modo geral, o aumento da concentração da alimentação promove a queda do fluxo, que tende a zero quando a mesma se aproxima da concentração da camada gel polarizada (Cheryan, 1998).

Usualmente, temperaturas maiores tendem a aumentar o fluxo de permeado. Isso ocorre porque a temperatura está relacionada com a densidade e viscosidade. De modo geral, o aumento de temperatura gera abaixamento da viscosidade. Fluidos de baixa viscosidade apresentam menor resistência à transferência de massa (Cheryan, 1998).

O incremento da pressão deve ocasionar aumento de fluxo de permeado, para condições de baixa pressão. A partir de determinado valor de pressão, qualquer aumento adicional corresponde a um aumento equivalente na resistência ao transporte através da membrana, ou seja, maior espessura da camada gel. Nessas condições, o fluxo de permeado permanece inalterado com o aumento da pressão. Do ponto de vista prático, um sistema de membrana deve ser operado em pressões inferiores a menor pressão que leve o fluxo de permeado ao seu valor limite (Habert *et al.*, 2006).

O controle da polarização da concentração e da formação da camada gel mediante o ajuste de parâmetros operacionais é essencial para a viabilidade econômica dos processos com membranas (Porter, 1990). Porém, normalmente verifica-se queda acentuada na permeabilidade das membranas ao solvente puro após o processamento. Isso ocorre devido à incrustação (fouling), que diferentemente da polarização da concentração e formação da camada gel, não pode ser controlada pelas condições do sistema.

A incrustação da membrana ocorre durante o processamento e provoca alterações das propriedades de separação de compostos. Os principais fenômenos relacionados com a

incrustação das membranas são físico-químicos: adsorção de moléculas sobre o material que constitui a membrana, tanto na superfície como no interior dos poros, e físicos: partículas em suspensão podem entupir os poros ou se depositarem na superfície da membrana. Muitas vezes a adsorção de moléculas é irreversível e a recuperação do valor do fluxo não é total, mesmo após a limpeza da membrana com agentes químicos (Gekas *et al.*, 1998).

3.2.10 Vantagens e desvantagens dos processos de separação por membranas

As principais vantagens são:

- Baixo consumo de energia. A maioria dos processos de separação por membranas promovem a separação de compostos sem que haja necessidade de mudança de fase (Cheryan, 1998).
- Alta seletividade. Permitem a obtenção de produtos com características bastante específicas. Em algumas aplicações, estes processos se apresentam como única alternativa de separação (Habert, 2006).
- Automação. Os processos podem ser automatizados e contínuos, reduzindo custo de operação e tempo de start up (Habert, 2006).
- Condições brandas de temperatura. Podem ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis (Habert, 2006).
- Simplicidade de operação e escalonamento. Como os sistemas são modulares, a transferência da escala piloto para comercial é bastante facilitada (Habert, 2006).
- Possibilidade de combinação com outros processos. A filtração por membranas pode ser acompanhada de métodos biológicos para tratamento de águas residuárias (Zylla et al., 2006). A combinação da centrifugação, ultrafiltração, osmose reversa e

evaporaração pode ser usada em sucos de fruta. Produtos de qualidade são obtidos ao mesmo tempo em que o consumo de energia no processo global é reduzido, se comparado a um único processo (Girard & Fukumoto, 2000).

As principais desvantagens são:

- Custo elevado do sistema. Porém há uma tendência de redução de custos à medida que as membranas são produzidas em maior escala, mais empresas participam do mercado, e novas técnicas de melhoramento do fluxo são aprimoradas (Habert, 2006).
- Baixos fluxos de permeado. A polarização da concentração, formação da camada gel e incrustação da membrana levam a decaimentos do fluxo, cujos valores muitas vezes são inviáveis às operações em escala industrial. Por outro lado, existem técnicas para diminuir esses efeitos. Algumas delas são: pré-tratamento da alimentação, escolha adequada do material da membrana e manipulação das condições de operação (Cheryan, 1998)

3.2.11 Curva do fluxo de permeado pelo tempo

A Figura 3.4 ilustra os efeitos da polarização da concentração, formação da camada gel e incrustação no comportamento do fluxo de permeado pelo tempo. É possível identificar três estágios diferentes de decaimento de fluxo.

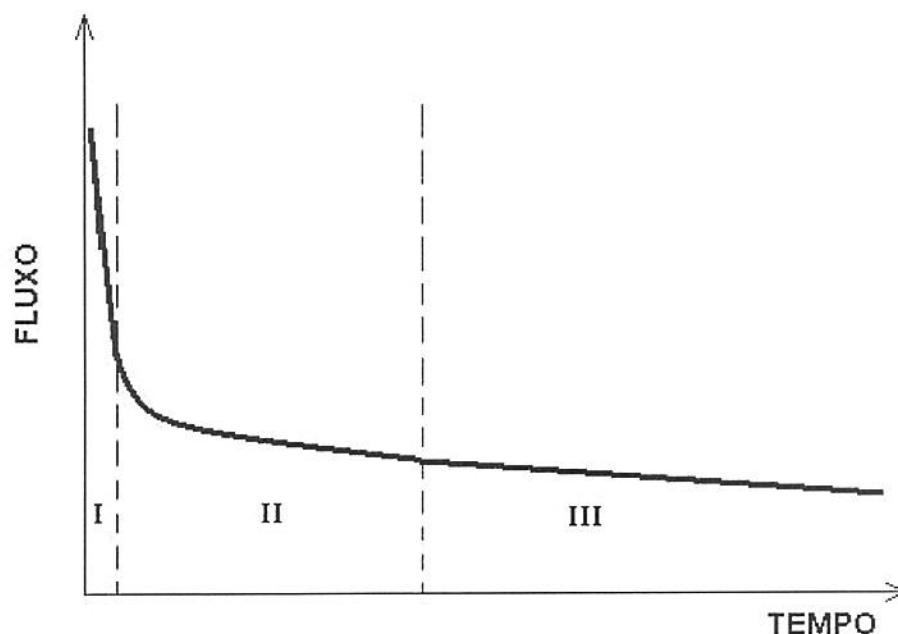


Figura 3.4 – Estágios do declínio da curva de fluxo de permeado pelo tempo:
 Estágio I: polarização da concentração e formação da camada gel. Estágio II: início da incrustação.
 Estágio III: consolidação da incrustação.

O estágio I é caracterizado por uma queda brusca do fluxo nos primeiros minutos de processo resultante dos efeitos da polarização da concentração. A perda de fluxo é reversível (Marshall & Daufin, 1995).

Após o declínio brusco inicial, o fluxo de permeado continua a cair no estágio II, que é caracterizado pelo fenômeno da incrustação. Aí, ocorrem a precipitação de solutos acumulados, bloqueio dos poros e adsorção de componentes ao material da membrana. A perda do fluxo pela incrustação é geralmente irreversível.

O estágio III é a consolidação da incrustação, que ocorre em estado quase-estacionário, ou seja, o declínio do fluxo é bastante lento. Este último estágio é caracterizado pela deposição de partículas na superfície da membrana e consolidação da incrustação.

3.2.12 Modelos matemáticos para o fluxo de permeado

Como a incrustação é resultado de interações específicas entre a membrana e os diversos solutos da corrente de alimentação, o estabelecimento de regras gerais ou teorias que expliquem a extensão desse fenômeno torna-se bastante difícil (Cheryan, 1998). Porém, alguns autores utilizam modelos matemáticos empíricos que permitem melhor entendimento dos mecanismos de incrustação e consequente decaimento do fluxo de permeado.

Kuo & Cheryan (1983) desenvolveram um modelo empírico, descrito pela equação 3.7, para estudar o comportamento do fluxo de permeado com o tempo na ultrafiltração de soro de queijo *cottage*.

$$J = J_1.t^{-b} \quad (3.7)$$

onde J_1 é o fluxo de permeado (kg/h.m²) no tempo de 1 min, t é o tempo de processo (min) e b é o índice de incrustação.

Kuo & Cheryan (1983) observaram que a baixas pressões transmembrana (entre 2,40 a 3,10 bar) e altas velocidades tangenciais houve redução da incrustação das membranas. Por outro lado, foi citado aumento da incrustação a pressões transmembrana elevadas (4,85 bar). O incremento do parâmetro “b” também foi observado quando a temperatura se elevou de 30 a 40°C. Este fato poderia estar relacionado com o decréscimo da solubilidade de alguns componentes do soro de queijo, como os sais de cálcio, a temperaturas mais elevadas.

Constenla & Lozano (1997), citados por Girard e Fukumoto (2000), desenvolveram um modelo exponencial semi-empírico, utilizado para descrever o comportamento do fluxo de permeado de experimentos de micro e ultrafiltração de suco de maçã. Este modelo é descrito pela equação 3.8.

$$J = J_F + (J_0 - J_F) \exp(-At) \quad (3.8)$$

onde J_0 e J_F são, respectivamente, os fluxos inicial e final (kg/h.m^2), A é a taxa de declínio do fluxo (min^{-1}) e t é o tempo (min).

É importante citar que no trabalho de Constenla & Lozano (1997), o suco de maçã foi submetido a pré-tratamento enzimático com enzimas pectinolíticas e os experimentos foram realizados com recirculação do permeado e retentado ao tanque de alimentação. Dessa forma, o fator de concentração foi mantido constante ao longo do processo ($FC=1$).

Os autores observaram que, a uma pressão transmembrana constante ($73,5\text{kPa}$), o aumento da velocidade tangencial de duas vezes, melhorou o fluxo de permeado, que passou de $20,33$ para $55,11 \text{ kg/h.m}^2$. Este comportamento foi refletido no parâmetro A , que aumentou de $0,014$ para $0,069 \text{ min}^{-1}$.

3.2.13 Aplicações em sucos de fruta: vantagens e pesquisas recentes

Diversos autores, dentre eles Koseoglu *et al.* (1990), Girard & Fukumoto (2000) e Jiao *et al.* (2004) estudaram a aplicação de filtração tangencial em sucos e polpas de fruta. Matta *et al.* (2004), referindo-se ao processamento industrial de frutas, afirmam que atualmente esta tecnologia é utilizada principalmente para a clarificação de sucos de laranja e maçã.

Recentemente, apareceram no mercado ampla variedade de novos produtos, baseados em sucos de fruta clarificados. Dentre eles destacam-se repositores hidreletrolíticos, águas aromatizadas, algumas bebidas alcoólicas e chás gelados. Para estes produtos, a transparência e a homogeneidade são duas características essenciais que podem ser adquiridas apenas com a completa remoção de sólidos solúveis (Vaillant *et al.*, 2000).

De acordo com Girard & Fukumoto (2000), além das vantagens tradicionais do processo de membranas, alguns benefícios da utilização da micro e ultrafiltração para clarificação de suco incluem:

- Um produto final clarificado, livre de sólidos suspensos e sedimentos. Isso é possível devido à remoção de pectina, carboidratos e complexos tanino-proteína.

- Retenção de enzimas responsáveis pelo escurecimento enzimático, como a polifenoloxidase.
- Substituição do uso de agentes filtrantes. O uso de terra diatomácea como auxiliar de filtração, embora eficiente, gera grande quantidade de rejeito que não pode ser aproveitado, criando problemas ambientais.
- Propriedades sensoriais do produto final muito próximas às da fruta *in natura*. O processo de separação por membranas pode ser operado em condições brandas de temperatura e, quando combinado com operação de envase asséptico, o suco pode ser esterilizado a frio.

Alguns trabalhos recentemente publicados incluem a aplicação de tecnologia de membranas em sucos de umbu (Ushikubo, 2007), laranja (Cassano *et al.*, 2007), melão (Vaillant *et al.*, 2005), maçã e pera (Warkzok *et al.*, 2004), maçã (Vladisavljevic *et al.*, 2003), acerola, Matta *et al.*, 2000) e Matta *et al.*, 2004), camu camu (Rodrigues, 2002) e abacaxi (Carneiro *et al.*, 2002).

Campos *et al.* (2002) estudaram a clarificação do suco de caju através de microfiltração em módulo tubular com membranas de polietersulfona, com poros de 0,3µm de diâmetro e 0,05m² de área de permeação. Os autores utilizaram polpa comercial como matéria-prima e a submeteram a pré-tratamento enzimático com 0,1% da enzima tanase por 1 hora, a 30°C. O processo foi conduzido de duas formas distintas: 1) com a corrente de alimentação constituída pela polpa original e 2) pela polpa hidrolisada. As condições de operação foram: pressão transmembrana de 2 bar e temperatura de 30°C. Após a estabilização do processo, que durou cerca de 20 minutos, o fluxo médio de permeado obtido foi de 70 L/h.m². O pré- tratamento enzimático, nas condições estudadas, não afetou o fluxo de permeado.

A Tabela 3.3 fornece detalhes das pesquisas dos autores mencionados.

Tabela 3.3 – Algumas pesquisas recentes na área de micro, ultra e nanofiltração de sucos de fruta

Autor	Produto	Uso de enzimas	Membrana	Condições operacionais	Resultados
Ushikubo (2007)	Suco de umbu	Pectinex Ultra SP-L 0,01% 1h / 35°C	MF modelo MD 020 TP 2N, Microdyn-NADIR GmbH, polipropileno, tubular, área 0,038m ² , diâmetro poro 0,2µm.	P _{TM} = 1,1bar v = 6m/s FC=2,2	O fluxo final acumulado aumentou de 63 para 75L·h ⁻¹ ·m ⁻² com o tratamento enzimático nas mesmas condições operacionais.
Cassano <i>et al.</i> (2007)	Suco de laranja	-	UF de Koch-Glitsch Italia S.r.l., PVDF, MWCO 15kDa, área 0,23m ²	P _{TM} = 0,85bar V = 800L/h T=25°C FC=6	Fluxo médio de 15L·h ⁻¹ ·m ⁻² .
Vaillant <i>et al.</i> (2005)	Suco de melão	Rapidase Tropical Cloud 0,1% 1h / 35°C	MF com Membralox IP 19-40, cerâmica, tubular multicanal, área 0,24m ² , diâmetro poro 0,2µm.	P _{TM} = 1,5bar v = 7m/s	O fluxo médio (80 L·h ⁻¹ ·m ⁻²) de MF foi influenciado pelo tratamento enzimático.
Warczok <i>et al.</i> (2004)	Suco de maçã e suco de pera	-	Tubular (AFC80 de PCI Membranes), área 0,023m ² , retenção de retenção de NaCl de 80%. Plana (Desal-5DK de Osmonics), área 0,012m ² , retenção de NaCl<50%.	P _{TM} = 12bar T=30°C	Membrana tubular: o fluxo médio estabilizado foi de 5,6 e 5,9 L·h ⁻¹ ·m ⁻² para o suco de pera e maçã, respectivamente. Membrana plana: o fluxo médio estabilizado foi de 7 L·h ⁻¹ ·m ⁻² para o suco de pera.
Carneiro <i>et al.</i> (2002)	Suco de abacaxi	Pectinex SP-L Celucast 0,03% 1h / 30°C	Koch Membrane Systems, tubular, polietersulfona, área 0,05m ² , diâmetro poro 0,3µm.	P _{TM} = 1bar T = 25°C v = 6m/s	O fluxo médio (100 L·h ⁻¹ ·m ⁻²) foi influenciado pelo tratamento enzimático.
Rodrigues (2002)	Suco de camu-camu	Pectinex Ultra SP-L 0,01% 30min / 35°C	PROTOSEP IV, polietersulfona, tubular, área 0,05m ² , diâmetro poros 0,3µm; 30-80kDa.	P _{TM} = 2bar t = 240min	Redução de 44% na viscosidade com tratamento enzimático; MF com membrana tubular apresentou melhor fluxo médio (40,9 contra 17 a 33L·h ⁻¹ ·m ⁻²).
			LAB UNIT M-20 – DDS, placa e moldura, área 0,72m ² , diâmetro poros 50kDa; 100kDa; 0,1µm.	P _{TM} = 3bar t = 30min	

Vladisavljević <i>et al.</i> (2003)	Suco de maçã	Pectinase (Gamma Chemie GmbH) 0,1% 1h/55°C	Óxido de zircônio e dióxido de titânio, tubular, área 0,0042m ² , poros 30, 50 e 300kDa	$P_{TM} = 1,0 - 4,0 \text{ bar}$ $V = 0,1 - 0,9 \text{ L/min}$ $T = 20 - 55^\circ\text{C}$ Melhor fluxo a 2 bar, vazão e T máximas (estabilizado 15-30 L·h⁻¹·m⁻²). 30kDa: <i>fouling</i> maior reresponsável pela queda no fluxo em qualquer vazão. 300kDa: <i>fouling</i> maior reresponsável pela queda no fluxo a baixa vazão. A resistência oferecida pela membrana foi maior em altas vazões. Baixa P_{TM} e alta vazão diminuíram o <i>fouling</i>.
Campos <i>et al.</i> , (2002)	Suco de caju	Tanase 0,1% 1h / 30°C	PROTOSEP IV, polietersulfona, tubular, área 0,05m ² , diâmetro poro 0,3µm.	$P_{TM} = 2 \text{ bar}$ $T = 30^\circ\text{C}$ FC=3 O tratamento enzimático não resultou em alteração do produto. O fluxo estabilizado médio obtido foi de 70 L·h⁻¹·m⁻².
Matta <i>et al.</i> (2000)	Suco de acerola	Pectinex Ultra SP-L 0,01% 30min / 35°C	PROTOSEP IV, polietersulfona, tubular, área 0,05m ² , diâmetro poro 0,3µm.	$P_{TM} = 1; 1,5 \text{ e } 2 \text{ bar}$ $T = 30^\circ\text{C}$ O tratamento enzimático reduziu a viscosidade, a porcentagem de pectina e melhorou o fluxo (o fluxo médio aumentou de 54 L·h⁻¹·m⁻² para 109 L·h⁻¹·m⁻² mas não foi influenciado pela pressão transmembrana).

4 Materiais e Métodos

4.1 Matéria-prima

A matéria-prima deste projeto é a polpa pasteurizada e congelada de caju da marca comercial Demarchi. Em cada um dos experimentos, a polpa foi inicialmente descongelada e diluída na proporção em massa de uma parte de polpa para duas de água filtrada, como descrito pelo fabricante. Logo após este procedimento, o material foi liquidificado por 5 minutos obtendo-se um suco homogêneo, que foi utilizado na alimentação dos processos de separação por membranas.

4.1.1 Tratamento enzimático

Conforme determinado pelo planejamento experimental (item 4.5), a alimentação de alguns experimentos foi submetida a tratamento enzimático utilizando a enzima de marca comercial Cellubrix L, fornecida pela empresa Novozymes. Este produto é uma preparação líquida de celulase produzida por fermentação submersa do microrganismo *Trichoderma reesei*. De acordo com o fabricante, possui atividade de 700 EGU/g, atua numa faixa de temperatura de 30 a 60°C, cujo ponto ótimo está em torno de 40 a 60°C.

A enzima foi adicionada, em concentrações que variaram de 0 a 0,03% (, em 400g da polpa de caju diluída e liquidificada. Esta alimentação foi então introduzida no interior da célula com agitação de 500rpm. O banho-maria foi ajustado para manter o interior da célula a 50°C. A partir do momento em que a alimentação atingiu esta temperatura, permaneceu na célula durante 50 min para ocorrência da ação enzimática. Após este tempo, o banho-maria foi ajustado para temperatura de processo, que variou de 25 a 40°C. Quando a alimentação atingiu a temperatura de processo, a célula foi então pressurizada. No momento em que a leitura manômetro indicou a pressão de processo, que variou entre 2,0 e 20,0 bar, a válvula de saída de permeado foi aberta e iniciou-se o experimento.

4.2 Membranas

Para a realização dos processos de separação foram utilizadas membranas planas poliméricas da marca comercial NADIR de diferentes materiais e Massas Moleculares de Corte (*MWCO*). A Tabela 4.1 mostra as principais características de fabricação de todas as membranas utilizadas neste trabalho, como Massa Molecular de Corte (*MWCO*), classificação do processo de separação (MF, UF ou NF), material da membrana, valores limites de pH e temperatura de processo.

Tabela 4.1 – Principais características de fabricação das diferentes membranas utilizadas.

<i>MWCO</i> (kDa)	Classificação do Processo de Separação	Material da membrana	PH	Temperatura
0,5	NF	PES	0 a 14	Até 95°C
10	UF	CEL	1 a 11	Até 55°C
10	UF	PES	0 a 14	Até 95°C
30	UF	CEL	1 a 11	5 a 55°C
150	MF	PES	0 a 14	Até 95°C
200	MF	PVDF	2 a 11	Até 95°C

PES= Polietersulfona; **CEL=** celulose; **PVDF=** Polivinildifluoreto

Através da Tabela 4.1 observa-se que as membranas são constituídas de polímeros sintéticos (CEL, PES e PVDF). A utilização desses polímeros já está estabelecida em processos industriais de separação por membranas (Ulbricht, 2006). As principais diferenças apresentadas por estes materiais estão relacionadas aos valores limites de pH e temperaturas de processo. Todas as membranas suportam variação alta de pH, especialmente as de PES, que suportam valores de pH de 0 a 14.

4.3 Equipamento

4.3.1 Descrição dos principais componentes

Os experimentos foram conduzidos em célula laboratorial encamisada de aço inox, acoplada a um cilindro de nitrogênio para fornecimento da pressão transmembrana (P_{TM}). Este sistema está esquematizado na Figura 4.1.



Figura 4.1– Esquema de célula de micro, ultra e nanofiltração de uso laboratorial, acoplada a cilindro de nitrogênio.

V1 – Válvula abre/fecha do cilindro de nitrogênio

M1 – Manômetro 1: fornece a leitura da pressão interna do cilindro de nitrogênio quando V1 está aberta

V2 – Válvula de regulagem: regula a pressão no interior da célula

M2 – Manômetro 2: fornece a leitura da pressão no interior da célula

V3 – Válvula de 3 vias (escape)

V4 – Válvula de saída de permeado

A célula esquematizada na Figura 4.1 possui 260 mm de altura, 128 mm de diâmetro externo, 110 mm de diâmetro interno e tem capacidade para até 900mL de produto. O gás nitrogênio, armazenado em cilindro, forneceu a pressão no interior da célula (P_{TM}). O ajuste de pressão foi feito por meio da válvula de regulação V2. A válvula V1 permite abrir e fechar o cilindro de nitrogênio e V3 é uma válvula escape, que quando está aberta, permite a retirada do gás do interior da célula para o ambiente externo. Os manômetros M1 e M2 são usados respectivamente para leitura da pressão no interior do cilindro e leitura da pressão no interior da célula.

A função do agitador magnético é fornecer turbulência com o intuito de arrastar partículas próximas à superfície da membrana e dessa forma diminuir efeitos negativos da polarização da concentração e formação da camada gel. O agitador magnético localizava-se sobre o suporte perfurado. O produto que passava através dos furos deste suporte entrava em contato com a membrana (localizada sobre um segundo suporte perfurado) e o suco clarificado (permeado) era então coletado na saída da célula (saída de permeado).

4.3.2 Operação do sistema

A Figura 4.2 mostra uma fotografia do sistema de separação por membranas, descrito no item 4.3.1, com seus dois principais componentes: célula encamisada e cilindro de nitrogênio.

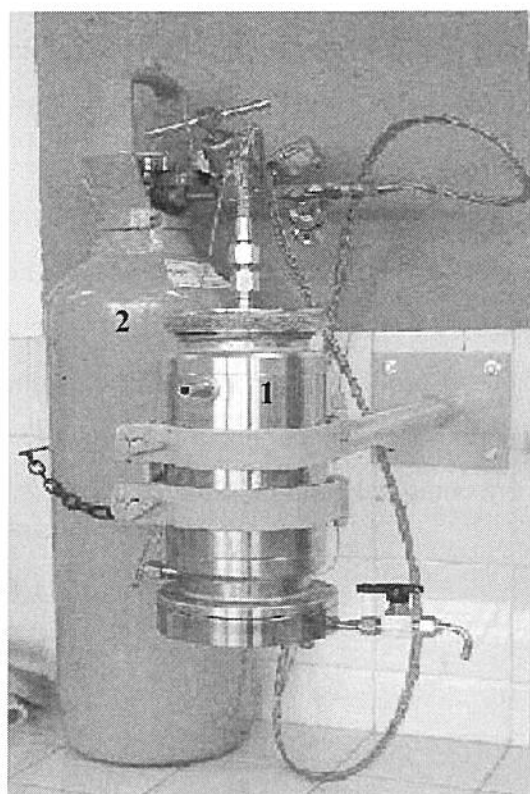


Figura 4.2 – Foto ilustrativa do sistema de separação por membranas utilizado nos experimentos.

- 1 – Célula de micro, ultra e nanofiltração
- 2 – Cilindro de nitrogênio

Colocou-se no interior da célula uma massa inicial de alimentação (polpa de caju diluída) de 400mL. A rotação do agitador magnético foi ajustada para 500rpm e a temperatura de todos os experimentos, que variou de 25 a 40°C, foi controlada por meio de banho-maria acoplado à célula encamisada. Logo após a temperatura da alimentação atingir o valor determinado do processo, foi realizado o ajuste da pressão no interior da célula até ser atingido o valor exato de P_{TM} . A válvula de saída de permeado foi então aberta e a cada

intervalo de tempo foi medida e registrada a massa de permeado. Este foi coletado em um béquer previamente tarado em balança semi-analítica até FC2. A Figura 4.3 mostra o sistema de coleta de permeado, com a válvula da saída de permeado aberta para gotejamento do suco clarificado em béquer colocado sobre balança semi-analítica.



Figura 4.3– Coleta de permeado em béquer tarado sobre balança semi-analítica

Todos os experimentos foram realizados a FC2. Ao final de cada experimento foi feita a desmontagem da célula e verificada a área da membrana que efetivamente entrou em contato com o produto, ou seja, a superfície da membrana que apresentou uma camada de produto (retentado) ao final do experimento. Esta superfície foi utilizada para cálculo do fluxo de permeado, de acordo com a equação 3.1.

Foram calculados os fluxos pontual (J_p) e acumulado (J_a) de cada experimento. O fluxo pontual (J_p)   calculado em termos de massa de permeado recolhida em intervalo de tempo decorrido entre duas leituras e representa o fluxo médio no intervalo considerado, e

o fluxo acumulado (J_a) é calculado em termos massa acumulada de permeado obtida até tempo total decorrido do experimento.

Obtiveram-se então as curvas do fluxo de permeado (instantâneo e acumulado) pelo tempo para cada um dos experimentos.

4.4 Análises físico-químicas

Foram realizadas análises físico-químicas de amostras da alimentação, retentado e permeado de experimentos com membranas de diferentes materiais e Massas Moleculares de Corte (*MWCO*). A Tabela 4.2. mostra as análises realizadas e a metodologia empregada.

Tabela 4.2 – Análises físico-químicas realizadas

Análise	Método	Referência	Equipamentos
Sólidos totais	Secagem em estufa a vácuo	Instituto Adolfo Lutz, 1985	Estufa a vácuo Marconi MA030/12
Sólidos solúveis	Refratométrico	Pearson, 1973	Refratômetro PZ0 Warszawa RL3
pH	Potenciométrico	-	Potenciômetro Mettler Toledo 320
Acidez titulável	Acidimétrico	Nº 9.119 AOAC, 1980	Potenciômetro Mettler Toledo 320
Açúcares totais	Munson e Walker	Nº 31.037 – 31.039 AOAC, 1980	Estufa a vácuo Marconi MA030/12
Proteínas	Kjeldahl	Nº 2.4.03 AOAC, 1995	Destilador de Proteínas Tecnal TE-036/1 Digestor de Proteínas Tecnal TE-5150
Ácido ascórbico	Titulação com solução 2,6-diclorofenolindofenol	Nº 43.056 AOAC, 1984	-
Cinzas	Incineração em mufla	Nº 31.013 AOAC, 1975	Mufla Quimis 318 D21
Tanino	Folin Denis	Nº 9098 AOAC, 1980	Espectofotômetro
Cor	Sistema Hunter	-	Colorímetro ColorQuestII

Os dados das análises físico-químicas foram submetidos ao teste de Duncan com 5% de significância para verificar a existência ou não de diferenças significativas entre as amostras de alimentação, retentado e permeado.

4.5 Planejamento experimental

A membrana selecionada na etapa preliminar foi estudada separadamente através de planejamento experimental fatorial completo 2^3 com três pontos centrais para avaliação dos efeitos que temperatura, concentração enzimática da alimentação e pressão transmembrana (variáveis independentes) exercem sobre o fluxo de permeado (variável dependente). No total, foram realizados 11 ensaios conforme as condições apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Planejamento Experimental: variáveis independentes, níveis reais e codificados

Experimento	Temperatura cod	Temperatura real (°C)	Concentração enzimática cod	Concentração enzimática real (%)	Pressão transmembrana cod	Pressão transmembrana real (bar)
1	-	25,0	-	0,000	-	3,0
2	+	40,0	-	0,000	-	3,0
3	-	25,0	+	0,030	-	3,0
4	+	40,0	+	0,030	-	3,0
5	-	25,0	-	0,000	+	6,0
6	+	40,0	-	0,000	+	6,0
7	-	25,0	+	0,030	+	6,0
8	+	40,0	+	0,030	+	6,0
9	0	32,5	0	0,015	0	4,5
10	0	32,5	0	0,015	0	4,5
11	0	32,5	0	0,015	0	4,5

A análise dos efeitos das variáveis temperatura, concentração enzimática e pressão transmembrana sobre o fluxo de permeado foi feita através do programa computacional *Statistica 5.5* através do método superfície resposta e ANOVA com 5% de significância.

4.6 Microscopia ótica

A avaliação da microestrutura da matéria-prima foi feita para as seguintes amostras: polpa descongelada; alimentação diluída e liquidificada (como descrito no item 4.1) a 25°C e sem tratamento enzimático; alimentação diluída e liquidificada submetida a tratamento térmico de 40°C/50min; alimentação diluída e liquidificada submetida a tratamento enzimático (0,03% de celulase) a temperatura de 40°C/50min.

As amostras foram preparadas de acordo com a metodologia descrita por Aguilera & Stanley (1999). Em primeiro lugar, todas as amostras foram homogeneizadas com a ajuda de agitador magnético a 500 rpm durante 15min. De cada uma das amostras homogeneizadas, retirou-se 1μL de solução, que foi espalhada suave e uniformemente em toda a área da placa de observação. As amostras foram fixadas nas placas por ação de calor, com o auxílio de secador de ar quente. Uma vez fixadas e secas, as amostras foram desidratadas com álcool etílico e coloridas com azul de metileno (0,005% em álcool) e dessa forma, preparadas para observação microscópica.

O equipamento utilizado foi o microscópio ótico da marca JENA MICROSCOPES, modelo 250 – CF, com lentes CARL ZEISS JENA, adaptador de câmera e sistema microfotográfico mf-AKS com conexão para TV, lâmpada de luz halógena de 6V, 25W, tipo HLW-S-5-A. Está localizado no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (LEB) do Departamento de Engenharia de Alimentos da Unicamp.

4.7 Ajuste aos Modelos Matemáticos

Os dados experimentais de fluxo de permeado foram ajustados aos modelos matemáticos de Kuo & Cheryan (1987) e Girard & Fukumoto (2000), descritos pelas equações 3.7 e 3.8. O programa computacional *Statistica* 5.5 foi utilizado para fazer a regressão dos dados experimentais aos modelos matemáticos, determinação dos parâmetros dos modelos e dos coeficientes de regressão (R^2). Foram também avaliados as curvas dos resíduos.

5 Resultados e Discussão

5.1 Estudo Preliminar

Neste estudo preliminar foram realizados seis experimentos com membranas de nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) a temperatura de 25°C

A Tabela 5.1 apresenta os resultados dos experimentos codificados, algumas características das membranas utilizadas, pressões transmembrana (P_{TM}) estabelecidas e os valores de fluxos obtidos (fluxo inicial – J_1 , medido no tempo de 1 minuto e fluxo acumulado a FC2 – J_a). Os valores de massa de permeado coletada a cada intervalo de tempo e fluxo de permeado instantâneo (J_i) estão apresentados em anexo.

Tabela 5.1 – Pressões transmembrana estabelecidas para cada experimento e valores de fluxos de permeado obtidos: Fluxo inicial (J_1), medido no tempo de 1 minuto, e acumulado (J_a) a FC2.

Experimento	MWCO (kDa)	Material da membrana	Classificação	P_{TM} (bar)	J_1 (kg/h.m ²)	J_a (kg/h.m ²)
N05PES	0,5	PES	NF	20,0	8,1	3,3
U10CEL	10	CEL	UF	4,0	95,1	15,2
U10PES	10	PES	UF	4,0	70,7	12,5
U30CEL	30	CEL	UF	4,0	201,5	25,6
M150PES	150	PES	MF	2,0	86,0	19,9
M200PVDF	200	PVDF	MF	2,0	91,1	19,0

PES= Polietersulfona; CEL= celulose; PVDF= Polivinildifluoreto

Membranas com menor massa molecular de corte oferecem maior resistência à transferência de massa. Assim, para que seja possível obter fluxos de permeado industrialmente viáveis, torna-se necessário aumentar a força motriz, o que se traduz em um correspondente aumento de P_{TM} . Através da Tabela 5.1, observa-se que menores massas moleculares de corte correspondem a maiores P_{TM} . Dessa forma, para o experimento N05PES estabeleceu-se uma P_{TM} relativamente alta (20,0bar). Da mesma maneira, para os experimentos de microfiltração (M150PES e M200PVDF) foram estabelecidos valores menores de P_{TM} (2,0 bar). Já os experimentos de ultrafiltração (U10CEL, U10PES e U30CEL) foram conduzidos a P_{TM} de 4,0 bar.

Sabe-se que, do ponto de vista do produtor, a viabilidade econômica e a eficiência da clarificação por membranas é avaliada principalmente pelos valores de fluxo de permeado. Observa-se que o valor de J_a do experimento N05PES ($3,3 \text{ kg/h.m}^2$) foi da ordem de 6 a 8 vezes menor em relação aos valores de fluxos dos outros experimentos, que variaram de $12,5 \text{ kg/h.m}^2$ (experimento U10PES) a $25,6 \text{ kg/h.m}^2$ (experimento U30CEL).

Os baixos fluxos obtidos para o experimento N05PES podem ser explicados pela baixa massa molecular de corte da membrana ($0,5 \text{ kDa}$) e portanto, maior resistência ao fluxo. Além disso, a alta pressão utilizada ($20,0 \text{ bar}$) pode ter contribuído para a formação de uma camada gel densa na superfície da membrana, dificultando a transferência de massa. Quando a camada gel está consolidada, o aumento da P_{TM} resulta na formação de uma camada gel mais densa ou espessa (Cheryan, 1998). A camada gel gera uma segunda barreira ao fluxo de permeado através da membrana (Baker, 2004). Provavelmente esta camada formada na superfície da membrana do experimento N05PES está constituída de componentes da alimentação próprios do suco de caju, tais como pectina, açúcares e ácidos (málico, tânico e ascórbico). A presença destes compostos propicia a formação de gel (Bobbio, 1992). A deposição de sólidos na superfície da membrana, como as pectinas, responsáveis pela formação da camada gel, aumenta progressivamente e o fluxo de permeado decresce com o tempo (Rai *et al.*, 2007).

O experimento N05PES apresentou valores de fluxos na mesma ordem de grandeza do que alguns valores reportados na literatura. Por exemplo, Warczok *et al.* (2004), que estudaram a concentração de sucos de pêra e maçã por nanofiltração em membrana tubular, obtiveram fluxos de $5,6$ e $5,9 \text{ kg/h.m}^2$, respectivamente.

Os experimentos U10CEL e U10PES, realizados com membranas de mesma massa molecular de corte (10 kDa) e materiais diferentes (CEL e PES respectivamente) apresentaram valores de fluxo acumulado próximos ($15,2$ e $12,5 \text{ kg/h.m}^2$ respectivamente), indicando que os materiais de constituição dessas membranas exerceram pouca influência no fluxo de permeado. Os resultados dos experimentos U10CEL e U10PES mostram o aumento de fluxo acumulado de 4 a 5 vezes em relação ao experimento N05PES. Por outro lado, quando se comparam os fluxos do experimento U30CEL ($25,6 \text{ kg/h.m}^2$) em relação ao N05PES, este aumento foi de aproximadamente 8 vezes, e de cerca de 2 vezes em relação aos experimentos U10CEL e U10PES.

Já os experimentos de microfiltração (M150PES e M200PVDF) apresentaram valores similares de fluxo de permeado, de 19,9 e 19,0 kg/h.m² respectivamente. Estes fluxos foram de aproximadamente 6 vezes maiores em relação ao experimento N05PES e de aproximadamente 1,5 vez maior em relação ao fluxo médio entre os experimentos U10CEL e U10PES. Porém, os fluxos dos experimentos M150PES e M200PVDF foram cerca de 1,3 vez menores do que o fluxo do experimento U30CEL. Provavelmente, o fenômeno da incrustação foi mais intenso nos experimentos de microfiltração, gerando fluxos menores em relação ao experimento U30CEL. De acordo com Baker (2004), a queda de fluxo e a incrustação nas membranas de microfiltração geralmente ocorrem mais rapidamente do que nas membranas de ultra e nanofiltração. Como os diâmetros de poro das membranas de microfiltração são maiores, há entrada de partículas de várias dimensões, contribuindo para o aumento da incrustação.

Carneiro *et al.* (2002), que estudaram a microfiltração de suco de abacaxi, obtiveram fluxos na ordem de 100L/h.m² a FC2 em membrana tubular. Estes valores são altos quando comparados com os obtidos nestes experimentos. Entretanto, no trabalho citado, a alimentação foi submetida a um pré-tratamento enzimático com o intuito de hidrolizar a molécula de pectina, o que resultou em diminuição da viscosidade e do teor de polpa. Consequentemente, houve redução do fenômeno da incrustação, possibilitando a obtenção de altos fluxos. Campos *et al.* (2002), no entanto, encontraram fluxos de permeado a FC3 da ordem de 70L/h.m² em módulo tubular e sem influência de tratamento enzimático, valor de aproximadamente 2,8 vezes maior do que o fluxo obtido no experimento U30CEL (25,6kg/h.m²).

É provável que neste trabalho tenha ocorrido a influência de outros fatores nos baixos fluxos de permeado encontrados em relação aos citados pela literatura. Um aspecto que deve ser mencionado é a limitação do agitador magnético colocado no interior da célula. Esta agitação tem o objetivo de simular a velocidade tangencial em uma célula que opera em filtração frontal. Porém, o arraste das partículas próximas à superfície da membrana não é tão eficiente quanto o arraste de partículas de uma operação que fornece fluxo tangencial, onde a turbulência promovida por altas velocidades minimiza os efeitos da polarização da concentração e incrustação. Portanto, maiores valores de fluxo de permeado devem ser esperados em módulos que operam em fluxo tangencial.

Além disso, um outro fator prejudicial ao fluxo é a presença do disco perfurado, necessário para dar suporte à membrana. Apesar de permitir o escoamento do permeado por toda a superfície da membrana, provavelmente reduz o efeito de arraste, diminuindo o fluxo.

Rai et al. (2007), ao estudar ultrafiltração de suco de mosambi despectinizado em uma célula com agitação, similar àquela utilizada neste trabalho, obteve valores de fluxo de permeado estabilizado em torno de 20 L/h.m². Estes valores estão mais próximos dos fluxos obtidos com os experimentos de ultra e microfiltração.

Da Tabela 5.1, observa-se ainda que os maiores valores de fluxo de permeado foram obtidos dos experimentos U30CEL (25,6kg/h.m²) e M150PES (19,9kg/h.m²)..

As Figuras 5.1 a 5.3 mostram as curvas de fluxo de permeado acumulado (J_a) pelo tempo dos experimentos N05PES a M200PVDF. A Figura 5.1 mostra a curva do experimento de nanofiltração (N05PES), a Figura 5.2 mostra a curva dos experimentos de ultrafiltração U10CEL, U10PES e U30CEL e a Figura 5.3 mostra a curva dos experimentos de microfiltração (M150PES e M200PVDF).

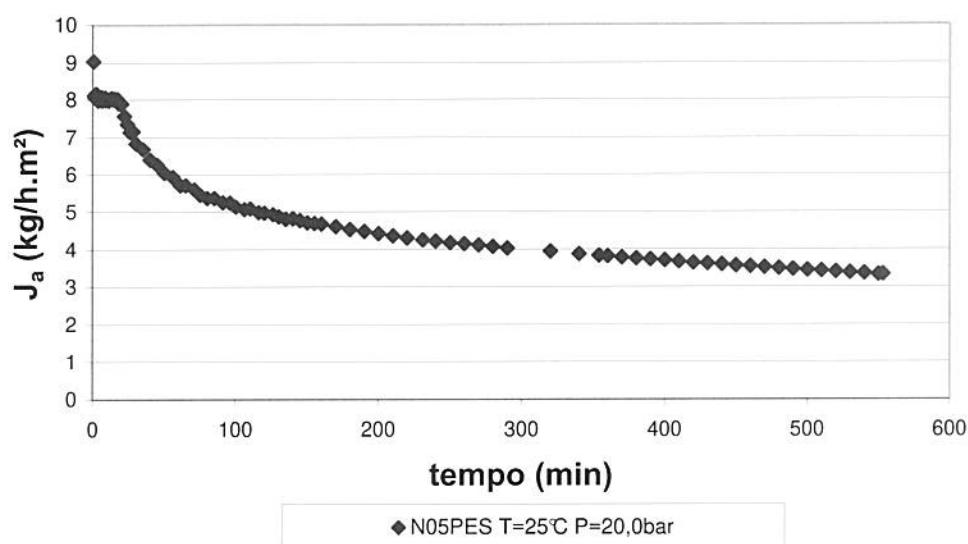


Figura 5.1 - Curva do fluxo acumulado de permeado (J_a) pelo tempo para experimento N05PES.

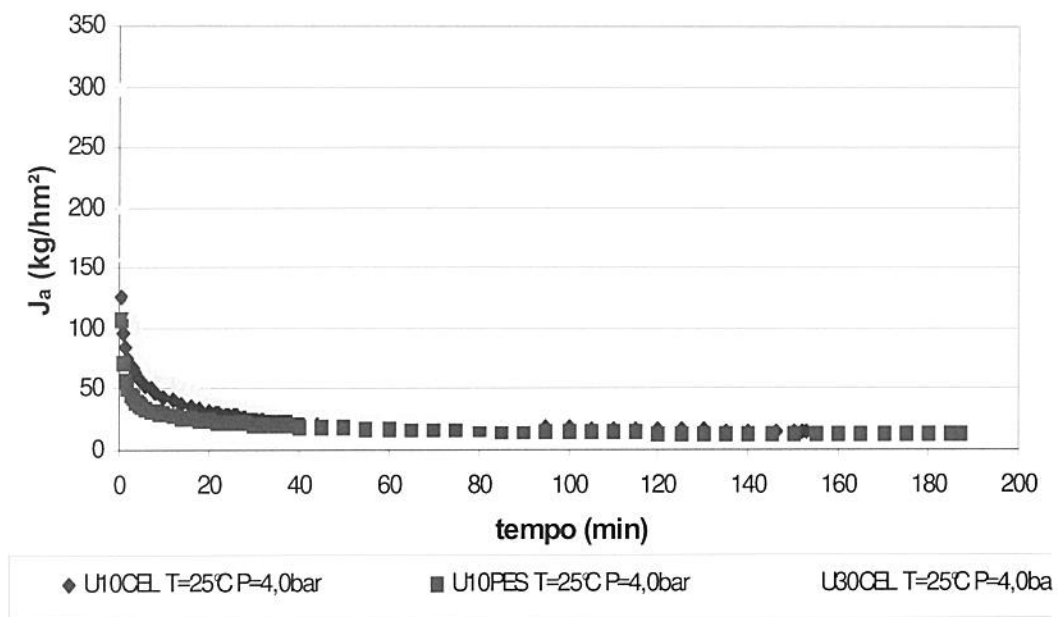


Figura 5.2 - Curva do fluxo acumulado de permeado (J_a) pelo tempo para experimentos U10CEL, U10PES e U30CEL.

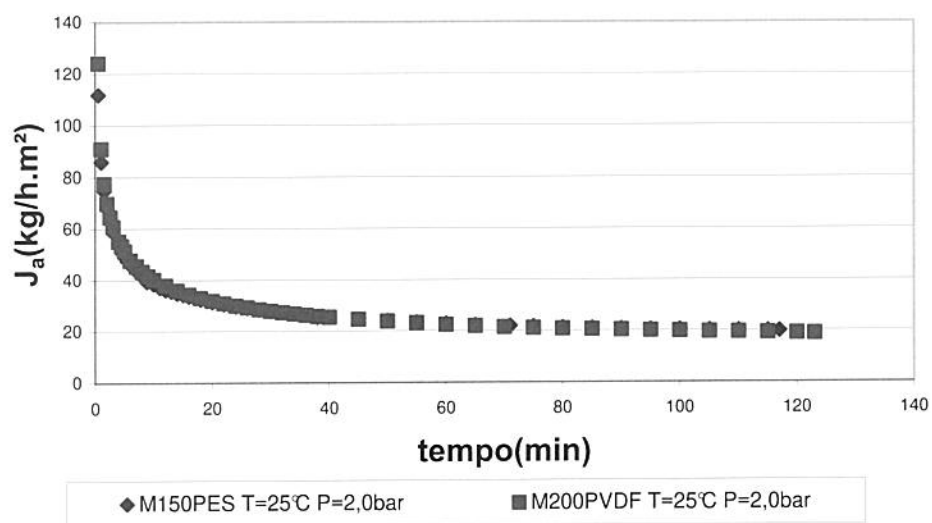


Figura 5.3 - Curva do fluxo acumulado de permeado (J_a) pelo tempo para experimentos M150PES e M200PVDF.

Nas Figuras 5.1 a 5.3 observa-se, em todos os experimentos, a queda de fluxo de permeado com o tempo de processo. Os principais fatores que contribuem para a queda do fluxo são a polarização da concentração, a incrustação e/ou bloqueio dos poros da membrana e o aumento da concentração de sólidos do suco (no retentado) devido ao aumento do fator de concentração (Carneiro *et al.*, 2002).

Nos experimentos de ultra e microfiltração (Figuras 5.2 e 5.3 respectivamente), é possível observar comportamento de decaimento do fluxo de permeado similar àquele descrito por Marshall & Daufin (1995) exposto no item 3.2.10. Os valores iniciais de fluxos obtidos são altos, especialmente no experimento U30CEL, onde o fluxo medido no tempo de 1 min (J1), foi de 201,5 kg/h.m². No decorrer dos primeiros minutos dos experimentos, observa-se rápida queda do fluxo, caracterizando a influência da polarização da concentração.

O segundo estágio de declínio do fluxo, tanto para os experimentos de ultra como para os de microfiltração, inicia-se em tempo aproximado entre 2 a 5min e termina em cerca de 50 min. De acordo com Marshall & Daufin (1995), esta etapa é caracterizada pelo fenômeno da incrustação. É possível observar que a queda do fluxo do segundo estágio dos experimentos de ultra e microfiltração é menos acentuada, quando comparada ao primeiro estágio (primeiros minutos do processo).

Ainda em relação às Figuras 5.2 e 5.3, observa-se que partir do tempo de 50min, a queda de fluxo é mais suave. Nesta etapa de estado quasi-estacionário ocorreu a consolidação do fenômeno da incrustação.

O experimento N05PES (nanofiltração - Figura 5.1) também apresentou queda mais suave de fluxo de permeado nos últimos momentos do processo (aproximadamente 250min em diante). O primeiro estágio apresentou queda típica (de 9 para 8 kg/h.m²), seguindo etapa de fluxo quase constante, fugindo ao comportamento normal. Porém, a partir de 30 minutos, ficaram caracterizados o segundo e terceiro estágios.

5.2 Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas da alimentação, permeado e retentado foram realizadas a partir de experimentos com membranas de diferentes massas moleculares de corte: N05PES, U10PES, U30CEL e M150PES.

A média dos valores de pH da alimentação dos experimentos estudados foi de 4,18, caracterizando o suco de caju como um produto ácido. O pH do retentado variou de 3,98 (N05PES) a 4,33 (U30CEL) e do permeado, de 3,97 (M150PES) a 4,73 (N05PES).

O caráter ácido é uma característica importante em termos de: 1) Controle microbiano: Para evitar o crescimento de microrganismos deteriorantes, o valor de pH deve manter-se em torno de 4 (Vera et al., 2002); 2) Características sensoriais: O suco de caju clarificado deve ter caráter levemente ácido (Venturini, 2005).

Os valores obtidos neste trabalho são similares àqueles encontrados na literatura. Por exemplo, Moura Fé et al. (1972) encontraram valores de pH para pseudofrutos de caju de variedades vermelha e amarela variando entre 3,90 a 4,85.

Houve pequena variação nos valores de pH das amostras de alimentação, permeado e retentado. Estes resultados indicam que ocorre pouca ou nenhuma concentração de íons hidrogênio pelas membranas estudadas. Campos *et al.* (2002), ao trabalharem com microfiltração de suco de caju, também observaram pequena variação de pH entre a polpa de caju e o suco clarificado, 3,77 e 3,91, respectivamente. Vaillant *et al.* (1999) não observaram variação significativa de pH entre suco de maracujá da alimentação e suco clarificado por microfiltração. Matta (1999), que estudou micro e ultrafiltração de suco de acerola, também não observou variação de pH da alimentação e suco clarificado.

Os ácidos predominantes em frutas são o ácido cítrico e o ácido málico. No suco de caju, o ácido málico é encontrado em maior quantidade. Os ácidos orgânicos influenciam o sabor, odor, cor, estabilidade e manutenção da qualidade (Cecchi, 1999).

A acidez titulável das alimentações foi em média de 0,124g ácido málico/100g. Os índices de retenção (R) de ácidos orgânicos apresentadas pelas membranas foram de: N05PES: R=85%; U10PES: R=50%; U30CEL: R=35%; M150PES: R=39%. Observa-se que à medida que se aumenta a massa molecular de corte, menor a porcentagem de retenção de ácidos orgânicos. Dessa forma, a membrana do experimento N05PES reteve maior porcentagem de ácidos orgânicos do que as membranas de UF (experimento U10PES e

U30CEL) e MF (experimento M150PES). As membranas dos experimentos U10PES e U30CEL retiveram maior teor de ácidos orgânicos do que a do experimento M150PES.

O permeado do experimento N05PES apresentou acidez de 0,033g de ácido málico/100g; a acidez dos experimentos U10PES, U30CEL e M150PES foram de 0,08, 0,094 e 0,09 g de ácido málico/100g. Venturini (2005) reporta que a acidez total do suco de caju clarificado por método tradicional é de 0,25g de ácido málico/100g. Os sucos clarificados por membranas obtidos dos experimentos apresentam-se, portanto, como produtos de menor acidez.

O teor de sólidos solúveis é de grande importância nos frutos, tanto para o consumo "in natura" como para o processamento industrial, visto que elevados teores desses constituintes na matéria-prima implicam menor adição de açúcares (Pinheiro *et al.*, 1984).

A alimentação apresentou em média 3,5°Brix. Os índices de retenção (R) de sólidos solúveis para as membranas dos experimentos N05PES, U10PES, U30CEL e M150PES foram, respectivamente: 85%, 40%, 32% e 35%. Observa-se que o experimento N05PES reteve maior teor de sólidos solúveis, seguido de experimento U10PES. Os experimentos U30CEL e M150PES apresentaram porcentagem de retenção de sólidos solúveis bastante próximos, que em média, foi de 33 a 34%.

O permeado do experimento N05PES apresentou teor de sólidos solúveis de 1,0°Brix, valor bem abaixo dos encontrados para os permeados dos experimentos U10PES, U30CEL e M150PES (2,8; 2,9 e 2,6 respectivamente).

Campos *et al.* (2002), que trabalharam com a microfiltração de suco de caju através de membrana de 0,3µm de diâmetro de poro, encontraram valores de 7,4 e 6,5°Brix respectivamente para polpa e suco de caju clarificado. Ushikubo (2006), que estudou a clarificação de suco de umbu em membrana tubular de 0,2µm de diâmetro de poro, obteve valores de sólidos solúveis no permeado de 8 a 20% menores em relação à alimentação.

A Tabela 5.2 mostra as análises de sólidos totais, cinzas, proteínas, açúcares totais e taninos das correntes de alimentação, permeado e retentado dos experimentos N05PES, U10PES, U30CEL e M150PES.

Tabela 5.2 – Análises de sólidos totais, cinzas, proteínas, açúcares totais e taninos da alimentação, permeado e retentado dos experimentos N05PES, U10PES, U30CEL e M150PES.

Análises	Alimentação	Permeado	Retentado	Exp.
Sólidos totais (%)	4,50 ^{Ab} ± 0,01	0,78 ^{Hc} ± 0,03	8,67 ^{Aa} ± 0,10	N05PES
Cinzas(%)	0,10 ^{Mc} ± 0,00	0,03 ^{Nb} ± 0,00	0,17 ^{MNa} ± 0,00	
Proteínas (%)	0,45 ^{Jb} ± 0,04	0,21 ^{Lc} ± 0,01	0,67 ^{Ka} ± 0,04	
Açúcares totais (%)	2,64 ^{Eb} ± 0,07	0,37 ^{Jc} ± 0,01	4,80 ^{Da} ± 0,11	
Taninos (mg/100mL)	2,40 ^{Fb} ± 0,12	0,15 ^{MLc} ± 0,04	4,46 ^{Ea} ± 0,18	
Sólidos totais (%)	4,28 ^{Bb} ± 0,04	2,6 ^{Cc} ± 0,05	5,46 ^{Ba} ± 0,05	U10PES
Proteínas (%)	0,40 ^{Kb} ± 0,00	0,20 ^{Lc} ± 0,01	0,52 ^{La} ± 0,04	
Açúcares totais (%)	2,75 ^{Db} ± 0,04	2,15 ^{Ec} ± 0,06	3,09 ^{Ha} ± 0,03	
Taninos (mg/100mL)	2,21 ^{HGb} ± 0,10	0,68 ^{Ic} ± 0,05	3,23 ^{Ga} ± 0,11	
Sólidos totais (%)	4,05 ^{Cb} ± 0,05	2,71 ^{Bc} ± 0,01	5,12 ^{Ca} ± 0,00	U30CEL
Cinzas(%)	0,10 ^{Ma} ± 0,00	0,10 ^{Ma} ± 0,00	0,10 ^{Na} ± 0,00	
Proteínas (%)	0,25 ^{Lb} ± 0,01	0,15 ^{MLc} ± 0,02	0,30 ^{Ma} ± 0,00	
Açúcares totais (%)	2,67 ^{Ea} ± 0,03	2,45 ^{Da} ± 0,01	2,65 ^{Ia} ± 0,00	
Taninos (mg/100mL)	2,27 ^{Gb} ± 0,01	0,73 ^{Hc} ± 0,01	3,51 ^{Fa} ± 0,14	
Sólidos totais (%)	4,22 ^{Bb} ± 0,01	3,37 ^{Ac} ± 0,12	5,00 ^{Ca} ± 0,09	M150PES
Cinzas(%)	0,11 ^{Ma} ± 0,01	0,10 ^{Ma} ± 0,01	0,11 ^{Na} ± 0,01	
Proteínas (%)	0,39 ^{Kb} ± 0,01	0,28 ^{Kc} ± 0,04	0,49 ^{La} ± 0,01	
Açúcares totais (%)	2,16 ^{Hla} ± 0,03	1,95 ^{Fa} ± 0,05	2,18 ^{Ja} ± 0,08	
Taninos (mg/100mL)	2,09 ^{Lb} ± 0,12	0,88 ^{Gc} ± 0,03	3,10 ^{Ha} ± 0,07	

Letras maiúsculas iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) em uma mesma coluna; Letras minúsculas iguais indicam que os valores não diferem estatisticamente em uma mesma linha ($p \leq 0,05$).

Analisando a coluna de alimentação da Tabela 5.2, nota-se que houve diferença estatística, a 5% de significância, entre sólidos totais, proteínas, açúcares totais e taninos. Por exemplo, em relação ao teor de sólidos totais, a alimentação dos experimentos U10PES e M150PES não diferiram estatisticamente, a 5% de significância. Porém, o experimento N05PES diferiu estatisticamente em relação aos experimentos U10PES, U30CEL e M150PES, e o experimento U30CEL diferiu estatisticamente em relação aos experimentos N05PES, U10PES e M150PES. As diferenças encontradas entre algumas amostras de alimentação em relação aos componentes citados podem ser atribuídas a pequenas variações de composição da matéria-prima.

Analisando as linhas da Tabela 5.2, nota-se que em todos os experimentos houve diferença estatística, a 5% de significância, entre as amostras de alimentação, permeado e retentado, em termos de concentração de sólidos totais, proteínas e taninos. A concentração de açúcares totais diferiu estatisticamente entre amostras de alimentação, permeado e

retentado nos experimentos com membranas de menor massa molecular de corte : N05PES U10PES. A concentração de cinzas diferiu estatisticamente apenas entre amostras de alimentação, permeado e retentado do experimento N05PES.

Houve maior concentração de sólidos totais no experimento N05PES, que apresentou índice de retenção (R) de 91%, seguido de U10PES (R=52%), U30CEL (R=47%) e M150PES (R=33%). Os principais sólidos retidos pela membrana são provavelmente açúcares, celulose, taninos e proteína. Há indicações que também tenha ocorrido concentração de pectina, já que em todos os experimentos, o retentado apresentou-se com aspecto característico de um gel. De acordo com Bobbio (1992), as pectinas em presença de açúcares e ácido formam géis estáveis.

O teor de cinzas não diferiu significativamente, a 5% de significância, entre as amostras da alimentação, permeado e retentado dos experimentos U10PES, U30CEL e M150PES. Já em relação ao N05PES, observou-se diferença estatística no teor de cinzas entre as amostras de alimentação, permeado e retentado. É provável que houve interação dos compostos minerais com outros compostos de maior massa molecular que ficaram retidos. O índice de retenção da membrana de nanofiltração foi de 82% de cinzas, indicando que grande parte dos compostos minerais presentes no caju (como cálcio, ferro e fósforo) permaneceram no retentado.

Ushikubo (2006) não observou diferença estatística no teor de cinzas dos experimentos de microfiltração de suco de umbu. Já Matta (1999), que trabalhou com a microfiltração de suco de acerola, cita que houve redução na concentração de alguns compostos minerais no permeado.

Já em relação ao teor de proteínas, houve diferença estatística, a 5% de significância, entre as amostras de alimentação, retentado e permeado de todos os experimentos, sendo que o experimento N05PES apresentou maior índice de retenção (R=68%), seguido de U10PES (R=61%), U30CEL (R=50%) e M150PES (R=43%).

Ushikubo (2006) também observou variação significativa de proteínas entre amostras de alimentação, permeado e retentado da microfiltração de suco de umbu. O teor de proteínas encontrado na alimentação, que variou de 0,25% (U30CEL) a 0,45% (N05PES), é similar ao teor de proteínas apresentado pela literatura para pseudofrutos de caju. Moura Fé

(1972) cita valores médios 0,68% a 0,74% para pseudofrutos das variedades amarela e vermelha respectivamente.

Todos os experimentos mostraram diferença significativa no teor de taninos entre amostras da alimentação, permeado e retentado. Os índices de retenção de taninos das membranas dos experimentos N05PES, U10PES, U30CEL e M150PES foram de 97%, 79%, 79% e 71%, respectivamente.

Os teores de taninos apresentados nos permeados dos experimentos U10PES (0,68mg/100g), U30CEL (0,73mg/100g) e M150PES (0,88mg/100g) são similares àqueles citados por Campos *et al.* (2002), que obtiveram teores de 0,70mg/100g de taninos totais no suco clarificado de caju por microfiltração. O permeado do N05PES, quando comparado aos permeados dos outros experimentos, apresentou menor teor de taninos (0,15mg/100g).

A redução do teor de taninos no permeado é fator importante, já que estes compostos são os principais responsáveis pela característica adstringente do suco de caju. Como observado anteriormente, a alta adstringência do suco de caju é um dos principais entraves ao seu consumo no mercado externo.

Sabe-se que em baixas concentrações protéicas, os polifenóis se ligam à superfície das moléculas de proteína formando uma monocamada hidrofóbica. A formação dos complexos polifenóis-proteínas resulta em agregação e precipitação (Gaonkar & McPherson, 2006).

Com o intuito de observar a possível precipitação resultante destas interações moleculares (taninos-proteína), amostras de alimentação, permeado e retentado foram colocadas em três béqueres diferentes. A precipitação e separação de fases foi observada tanto na alimentação como no retentado. Na alimentação a separação de fases ocorreu após tempo de 5 minutos, já no retentado de todos os experimentos, este tempo diminuiu para, em média, 1 minuto. Em nenhum dos experimentos foi observado separação de fases no permeado, indicando boa estabilidade física do suco clarificado (permeado).

Em termos sensoriais, todos os permeados apresentaram aroma e sabor característicos do caju, leve doçura e principalmente baixa adstringência. Portanto, a clarificação do suco de caju por membranas se mostrou eficiente em relação à estabilidade física e forneceu produtos (sucos clarificados) com características sensoriais desejáveis do ponto de vista do consumidor. Tendo em vista estas informações, foram escolhidos os dois

experimentos que apresentaram maior fluxo de permeado (U10PES e U30CEL) para que as amostras de alimentação, permeado e retentado fossem analisadas em relação ao teor de vitamina C.

Sabe-se que o valor nutritivo do caju destaca-se, principalmente, pelo seu elevado teor de ácido ascórbico, que pode chegar a quatro vezes o teor encontrado na laranja (Venturini, 2005). Além da atividade de vitamina C, o ácido ascórbico tem efeito antioxidante, estimula o sistema imunológico e inibe a formação de compostos cancerígenos (Giannakourou & Taoukis, 2003).

A Tabela 5.3 apresenta os valores de ácido ascórbico em mg/100g das correntes de alimentação, permeado e retentado dos experimentos U30CEL e M150PES.

Tabela 5.3 - Concentração de ácido ascórbico da alimentação, permeado e retentado dos experimentos U30CEL e M150PES.

Análise	Alimentação	Permeado	Retentado	Experimento
Ácido ascórbico (mg/100g)	77,8 ^{Aa} ± 3,5	24,4 ^{Ab} ± 2,5	105,0 ^{Ac} ± 3,5	U30CEL
	83,9 ^{Ba} ± 3,0	20,6 ^{Bb} ± 3,5	110,9 ^{Bc} ± 4,0	M150PES

Letras maiúsculas diferentes indicam que os valores diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) na mesma coluna; Letras minúsculas diferentes indicam que os valores diferem estatisticamente na mesma linha ($p \leq 0,05$).

Analisando a coluna de alimentação da Tabela 5.3, observa-se que houve diferença significativa entre as amostras dos experimentos U30CEL e M150PES em relação ao teor de ácido ascórbico. Estas diferenças podem ser atribuídas a variações de composição da matéria-prima.

Observa-se que houve variação significativa, a 5% de significância, entre a alimentação, permeado e retentado dos experimentos U30CEL e M150PES. Os coeficientes de retenção (R) das membranas foram bastante próximos, 76% e 81%, respectivamente.

O teor de ácido ascórbico dos permeados está abaixo daquele citado por Venturini (2006) para suco clarificado de caju (60mg/100g). Medina *et al.* (1978) reportaram concentrações de ácido ascórbico de 171 mg/100g e 190 mg/100g para pseudofrutos de caju das variedades amarela e vermelha respectivamente.

Provavelmente ocorreram perdas de vitaminas durante o processamento e congelamento da polpa. Giannakourou & Taoukis (2003) citam que a oxidação do ácido ascórbico é intensificada pelos abusos de temperatura durante a armazenagem e

congelamento. Favell (1977) observou redução do teor de ácido ascórbico em vegetais congelados de até 20% do seu valor original.

Como os valores de retenção de vitamina C dos experimentos U30CEL e M150PES foram bastante próximos, optou-se pela escolha da membrana em função dos valores de fluxo de permeado. Portanto, a membrana do experimento U30CEL foi selecionada para ser estudada separadamente através do planejamento experimental.

Através da Figura 5.4 pode-se visualizar o aspecto da alimentação (polpa diluída) e dos produtos obtidos (retentado e permeado) a FC2. Percebe-se que o permeado mostrou-se bastante transparente e clarificado, com coloração levemente amarelada. Esta coloração amarelada foi observada em todos os experimentos. Observa-se também que o retentado possui coloração mais escura e opaca em relação à alimentação.

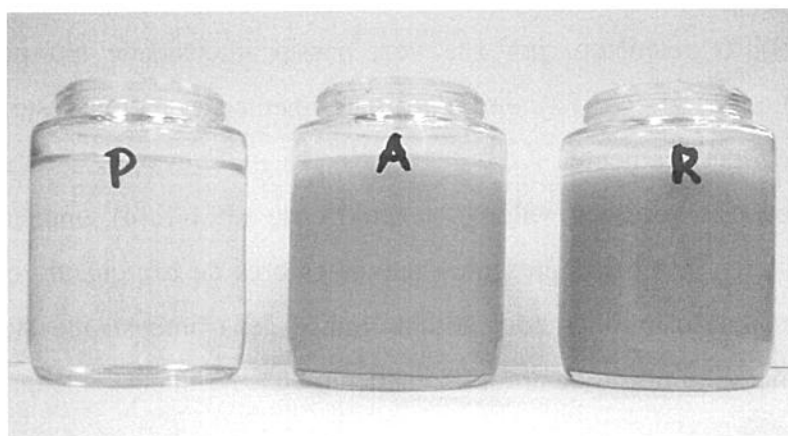


Figura 5.4 – Ilustração do Permeado (P), Alimentação (A) e Retentado (R).
Observação: A foto mostra os produtos obtidos a partir do experimento U30CEL a FC2. Os outros experimentos apresentaram coloração e aspecto bastante similares.

A análise visual da coloração e aparência da alimentação, retentado e permeado é confirmada pela análise instrumental de cor realizada a partir do sistema Hunter, mostrada na Tabela 5.4. Este método fornece valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* . O parâmetro L^* indica a luminosidade da amostra e varia de 0 a +100, ou seja, do preto ao branco. O parâmetro a^* varia de -80 a +100: valores negativos de a^* referem-se à intensidade da cor verde e valores positivos, à intensidade de cor vermelha. O parâmetro b^* varia de -100 a +70: valores negativos de b^* referem-se à intensidade da cor azul e valores positivos caracterizam a intensidade da cor amarela.

Tabela 5.4 – Análise instrumental de cor de amostras da alimentação, retentado e permeado realizada a partir do sistema Hunter para o experimento U30CEL.

Parâmetro	Permeado	Alimentação	Retentado
L*	96,97 ± 4,32	66,27 ± 2,53	65,69 ± 2,72
a*	-1,34 ± 0,15	0,56 ± 0,06	1,27 ± 0,15
b*	7,26 ± 1,05	21,67 ± 2,35	22,72 ± 1,37

Percebe-se que o permeado tem luminosidade bastante intensa, com L* de aproximadamente 97, próximo do limite superior de 100. Altos valores de luminosidade do permeado também foram observados por Campos *et al.* (2002) e Ushikubo (2006), que trabalharam com a microfiltração de sucos de caju e umbu, respectivamente.

Nota-se que a luminosidade da alimentação (66,27) é levemente maior do que a do retentado (65,69). O retentado, por sua vez, possui intensidade um pouco maior de vermelho (1,27) e amarelo (22,72), em relação à alimentação, na qual estes valores foram de 0,56 e 21,67, respectivamente.

O permeado apresentou valores negativos de a* (-1,34), indicando uma leve intensidade de verde. Também apresentou baixos valores de b*, quando comparados aos valores da alimentação e retentado, o que indica leve intensidade de cor amarela, representando uma diminuição de aproximadamente 70% na intensidade da cor amarela da alimentação.

A perda de coloração no permeado indica que provavelmente houve retenção de compostos responsáveis pela coloração do suco, como os carotenóides e compostos fenólicos.

5.3 Planejamento Experimental

A partir das informações obtidas dos testes preliminares, a membrana U30CEL, que resultou em maior fluxo de permeado a FC2 (25,6 kg/h.m²) foi selecionada para ser estudada através de um planejamento fatorial completo 2³ com três pontos centrais, totalizando 11 experimentos. A Tabela 5.5 mostra os valores codificados e reais das variáveis independentes (temperatura, concentração enzimática da alimentação e pressão transmembrana - P_{TM}) e os valores obtidos da resposta fluxo de permeado.

Tabela 5.5 – Valores das variáveis independentes (reais e codificados - temperatura, concentração enzimática e P_{TM}) e dependente (fluxo de permeado) utilizadas no planejamento fatorial completo 2³ com três pontos centrais.

Variáveis Independentes						Variável dependente
Temperatura (Valores codificados)	Temperatura (°C) (Valores reais)	Enzima (Valores codificados)	Enzima (%) (Valores reais)	P _{TM} (bar) (Valores codificados)	P _{TM} (bar) (Valores reais)	Fluxo de permeado a FC2 (kg/h.m ²)
-1	25,0	-1	0,000	-1	3,0	18,38
+1	40,0	-1	0,000	-1	3,0	25,62
-1	25,0	+1	0,030	-1	3,0	13,59
+1	40,0	+1	0,030	-1	3,0	19,52
-1	25,0	-1	0,000	+1	6,0	19,61
+1	40,0	-1	0,000	+1	6,0	24,02
-1	25,0	+1	0,030	+1	6,0	12,79
+1	40,0	+1	0,030	+1	6,0	23,43
0	32,5	0	0,015	0	4,5	17,34
0	32,5	0	0,015	0	4,5	17,43
0	32,5	0	0,015	0	4,5	15,03

A Tabela 5.6 mostra os coeficientes de regressão obtidos para o modelo linear codificado, cuja resposta é o fluxo de permeado a FC2 (kg/h.m²). O coeficiente de determinação obtido foi de 0,8278, indicando que o modelo explica 82,78% da variação dos dados experimentais. Os parâmetros estatisticamente significativos a 95% de confiança estão apresentados em negrito.

Tabela 5.6 – Coeficientes de regressão para resposta fluxo de permeado a FC2. Valores em negrito são significativos em um intervalo de confiança de 95%.

Efeitos	Coeficientes de regressão (kg/h.m ²)	Erro padrão (kg/h.m ²)	t(2)	p
Média	18,80	0,41	45,96	0,0005
T cod	3,53	0,48	7,36	0,0180
E cod	-2,29	0,48	-4,77	0,0413
P cod	0,34	0,48	0,72	0,5480
T x E	0,61	0,48	1,28	0,3285
T x P	0,24	0,48	0,49	0,6726
E x P	0,43	0,48	0,91	0,4604
R²=0,8278				

Da tabela 5.6 observa-se que os parâmetros temperatura e concentração enzimática foram estatisticamente significativos, sendo que o valor **p** do efeito da temperatura ($p = 0,0180$) foi menor do que o valor **p** do efeito da concentração enzimática ($p = 0,0413$).

A equação 5.1 apresenta o modelo estatístico que relaciona o fluxo de permeado - J (kg/h.m²) às variáveis temperatura e concentração enzimática.

$$J \text{ (kg/h.m}^2\text{)} = 18,80 + 3,53T - 2,29E \quad (5.1)$$

onde T e E são os valores codificados da temperatura e concentração enzimática respectivamente.

Porém, para a validação do modelo estatístico descrito pela equação 5.1, é necessário realizar análise de variância do processo, que está apresentada na Tabela 5.8.

Tabela 5.7 – Análise de variância para a resposta fluxo de permeado a FC2.

Fontes de Variação	GL	SQ	QM	Fcalc	Ftabelado	p-valor
Regressão Linear	2	141,45	70,72	14,89	4,46	0,002011
Resíduos	8	36,58	4,75			
Falta de Ajuste	6	32,90	5,48	2,98	19,33	
Erro Puro	2	3,68	1,84			
Total	10	178,03				

Para que um modelo estatístico tenha validade deve possuir um coeficiente de correlação elevado e um quociente entre o Fcalculado e Ftabelado superior a 3 vezes (Bruns, 2002). A Tabela 5.7 mostra que a quociente entre Fcalculado e Ftabelado (14,89/4,46) foi de aproximadamente de 3,33 vezes. O valor de F valida a significância do modelo, que deve ser considerado apenas nas faixas estudadas, ou seja, temperatura entre 25 a 40°C e concentração enzimática até 0,03%.

A Figura 5.5 mostra as superfícies resposta do fluxo de permeado a FC2 em função da concentração enzimática (%) e temperatura (°C), com pressão transmembrana fixa a 4,5 bar.

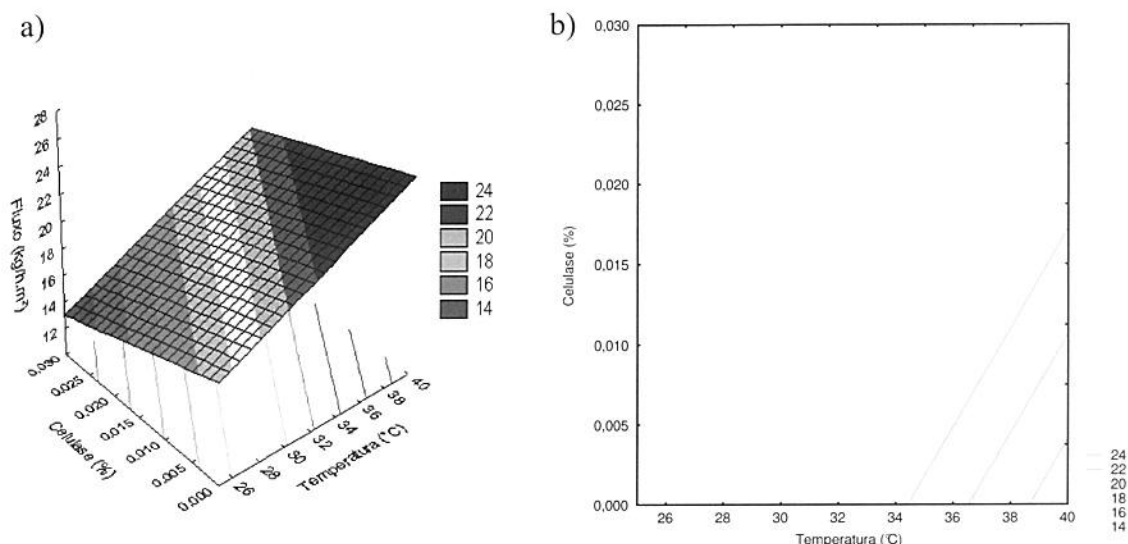


Figura 5.5 – a) Superfície de resposta do fluxo de permeado (kg/h.m²) em função da temperatura e concentração enzimática (% celulase) com pressão transmembrana fixa a 4,5 bar. **b)** Superfície resposta vista de cima.

Através da superfície **a** da Figura 5.6 observa-se claramente a tendência ao aumento do fluxo de permeado a maiores temperaturas e menores concentrações enzimáticas. A superfície **b** mostra que os maiores valores de fluxo de permeado são obtidos na faixa de temperatura de 37 até 40°C, e na faixa de concentração de enzima celulase de 0 a 0,010%. A região dos valores mínimos corresponde à faixa de temperatura de 25 até 28°C e concentração de enzima celulase entre 0,024 e 0,030%.

O efeito da temperatura pode ser explicado pela provável diminuição da viscosidade do suco de caju a altas temperaturas. De acordo com Cheryan (1998), o fluxo de permeado aumenta com a diminuição da viscosidade da alimentação.

O tratamento enzimático foi realizado com a intenção de hidrolisar moléculas de celulose (que são compostas de milhões de microfibrilas), diminuir o tamanho dos grânulos e consequentemente reduzir a viscosidade da alimentação. Esta diminuição da viscosidade geraria maiores valores de fluxo de permeado, porém, o efeito inverso foi

observado, ou seja, menores valores de fluxo foram observados com o aumento da concentração enzimática. Para uma melhor compreensão do efeito enzimático na matéria-prima, foram realizadas análises microscópicas para as seguintes amostras: polpa descongelada; alimentação pura (temperatura ambiente – 25°C e sem tratamento enzimático); alimentação submetida a tratamento térmico de 40°C/50min; alimentação submetida a tratamento enzimático (0,03% de celulose) a temperatura dentro do intervalo ótimo de ação da enzima celulase (40°C/50min).

5.4 Microscopia Ótica

As Figuras 5.6 a 5.9 mostram respectivamente a estrutura microscópica da polpa descongelada; alimentação pura (temperatura ambiente – 25°C e sem tratamento enzimático); alimentação submetida a tratamento térmico de 40°C/50min; alimentação submetida a tratamento enzimático (0,03% de celulose) a temperatura dentro do intervalo ótimo de ação da enzima celulase (40°C/50min).

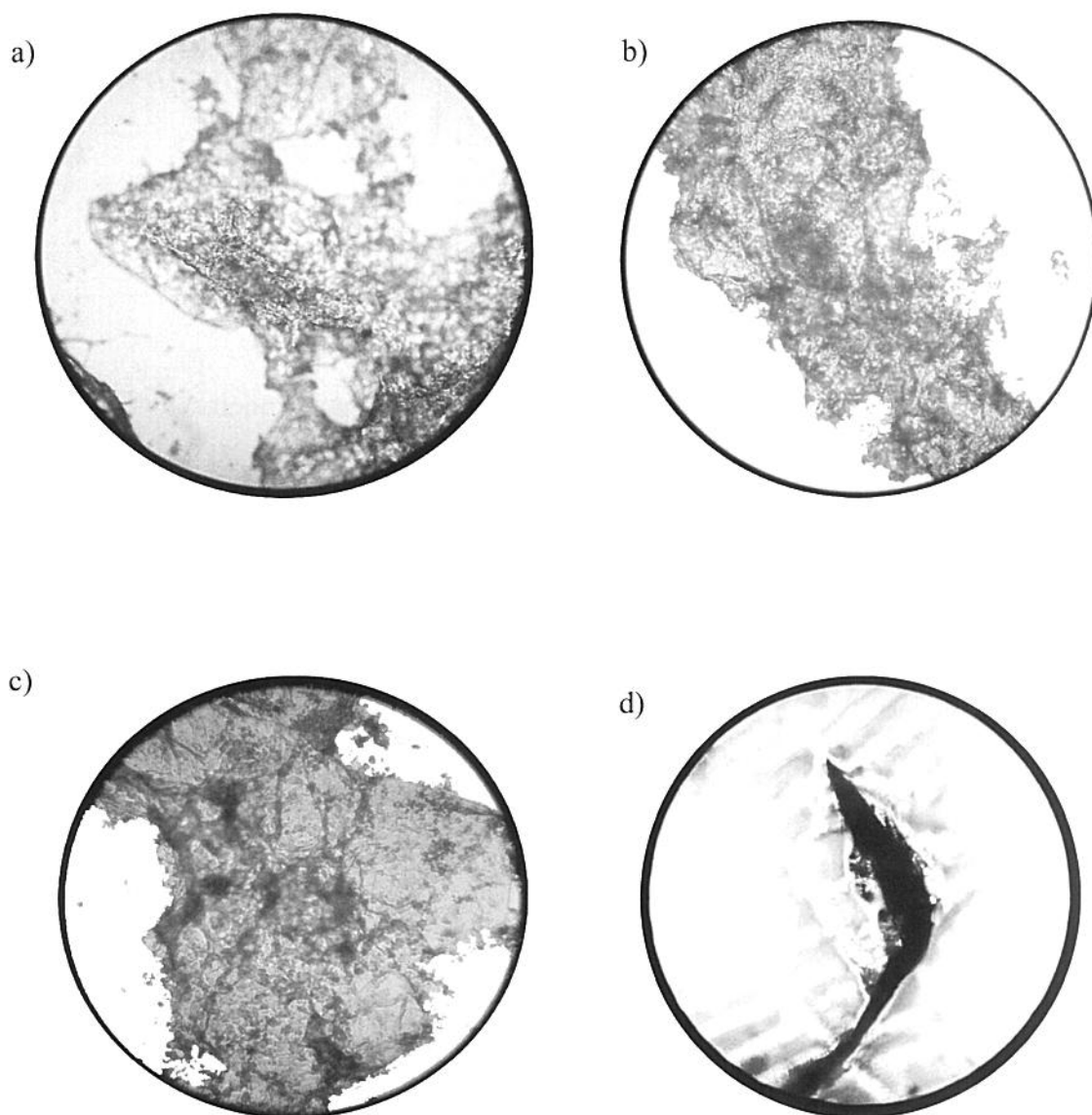


Figura 5.6 - Fotos da polpa de caju a 25°C sem liquidificação com aumento de 40x (**a**, **b** e **c**) e 60x (**d**).
a) Sem adição de corante; **b)** 0,0025% de azul de metileno; **c** e **d)** 0,005% de azul de metileno.

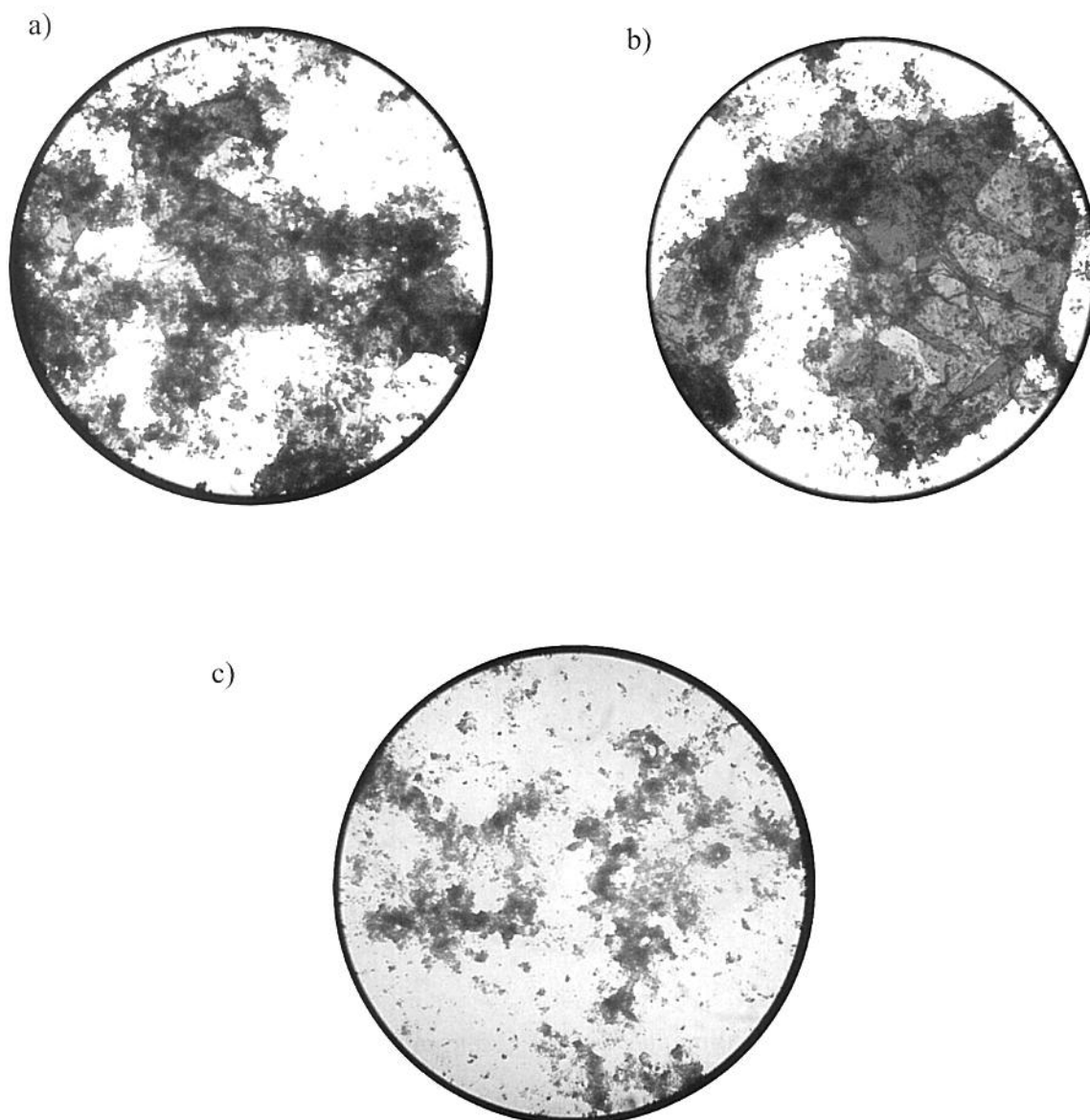


Figura 5.7 - Fotos da alimentação (polpa diluída e liquidificada) a 25°C com aumento de 40x.

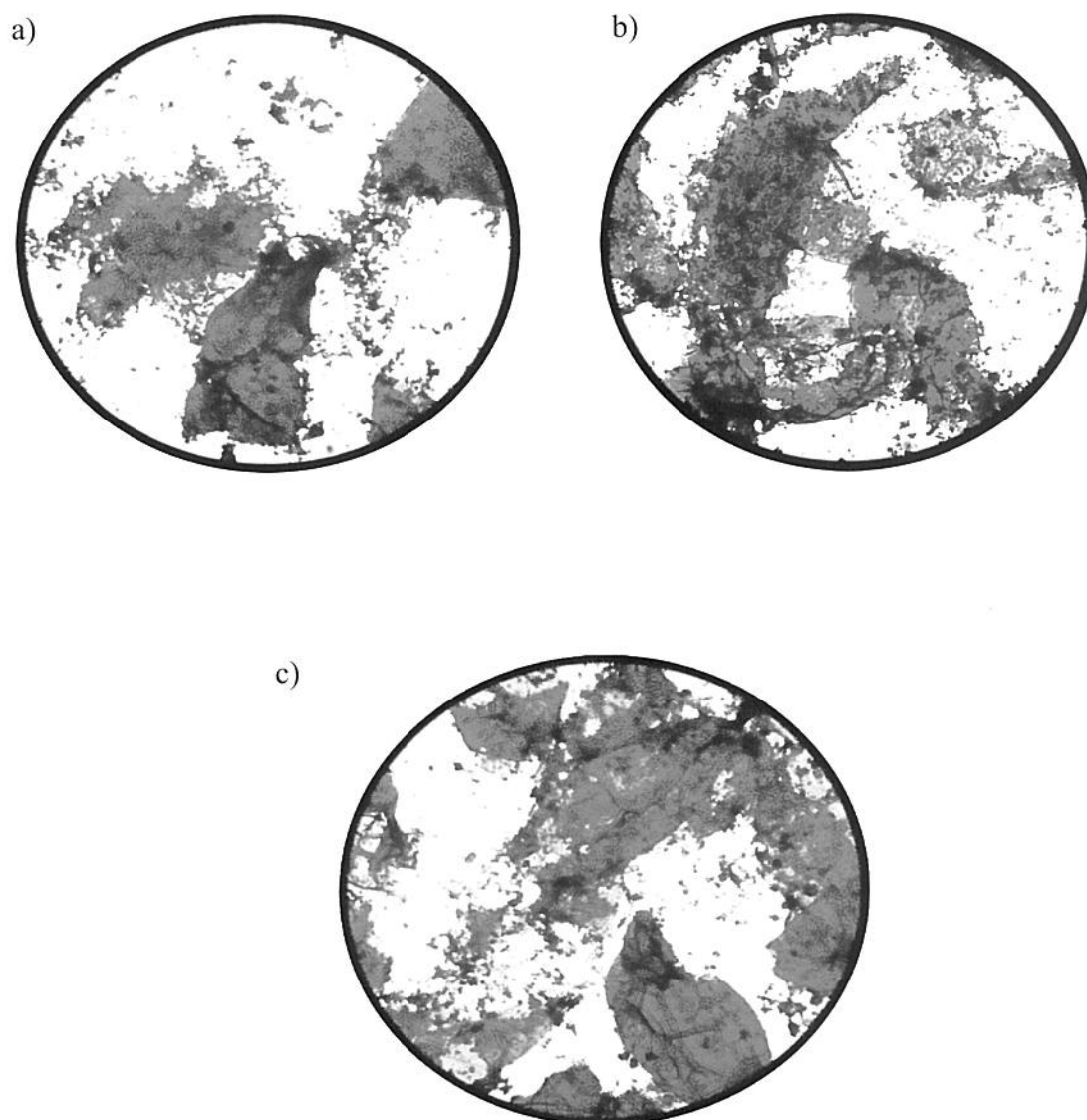


Figura 5.8 - Fotos da alimentação a 40°C/50min com aumento de 40x.

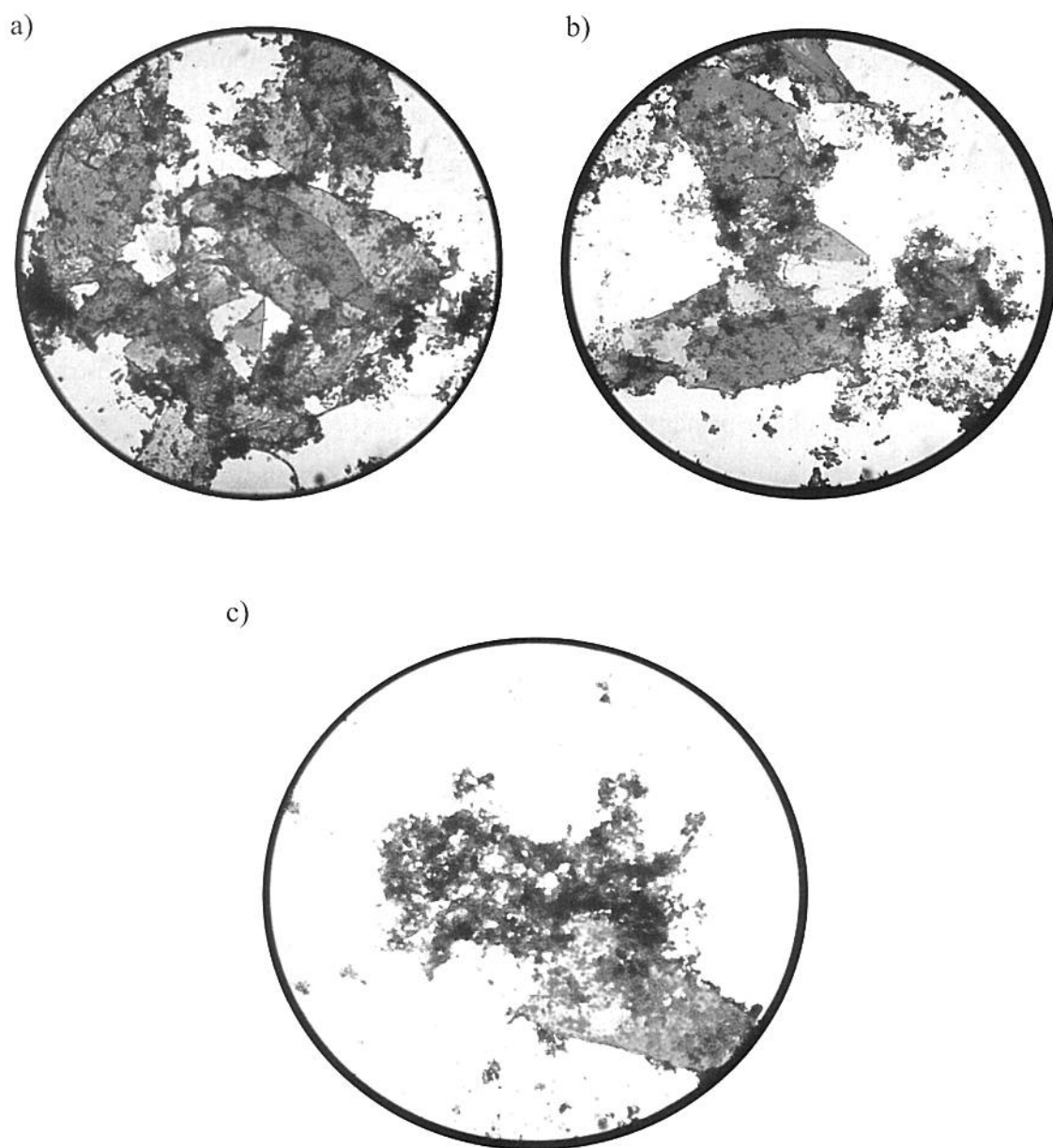


Figura 5.9 - Fotos da alimentação com tratamento enzimático (0,03% de celulase a 40°C/50min).

As fotos da Figura 5.6 foram tomadas com diferentes concentrações de corante azul de metileno para determinação do melhor contraste. A foto a foi tomada sem adição de corante, a foto b com adição de 0,0025% de corante e as fotos c e d com adição de 0,005% de azul de metileno. Observa-se que houve um aumento gradativo de contraste, sendo que as fotos c e d apresentaram melhor visualização. Todas as outras amostras foram preparadas com 0,005% de azul de metileno.

Através das fotos **a**, **b** e **c** da Figura 5.6, tomadas com um aumento de 40x, observa-se que a microestrutura da polpa de caju é composta por uma matriz de formato irregular, provavelmente tendo como principais constituintes as pectinas. Sabe-se que as pectinas, mesmo em baixas concentrações, em soluções aquosas e em presença de açúcares e ácidos (como ácido cítrico e málico) formam géis muito estáveis (Bobbio, 1992). Esta consistência gel é melhor observada no detalhe apresentado pela foto **d** da Figura 5.6, tomada com aumento de 60x. Através desta foto, é possível visualizar uma fibra coberta por uma camada geleificada de pectina. Esta configuração estrutural é também descrita por Aguilera & Stanley (1999), os quais afirmam que em tecidos vegetais, as microfibrilas de celulose são englobadas por uma matriz amorfa composta principalmente por substâncias pécicas. Provavelmente, a matriz pécica teve um efeito protetor sobre as fibras celulósicas, dificultando a hidrólise enzimática nos experimentos em que a alimentação foi submetida ao pré-tratamento enzimático.

A Figura 5.7 mostra fotos tomadas com aumento de 40x da alimentação a 25°C. Sabe-se que a alimentação foi submetida a liquidificação durante 5 min, como descrito pelo item 4.1 de Materiais e Métodos. As fotos **a** e **b** da Figura 5.7 evidenciam que a microestrutura da alimentação é similar àquela observada para a polpa sem liquidificação (Figura 5.6), ou seja, há a formação de uma matriz pécica compacta. Porém, foram verificadas algumas diferenças entre os sistemas com e sem liquidificação. A microscopia do sistema submetido à liquidificação (alimentação) mostrou a formação de espécies de tamanhos variados, que podem ser divididos em grandes, médios e pequenos. As fotos **a** e **b** da Figura 5.7, por exemplo, mostram a matriz pécica maior juntamente com grande quantidade de partículas de tamanhos menores. A formação deste sistema particulado é evidenciado pela foto **c** da Figura 5.7, onde nota-se uma região formada predominantemente por pequenas partículas, derivadas da partição da matriz pécica.

A Figura 5.8 mostra fotos da alimentação submetida ao tratamento térmico (40°C/50min), tomadas com aumento de 40x. Através destas microfotografias, é possível verificar a formação de regiões mais densas, representadas pelas zonas de coloração mais escura, e regiões de menor densidade, representadas pelas zonas de coloração mais clara.

De acordo com Reynold & Weeks (1945), as pectinas em soluções de pH menores do que 4,5 formam agregados moleculares compactos e estáveis, unidos principalmente por pontes de hidrogênio e ligações de van der Waals. A formação destes agregados é um dos fatores responsáveis pelas altas viscosidades das soluções pécticas. Os autores mencionam que aumentando-se a temperatura de soluções pécticas até 50°C, ocorre um enfraquecimento das forças de agregação e uma dissociação dos agregados pécticos, o que é acompanhado pela diminuição da viscosidade do sistema. Belitz & Grosch (1987) citam que a formação de géis em soluções pécticas são reações termorreversíveis.

Neste trabalho, as zonas de coloração mais clara mostradas pelas microfotografias da Figura 5.8 representam regiões de menor densidade e portanto, zonas mais fragilizadas. Provavelmente, as forças de agregação das mistelas pécticas foram rompidas nestas regiões, formando uma solução de menor viscosidade.

A Figura 5.9 mostra fotos da alimentação submetida ao tratamento enzimático com a enzima celulase 0,03%, que agiu no sistema durante 50min a temperatura ótima da atividade enzimática (40°C). Neste caso, também é possível observar regiões de maior e menor densidade, representadas respectivamente pelas zonas de coloração escura e clara. Nesta última, possivelmente também ocorreu fragilização das forças de agregação das mistelas de pectina.

De forma geral, não foram verificadas diferenças significativas entre a microestrutura da alimentação submetida ao tratamento térmico (40°C/50min) e a alimentação submetida ao tratamento enzimático (0,03% de celulase) na temperatura ótima da enzima celulase (40°C/50min). Ambas as estruturas apresentaram fragilização de parte da matriz péctica, provavelmente devido ao efeito da temperatura.

5.5 Modelos Matemáticos

Os dados experimentais das curvas de fluxo de permeado pelo tempo foram ajustadas aos modelos matemáticos de Kuo & Cheryan (1983) e Girard & Fukumoto (2000), utilizados respectivamente para explicar o comportamento do fluxo de permeado durante ultrafiltração de soro de queijo e ultrafiltração de suco de maçã despectinizado.

Foram calculados os valores dos parâmetros “b” para o modelo de Kuo & Cheryan (1983), de “A” para o modelo de Girard & Fukumoto (2000) e os respectivos coeficientes de determinação (R^2). Os cálculos foram realizados pelo método de ajuste não-linear (quasi-Newton) do programa computacional *Statistica 5.5*.

5.5.1 Experimentos preliminares

Os valores dos parâmetros “A” e “b” e os coeficientes de determinação (R^2) para o ajuste dos dados dos experimentos preliminares (N05PES ao M200PVDF) aos modelos matemáticos estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Valores dos parâmetros “A” e “b” dos modelos de Girard & Fukumoto (2000) e Kuo & Cheryan (1983) para os experimentos preliminares.

Experimento	MWCO (kDa)	Material da membrana	P _{TM} (bar)	Girard & Fukumoto (2000)		Kuo & Cheryan (1983)	
				A (min ⁻¹)	R ² (%)	b	R ² (%)
N05PES	0,5	PES	20,0	0,011	94,83	0,098	72,38
U10CEL	10	CEL	4,0	0,188	84,83	0,354	99,68
U10PES	10	PES	4,0	0,318	79,44	0,361	96,72
U30CEL	30	CEL	4,0	0,303	87,93	0,495	99,53
M150PES	150	PES	2,0	0,203	85,25	0,333	99,53
M200PVDF	200	PVDF	2,0	0,238	85,34	0,347	99,46

PES= Polietersulfona; CEL= Celulose; PVDF= Polivinildifluoreto

Observa-se que, com exceção de N05PES, que apresentou coeficiente de determinação de aproximadamente 95% em termos de ajuste ao modelo de Girard & Fukumoto (2000), os experimentos U10CEL a M200PVDF apresentaram R^2 baixos (de 79,44% a 85,34%), indicando que este modelo explica apenas porcentagens menores do que 90% da variação dos valores experimentais. Pode-se inferir portanto que o modelo de

Girard & Fukumoto (2000), de forma geral, não apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. Por outro lado, os valores dos coeficientes de determinação para o ajuste ao modelo de Kuo & Cheryan (1983) foram elevados, chegando a explicar até 99,68% da variação dos dados experimentais (U10CEL). A exceção foi o experimento N05PES, que apresentou um R^2 baixo (72,38%) para o modelo de Kuo & Cheryan (1983).

Apesar dos baixos coeficientes de determinação obtidos em termos de ajuste ao modelo de Girard & Fukumoto (2000), é possível fazer uma comparação entre os valores do parâmetro A dos experimentos N05PES ao M200PVDF. Sabe-se que o valor de A está associado à taxa de declínio de fluxo, ou seja, quanto mais acentuada a queda de fluxo nos primeiros minutos do experimento (estágio I da curva descrita por Marshall e Daufin (1995)) maiores valores de A devem ser esperados. Observa-se que os valores de A obtidos para os experimentos U10CEL a M200PVDF são da ordem de 20 vezes superiores (média de $0,250 \text{ h}^{-1}$) ao valor de A obtido no experimento N05PES ($0,011 \text{ h}^{-1}$). O menor valor da taxa de declínio de fluxo do experimento N05PES em relação aos outros experimentos pode também ser verificada comparando-se as Figuras 5.1 a 5.3, que mostram uma queda de fluxo bastante suave no experimento N05PES em relação aos experimentos U10CEL a M200PVDF.

O fluxo do experimento N05PES já apresentava baixos valores no início do processo, provavelmente devido à maior resistência à transferência de massa apresentada pela membrana de NF em relação às membranas de UF. A resistência à transferência de massa devido aos baixos diâmetros de poro é provavelmente o principal fator responsável pelos baixos fluxos obtidos no experimento N05PES.

Em relação ao modelo de Kuo & Cheryan (1987), apesar do baixo coeficiente de determinação R^2 (72,38%) obtido no ajuste dos dados experimentais do experimento N05PES, é possível fazer uma comparação dos valores do parâmetro “b” dos experimentos N05PES ao M200PVDF. O experimento N05PES apresentou o menor valor de “b” (0,098) em relação aos experimentos U10CEL a M200PVDF, que apresentaram um valor médio de “b” de 0,378. Portanto, o valor do parâmetro “b” obtido no experimento N05PES é de aproximadamente 4 vezes menor do que a média dos valores obtidos para os experimentos U10CEL ao M200PVDF. Estes resultados indicam que o fenômeno da incrustação foi mais intenso nos experimentos de UF e MF (U10CEL a M200PVDF).



Os menores valores de “*A*” e “*b*” obtidos no experimento N05PES em relação aos experimentos U10CEL a M200PVDF confirmam a afirmação de Baker (2004) de que a queda de fluxo e a incrustação nas membranas de microfiltração geralmente ocorrem mais rapidamente do que nas membranas de nanofiltração.

Observa-se que entre os experimentos U10CEL e U10PES (realizados nas mesmas condições operacionais e com membranas de mesma *MWCO*, porém de celulose e polietersulfona respectivamente) houve diferença nas taxas de declínio de fluxo. Obtiveram-se valores do parâmetro *A* de 0,188 min⁻¹ para o experimento U10CEL e 0,318 min⁻¹ para o U10PES. Este fato indica que a interação dos componentes da alimentação com diferentes materiais de membrana pode ter exercido influência na queda de fluxo.

5.5.2 Experimentos planejados

Os valores dos parâmetros “*A*” e “*b*” e os coeficientes de determinação (*R*²) para o ajuste dos dados dos experimentos planejados (1 ao 11) aos modelos matemáticos estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Valores dos parâmetros “*A*” e “*b*” dos modelos de Girard & Fukumoto (2000) e Kuo & Cheryan (1983) para os experimentos planejados com membrana de celulose de *MWCO* 30kDa.

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração enzimática (%)	<i>P</i> _{TM} (bar)	Girard & Fukumoto (2000)		Kuo & Cheryan (1983)	
				<i>A</i> (min ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)	<i>b</i>	<i>R</i> ² (%)
1	25,0	0,000	3,0	0,203	83,35	0,301	99,67
2	40,0	0,000	3,0	0,332	79,96	0,325	94,65
3	25,0	0,030	3,0	0,379	76,29	0,208	80,13
4	40,0	0,030	3,0	0,421	85,62	0,406	93,33
5	25,0	0,000	6,0	0,358	84,62	0,480	98,27
6	40,0	0,000	6,0	0,469	85,58	0,505	94,74
7	25,0	0,030	6,0	0,502	87,27	0,546	93,55
8	40,0	0,030	6,0	0,368	83,46	0,344	94,08
9	32,5	0,015	4,5	0,515	88,71	0,496	90,24
10	32,5	0,015	4,5	0,449	88,30	0,507	95,27
11	32,5	0,015	4,5	0,550	86,60	0,498	88,16

É possível observar que modelo de Girard & Fukumoto (2000) também não apresentou bons ajustes aos dados dos experimentos planejados com membrana de 30 kDa, com valores de R^2 variando de 76,29% (experimento 3) a 85,62% (experimento 4). Em contrapartida, os dados experimentais de forma geral, apresentaram bom ajuste ao modelo proposto por Kuo & Cheryan (1987), com valores de R^2 variando entre 90,24% (experimento 9) a 99,67% (experimento 1). As exceções são os experimentos 3 e 11, que apresentaram valores R^2 menores do que 90%.

Apesar dos baixos coeficientes de determinação obtidos para o modelo de Girard & Fukumoto (2000), é possível fazer uma breve comparação entre os valores de “A”. Nota-se que os experimentos 6 e 7, realizados a altas pressões (6,0 bar) mostraram as maiores taxas de declínio de fluxo, com os respectivos valores de 0,469 e 0,502 min^{-1} . De forma geral, quando há aumento da força motriz, traduzido neste trabalho como um incremento de pressão transmembrana, observa-se um declínio de fluxo mais acentuado. Isto não ocorre quando o fluxo inicial do experimento já é baixo. Os experimentos 6 e 7 apresentaram altos fluxos iniciais, com valores de 274,70 e 202,94 kg/h.m^2 , respectivamente (Anexo). Em contrapartida, o experimento 8, que também foi realizado a pressão transmembrana de 6,0 bar apresentou fluxo de permeado inicial mais baixo (135,14 kg/h.m^2) e portanto, a taxa de declínio de fluxo obtida também foi menor (0,368 min^{-1}).

Os altos fluxos iniciais obtidos nos experimentos 6 e 7, associados às altas pressões transmembrana utilizadas, provavelmente levaram a uma maior intensidade de incrustação. Esta tendência pode ser observada nos valores do parâmetro “b” obtidos. Os experimentos 6, 7 e 10 apresentaram os maiores índices de incrustação, 0,505, 0,546, e 0,507 respectivamente.

De forma geral, os valores de “b” tiveram um incremento com o aumento da temperatura, mantendo as condições de concentração enzimática e P_{TM} constantes. Dessa forma, comparando-se os experimentos 1 e 2; 3 e 4; 5 e 6, foram obtidos maiores índices de incrustação a temperaturas de 40°C. Por exemplo, o parâmetro “b” aumentou de 0,208 para 0,406 do experimento 3 (realizado a 25°C, 0,03% enzima e 3,0 bar) para o experimento 4 (realizado a 40°C, 0,03% enzima e 3,0 bar), representando um valor aproximadamente 2 vezes maior.

Kuo & Cheryan (1983) também observaram aumento do índice de incrustação com a temperatura, fato que poderia estar relacionado com a diminuição da solubilidade de sais de cálcio presentes no soro de queijo, a temperaturas mais elevadas. No entanto, os componentes responsáveis pela incrustação das membranas deste trabalho são provavelmente diferentes daqueles presentes no soro de queijo.

Constenla & Lozano (1997), por exemplo, citam que os principais componentes do suco de maçã que permanecem no retentado são restos de parede celular e pectinas. As análises microscópicas da alimentação a 40°C (Figura 5.8) indicam que houve uma fragilização do sistema suco de caju, associada à dissociação dos agregados pécticos. Provavelmente, esta dissociação da matriz péctica em agregados de tamanhos menores promoveu maior intensidade de incrustação nas membranas.

Esta tendência do aumento do índice de incrustação com o incremento de temperatura nas mesmas condições de concentração enzimática e P_{TM} não foi observada entre os experimentos 7 e 8. Nos experimentos 7 (realizado a 25°C, 0,03% enzima e 6,0 bar) e 8 (realizado a 40°C, 0,03% enzima e 6,0 bar), observa-se que houve diminuição do parâmetro “b” quando aumentou-se a temperatura. Isto poderia ser explicado pelo fato de o experimento 7 ter apresentado um valor de fluxo inicial muito elevado (202,94 kg/h.m² em 30 segundos) em relação ao fluxo inicial do experimento 8 (135,14 kg/h.m² em 30 segundos). Dessa forma, a incrustação da membrana do experimento 7 poderia ter ocorrido mais rapidamente quando comparada à incrustação da membrana do experimento 8.

5.5.3 Ajustes e análise de dispersão

De forma geral, pode-se inferir que o modelo de Girard & Fukumoto (2000) não apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, já que os valores de R^2 obtidos estão abaixo de 90% (exceção do experimento N05PES). Já o ajuste ao modelo de Kuo & Cheryan (1987) apresentou altos valores de R^2 (acima de 90%), com exceção do experimento preliminar N05PES e dos experimentos 3 e 11 do planejamento experimental.

Além da análise dos valores de R^2 obtidos, uma outra forma de verificar a concordância dos dados experimentais com os valores preditos pelos modelos matemáticos é através da análise de dispersão, ou seja, através dos gráficos dos valores residuais em função dos valores preditos. Uma dispersão positiva ou negativa em torno de zero para os diversos valores de fluxo de permeado é um indicativo de um bom ajuste (Bruns, 2003). A Figura 5.10 mostra os ajustes dos dados do experimento U30CEL aos modelos de Kuo & Cheryan (1987) e Girard & Fukumoto (2000) e os respectivos gráficos dos resíduos em função dos valores preditos. Os ajustes e resíduos dos outros experimentos são mostrados em anexo.

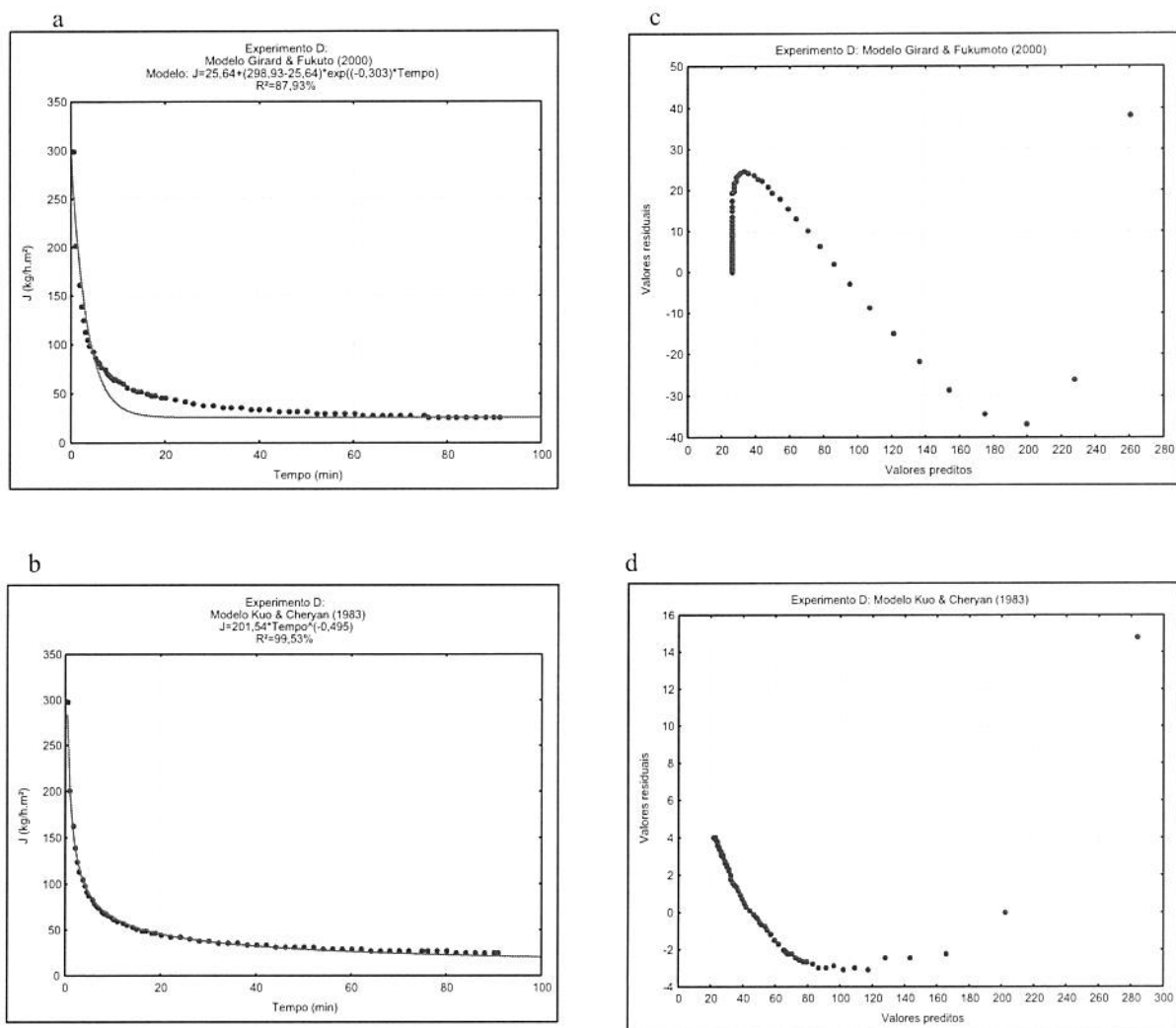


Figura 5.10. Experimento U30CEL - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); b) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: c) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Através dos gráficos **a** e **b** da Figura 5.10, observa-se que o modelo de Kuo & Cheryan (1987) explica melhor a variação dos valores de fluxo. Esta tendência havia sido abordada através da análise dos valores de R^2 . O gráfico **a** mostra que o modelo de Girard & Fukumoto (2000) não é preditivo em toda a faixa de processo, especialmente no segundo estágio da curva de permeação onde os valores calculados apresentam uma queda acentuada, não acompanhando os valores experimentais.

Apesar de o modelo de Girard & Fukumoto (2000) ter sido desenvolvido para processos de filtração de suco de fruta, vale ressaltar que a matéria-prima original (suco de maçã), estudada pelos autores, foi submetida a um pré-tratamento com enzimas pectinolíticas para reduzir a viscosidade da alimentação e o processo foi efetuado a um fator de concentração (FC) constante. Neste trabalho, foi observado que o tratamento enzimático da alimentação com enzima celulase teve pouco efeito na hidrólise de fibras celulósicas. Além disso, o FC variou até atingir o valor 2.

Nos gráficos de resíduos apresentados, verifica-se, para ambos os modelos, a tendência à formação de padrões geométricos. Para o modelo de Kuo & Cheryan (1987), os resíduos têm um padrão que se assemelha a uma parábola, com algumas exceções, como os resíduos dos experimentos preliminares N05PES e U10CEL e o resíduo do experimento 1, mostrados em anexo. Em relação ao modelo de Girard & Fukumoto (2000), os resíduos mostram uma configuração cúbica.

6 Conclusões

A micro, ultra e nanofiltração da polpa de caju diluída resultaram em produtos bastante clarificados, de coloração levemente amarelada, adstringência reduzida e sabor e aroma característicos do caju.

A membrana de nanofiltração (experimento N05PES) apresentou os maiores coeficientes de retenção: 85 % de acidez, 85% de sólidos solúveis, 91% de sólidos totais, 82% de cinzas, 68% de proteínas. Todos os experimentos apresentaram alta retenção de taninos, com valores entre 71% (experimento M150PES) e 97% (experimento N05PES). Os experimentos U30CEL e M150PES apresentaram retenção de ácido ascórbico de 76% e 81% respectivamente.

O experimento N05PES, realizado a P_{TM} de 20,0 bar, apresentou fluxo de permeado baixo (3,3 kg/h.m²) em relação aos experimentos de ultrafiltração (U10CEL, U10PES e U30CEL, realizados a P_{TM} de 4,0 bar) e microfiltração (M150PES e M200PVDF). Os valores de fluxo de permeado a FC2 dos experimentos de micro e ultrafiltração variaram entre 12,5 e 25,6 kg/h.m².

Dentre as membranas estudadas, a membrana celulósica, de *MWCO* 30 kDa (experimento U30CEL) foi a que apresentou o melhor fluxo de permeado a FC2 (25,6 kg/h.m²). Este dado é menor do que alguns valores citados na literatura (Campos *et al.* (2002) obtiveram fluxo de 70L/h.m² através de microfiltração de suco de caju a FC3). Porém, alguns fatores provavelmente contribuíram para os baixos valores de fluxo obtidos. Dentre eles estão a agitação magnética, que simulou o fluxo tangencial, e colocação do suporte perfurado do agitador sobre a membrana, que dificultou o arraste de partículas.

De acordo com os resultados do planejamento experimental completo, o fluxo de permeado do suco de caju foi influenciado principalmente pela temperatura. Maiores temperaturas (40°C) levaram a fluxos mais elevados.

Os experimentos 2 (40°C, sem tratamento enzimático P_{TM} 3,0 bar) e 6 (40°C, sem tratamento enzimático, P_{TM} 6,0 bar) apresentaram os maiores valores de fluxo: 25,62 e 24,02, respectivamente.

O pré-tratamento enzimático teve influência menor no fluxo de permeado, porém negativa. Maiores concentrações enzimáticas resultaram em menores fluxos.

A pressão transmembrana, que variou entre 3,0 e 6,0 bar não apresentou efeito estatisticamente significativo no fluxo de permeado para a membrana celulósica de ultrafiltração de *MWCO* 30kDa.

Através da microscopia ótica, observou-se que a polpa de caju é formada por aglomerado pécticos que envolvem fibras celulósicas. Este sistema foi levemente modificado na polpa diluída e liquidificada (alimentação), já que os aglomerados pécticos mantiveram sua configuração original, porém surgiram de alguns particulados de tamanhos menores.

O fato de as fibras celulósicas encontrarem-se envoltas por uma camada péctica provavelmente dificultou a ação da enzimática de hidrólise de partículas de celulose, ou seja, os aglomerados de pectina promoveram um efeito protetor a estas fibras.

A microscopia ótica revelou também que o efeito da elevação da temperatura da alimentação de 25° para 40°C promove fragilização da matriz péctica, dissociando-a em agregados de tamanhos menores. Provavelmente, esta dissociação ocasionou maior intensidade de incrustação nas membranas. Isto foi verificado através da análise do índice de incrustação (parâmetro “b” do modelo de Kuo & Cheryan, 1987). Os experimentos realizados a 40°C apresentaram índice de incrustação superiores àqueles realizados a 25°C.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos revelou que o modelo de Kuo & Cheryan (1987) apresentou melhores coeficientes de determinação (chegando a valores de até 99,68%) em relação ao modelo de Girad & Fukumoto (2000). Porém, através da análise dos resíduos de ambos os modelos, foi identificada baixa dispersibilidade dos dados.

7 Sugestões

Realizar análise reológica dos produtos obtidos (alimentação, permeado e retentado).

Modificar o desenho do módulo, como por exemplo, acoplar um eixo giratório para o agitador magnético, de modo que não seja necessária a presença do suporte perfurado.

Comparar os valores de fluxos obtidos nos experimentos com valores de fluxos em uma escala piloto.

Utilizar outros tipos de enzimas, como as pectinolíticas, ou uma combinação de pectinases e celulasas, no pré-tratamento da polpa de caju e verificar os fluxos obtidos.

Desenvolver novos modelos que melhor expliquem o comportamento da curva de fluxo de permeado.

8 Referências bibliográficas

- 1) AGUILERA, J.M; STANLEY, D.W. *Microstructural Principals of Food Processing and Engineering*. 2 ed., Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland, 1999.
- 2) ALMEIDA, J.R.; VALSECCHI, O. **Guia de Composição de Frutas**. Instituto Zimotécnico. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Piracicaba, 250p., 1966.
- 3) AZOUBEL, P.M. **Influência de pré-tratamentos na obtenção de produtos secos do caju (*Anacardium occidentale* L.)**. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.
- 4) BAKER, R.W. **Membrane Technology and Applications**, 2ed. John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- 5) BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**, 2ed. Unicamp, Campinas, 2003.
- 6) CAMPOS, D. C. P.^a; SANTOS, A. S.; WOLKOFF, D. B.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C.; COURI, S. Cashew apple juice stabilization by microfiltration. **Desalination**, v. 148, p. 61-65, 2002.
- 7) CAMPOS, D. C. P.^b, SANTOS, A. S., WOLKOFF, D. B., MATTA, V. M., CABRAL, L. M. C., MODESTA, R. C. D. Clarificación de jugo de anacardo (*Anacardium occidentale* L.) utilizando tratamiento enzimático y microfiltración. **Alimentaria**, v. 334, p. 121-124, 2002.
- 8) CARDOSO, M.H.; JACKIX, M.N.H.; MENEZES, H.C.; GONÇALVES, E.B.; MARQUES, S.V.B. Efeito da Associação de pectinase, invertase e glicose isomerase na qualidade de suco de banana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18, n.3, 1998.
- 9) CARNEIRO, L., SÁ, I. S., GOMES, F. S., MATTA, V. M., CABRAL, L. M. C. Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. **Desalination**, v. 148, p. 93-98, 2002.
- 10) CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998.

- 11) CONSTENLA, D.T.; LOZANO, J.E. Hollow fibre ultrafiltration of apple juice: macroscopic approach. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 30, p. 373-378, 1997.
- 12) DZIEZAK, J. D. Membrane separation technology offers processors unlimited potential. **Food Technology**, v. 44, n. 9, p. 108-113, 1990.
- 13) GAONKAR, A.G.; McPHERSON, A. Ingredient Interactions. Effects on Food Quality., 2. ed., FL, EUA, 2006.
- 14) GARCÍA, N.H.P.; LIMA, A.C.; LIMA, J.R. – **Obtenção e caracterização dos principais produtos do caju** – B. CEPPA, Curitiba, v.22, n.1, 2004.
- 15) GEKAS, V.; BARALLA, G.; FLORES, V. Applications of membrane technology en the food industry. **Food Sci. Tech. Int.**, v.4, p.311-328, 1998.
- 16) GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 40, n. 2, p. 91-157, 2000.
- 17) GUIMARÃES, L.R.; PECHNIK, R. Contribuição ao estudo do valor alimentício da castanha de caju (*Anacardium occidentale* L.) **Arquivos Brasileiros de Nutrição**, p.31-43, 1969.
- 18) JIAO, B.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 303-324, 2004.
- 19) KOSEOGLU, S.S.; LAWHON, J.T.; LUSAS, E.W. Use of membranes in citrus juice processing. **Food Technology**, 44(12), p.90-97, 1990.
- 20) KUO, K.P.; CHERYAN, M. Ultrafiltration of acid whey in a spiral-wound unit: effect of operating parameters on membrane fouling. *Journal of Food Science*, v.48, p. 1113-1118, 1983.
- 21) LIMA, V.P.M.S. - **A cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil**. Banco do Nordeste do Brasil. Fortaleza, 1988.
- 22) MATTA, V. M., CABRAL, L. M. C., MORETTI, R. M. Clarification of acerola juice by enzymatic treatment and microfiltration. **Alimentaria**, v. 309, p. 127-130, 2000.

- 23) MATTA, V. M.; MORETTI, R. H.; CABRAL, L. M. C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 477-482, 2004.
- 24) MEDINA, J.C.; BLEINROTH, E.W.; BERNHARD, L.W.; HASHIZUME, T.; RENESTO, O.V.; VIEIRA, L.F. **Caju – da cultura ao processamento e comercialização**. Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL - Campinas, 1978.
- 25) MENEZES, J.B. **Armazenamento refrigerado de pedúnculos de caju (*Anacardium occidentale* L.) sob atmosfera ambiental e modificada**. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Lavras. Lavras, 1992.
- 26) MENEZES, J.B.; ALVES, R.E. **Fisiologia e tecnologia pós-colheita do pedúnculo de caju**. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 1995.
- 27) MOURA FÉ, J.A.; HOLANDA, L.F.F; MARTINS, C.B.; MAIA, G.A. Características químicas do hipocampo do caju (*Anacardium occidentale* L.). **Ciê. Agron.**, 2(2), p.103-108, 1972.
- 28) OSADA, Y.; NKAGAWA, T. **Membrane Science and Technology**, Marcel Dekker Inc., Japan, 1992.
- 29) PIMENTEL, C.R.M. **Alguns Aspectos Econômicos da Cultura do Cajueiro no Piauí**, Embrapa Cnpca, Fortaleza, 1992.
- 30) PINHEIRO, R.V.R.; MARTELETO, L.O.; SOUZA, A.C.G. de; CASALI, W.D.; CONDÉ, A.R. Produtividade e qualidade dos frutos de dez variedades de goiaba, em Visconde do Rio Branco, Minas Gerais, visando ao consumo ao natural e à industrialização. **Revista Ceres**, Viçosa, v.31, p.360-387, 1984.
- 31) PORTER, M.C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- 32) RAI, P.; MAJUMDAR G.C.; DASGUPTA, S.; DE, S. Modeling of permeate flux of synthetic fruit juice and mosambi juice in stirred continuous ultrafiltration. **Food Science and Technology**, v.40, Issue 10, p.1765-1773 2007.

- 33) REYNOLD, C.M.; WEEKS, M. The Thermal Degradation of Pectin. **Journal of the American Chemical Society**, v.67, p. 2244-2247, 1945.
- 34) RODRIGUES, R. B. **Aplicação dos processos de separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu camu (*Myrciaria dubia*)**. 2002. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2002.
- 35) SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; MELO FILHO, A. B. Polpa de fruta congelada: efeito do processamento sobre o conteúdo de fibra alimentar. **Revista de Nutrição**. Campinas, v. 12, n. 3, p. 303-308, 1999.
- 36) SCOTT, K. Handbook of Industrial Membranes. **Introduction to Membranes Separations**. Elsevier, 1995. cap.1, p.3-175.
- 37) SIEBERT, K.J. Effects of protein-polyphenol interactions on beverage haze, stabilization, and analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n.2, p. 353-362, 1999.
- 38) SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G.; WAITE, A.D. **Nanofiltration – Principals and Applications**, Australia, Elsevier Ltd., 2005.
- 39) ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer** v.47, p. 2217-2262, 2006.
- 40) VAILLANT, F.; CISSE, M.; CHAVERRI, M.; PEREZ, A.; DORNIER, M; VIQUEZ, F.; DHUIQUE-MAYER, C. Calrification and concentration of melon juice using membrane processes. **Innovative Food Science and Emerging Technologies** 6, p.213-220, 2005.
- 41) VERA, E.; RUALES, J.; DORNIER, M.; SANDEAUX, J.; PERSIN, F., PORCELLY, G.; VAILLANTE, F.; REYNES, M. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p.361-367, 2003.
- 42) ZYLLA, R.; SÓJKA-LEDACOWICZ, J.; STELMACH, E.; LEDACOWICZ, S. Coupling of membrane filtration with biological methods for textile wastewater treatment. **Desalination**, v. 198, p. 316-325, 2006.

9 Anexos

Tabela 9.1 - Dados do Experimento N05PES

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	diâmetro (cm)	área (m ²)	MMC (kDa)	material
0,399	0,200	0,199	20,0	25	9,1	0,00650	0,5	polietersulfona

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00049	9,05	0,00049	9,05	1,00
1,0	0,00088	8,12	0,00039	7,20	1,00
1,5	0,00131	8,06	0,00043	7,94	1,00
2,0	0,00177	8,17	0,00046	8,49	1,00
2,5	0,00221	8,16	0,00044	8,12	1,01
3,0	0,00265	8,15	0,00044	8,12	1,01
3,5	0,00303	7,99	0,00038	7,01	1,01
4,0	0,00347	8,01	0,00044	8,12	1,01
4,5	0,00391	8,02	0,00044	8,12	1,01
5,0	0,00434	8,01	0,00043	7,94	1,01
5,5	0,00480	8,06	0,00046	8,49	1,01
6,0	0,00525	8,08	0,00045	8,31	1,01
6,5	0,00563	7,99	0,00038	7,01	1,01
7,0	0,00608	8,02	0,00045	8,31	1,02
7,5	0,00653	8,04	0,00045	8,31	1,02
8,0	0,00698	8,05	0,00045	8,31	1,02
8,5	0,00743	8,07	0,00045	8,31	1,02
9,0	0,00780	8,00	0,00037	6,83	1,02
9,5	0,00826	8,03	0,00046	8,49	1,02
10,0	0,00869	8,02	0,00043	7,94	1,02
11,0	0,00953	8,00	0,00084	7,75	1,02
12,0	0,01044	8,03	0,00091	8,40	1,03
13,0	0,01134	8,05	0,00090	8,31	1,03
14,0	0,01218	8,03	0,00084	7,75	1,03
15,0	0,01306	8,04	0,00088	8,12	1,03
16,0	0,01389	8,01	0,00083	7,66	1,04
17,0	0,01479	8,03	0,00090	8,31	1,04
18,0	0,01544	7,92	0,00065	6,00	1,04
19,0	0,01629	7,91	0,00085	7,85	1,04
20,0	0,01711	7,90	0,00082	7,57	1,04
22,0	0,01805	7,57	0,00094	4,34	1,05
24,0	0,01915	7,36	0,00110	5,08	1,05
26,0	0,02014	7,15	0,00099	4,57	1,05
28,0	0,02175	7,17	0,00161	7,43	1,06
30,0	0,02225	6,85	0,00050	2,31	1,06
35,0	0,02539	6,70	0,00314	5,80	1,07
40,0	0,02780	6,41	0,00241	4,45	1,07
45,0	0,03060	6,28	0,00280	5,17	1,08
50,0	0,03281	6,06	0,00221	4,08	1,09

tempo (min)	m _P (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
56,0	0,03607	5,95	0,00326	5,01	1,10
61,0	0,03782	5,72	0,00175	3,23	1,10
65,0	0,04031	5,72	0,00249	5,75	1,11
71,0	0,04315	5,61	0,00284	4,37	1,12
75,0	0,04444	5,47	0,00129	2,98	1,13
80,0	0,04664	5,38	0,00220	4,06	1,13
85,0	0,04959	5,38	0,00295	5,45	1,14
91,0	0,05192	5,27	0,00233	3,58	1,15
96,0	0,05464	5,25	0,00272	5,02	1,16
100,0	0,05570	5,14	0,00106	2,45	1,16
106,0	0,05827	5,07	0,00257	3,95	1,17
110,0	0,06071	5,09	0,00244	5,63	1,18
116,0	0,06285	5,00	0,00214	3,29	1,19
120,0	0,06481	4,98	0,00196	4,52	1,19
126,0	0,06748	4,94	0,00267	4,11	1,20
130,0	0,06880	4,88	0,00132	3,05	1,21
135,0	0,07043	4,82	0,00163	3,01	1,21
140,0	0,07325	4,83	0,00282	5,21	1,22
145,0	0,07508	4,78	0,00183	3,38	1,23
150,0	0,07675	4,72	0,00167	3,08	1,24
155,0	0,07894	4,70	0,00219	4,04	1,25
160,0	0,08122	4,69	0,00228	4,21	1,25
170,0	0,08504	4,62	0,00382	3,53	1,27
180,0	0,08857	4,54	0,00353	3,26	1,28
190,0	0,09234	4,49	0,00377	3,48	1,30
200,0	0,09591	4,43	0,00357	3,30	1,32
210,0	0,09941	4,37	0,00350	3,23	1,33
220,0	0,10285	4,31	0,00344	3,18	1,35
231,0	0,10652	4,26	0,00367	3,08	1,36
240,0	0,10997	4,23	0,00345	3,54	1,38
250,0	0,11341	4,19	0,00344	3,18	1,40
260,0	0,11708	4,16	0,00367	3,39	1,41
270,0	0,12053	4,12	0,00345	3,18	1,43
280,0	0,12375	4,08	0,00322	2,97	1,45
290,0	0,12703	4,04	0,00328	3,03	1,47
320,0	0,13706	3,95	0,01003	3,09	1,52
340,0	0,14326	3,89	0,00620	2,86	1,56
354,0	0,14732	3,84	0,00406	2,68	1,58
360,0	0,14928	3,83	0,00196	3,02	1,60
370,0	0,15213	3,80	0,00285	2,63	1,61
380,0	0,15501	3,77	0,00288	2,66	1,63
390,0	0,15796	3,74	0,00295	2,72	1,65
400,0	0,16090	3,71	0,00294	2,71	1,67
410,0	0,16359	3,68	0,00269	2,48	1,69
420,0	0,16614	3,65	0,00255	2,35	1,71
430,0	0,16901	3,63	0,00287	2,65	1,73
440,0	0,17170	3,60	0,00269	2,48	1,75

tempo (min)	m _P (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
450,0	0,17425	3,57	0,00255	2,35	1,77
460,0	0,17710	3,55	0,00285	2,63	1,79
470,0	0,17976	3,53	0,00266	2,46	1,82
480,0	0,18224	3,50	0,00248	2,29	1,84
490,0	0,18476	3,48	0,00252	2,33	1,86
500,0	0,18719	3,46	0,00243	2,24	1,88
510,0	0,18959	3,43	0,00240	2,22	1,90
520,0	0,19220	3,41	0,00261	2,41	1,93
530,0	0,19441	3,39	0,00221	2,04	1,95
540,0	0,19686	3,36	0,00245	2,26	1,97
550,0	0,19887	3,34	0,00201	1,86	1,99
553,0	0,20007	3,34	0,00120	3,69	2,00

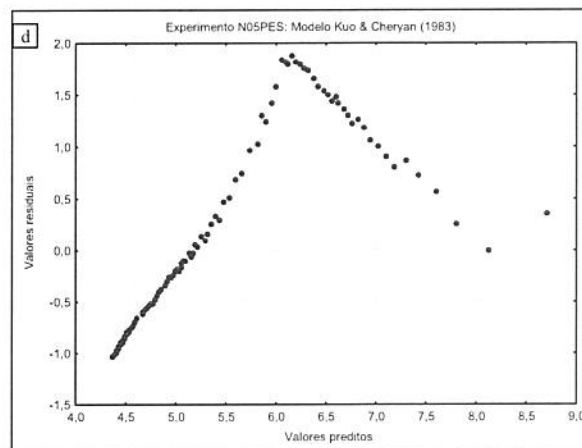
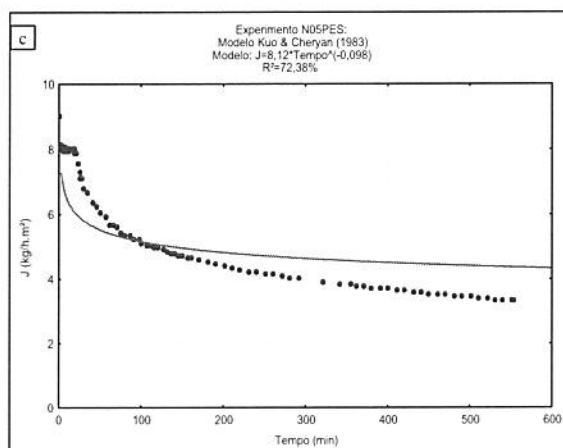
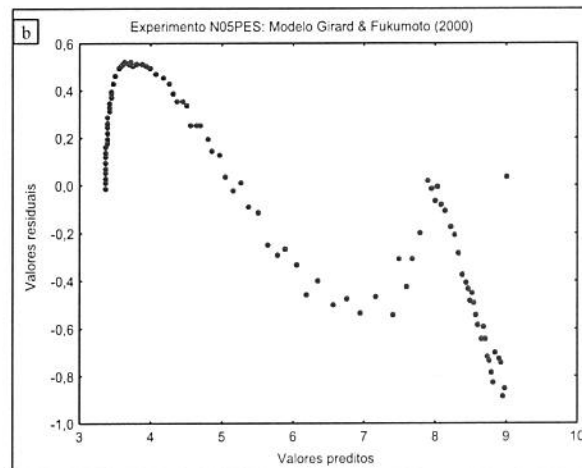
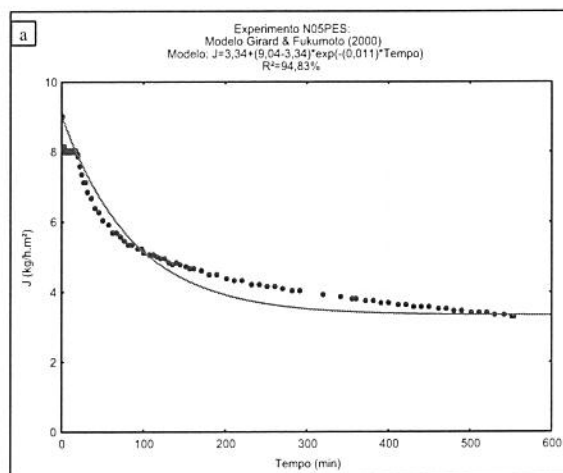


Figura 9.1. Experimento N05PES - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.2 - Dados do Experimento U10CEL

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	diâmetro (cm)	área (m ²)	MMC (kDa)	material
0,400	0,200	0,199	4,0	25	8,1	0,00515	10	celulose

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00539	125,58	0,00539	125,58	1,01
1,0	0,00816	95,06	0,00277	64,54	1,02
1,5	0,01082	84,03	0,00266	61,98	1,03
2,0	0,01296	75,49	0,00214	49,86	1,03
2,5	0,01509	70,32	0,00213	49,63	1,04
3,0	0,01721	66,83	0,00212	49,39	1,04
3,5	0,01902	63,31	0,00181	42,17	1,05
4,0	0,02077	60,49	0,00175	40,77	1,05
4,5	0,02252	58,30	0,00175	40,77	1,06
5,0	0,02417	56,31	0,00165	38,44	1,06
6,0	0,02746	53,32	0,00329	38,33	1,07
7,0	0,02999	49,91	0,00253	29,47	1,08
8,0	0,03260	47,47	0,00261	30,41	1,09
10,0	0,03739	43,56	0,00479	27,90	1,10
12,0	0,04173	40,51	0,00434	25,28	1,12
14,0	0,04589	38,19	0,00416	24,23	1,13
16,0	0,04948	36,03	0,00359	20,91	1,14
18,0	0,05303	34,32	0,00355	20,68	1,15
20,0	0,05647	32,89	0,00344	20,04	1,16
22,0	0,05973	31,63	0,00326	18,99	1,18
24,0	0,06298	30,57	0,00325	18,93	1,19
26,0	0,06609	29,61	0,00311	18,12	1,20
28,0	0,06912	28,76	0,00303	17,65	1,21
30,0	0,07222	28,04	0,00310	18,06	1,22
32,0	0,07493	27,28	0,00271	15,79	1,23
34,0	0,07772	26,63	0,00279	16,25	1,24
36,0	0,08049	26,05	0,00277	16,13	1,25
38,0	0,08344	25,58	0,00295	17,18	1,26
40,0	0,08590	25,02	0,00246	14,33	1,27
45,0	0,09253	23,95	0,00663	15,45	1,30
50,0	0,09866	22,99	0,00613	14,28	1,33
55,0	0,10468	22,17	0,00602	14,03	1,35
60,0	0,11054	21,46	0,00586	13,65	1,38
65,0	0,11619	20,82	0,00565	13,16	1,41
70,0	0,12225	20,35	0,00606	14,12	1,44
80,0	0,13230	19,27	0,01005	11,71	1,49
85,0	0,13750	18,84	0,00520	12,12	1,52
90,0	0,14340	18,56	0,00590	13,75	1,56
95,0	0,14878	18,24	0,00538	12,53	1,59

tempo (min)	m _P (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
100,0	0,15403	17,94	0,00525	12,23	1,63
105,0	0,15842	17,58	0,00439	10,23	1,66
110,0	0,16309	17,27	0,00467	10,88	1,69
115,0	0,16702	16,92	0,00393	9,16	1,72
120,0	0,17178	16,68	0,00476	11,09	1,75
125,0	0,17643	16,44	0,00465	10,83	1,79
130,0	0,18036	16,16	0,00393	9,16	1,82
135,0	0,18490	15,96	0,00454	10,58	1,86
140,0	0,18933	15,75	0,00443	10,32	1,90
146,0	0,19460	15,53	0,00527	10,23	1,95
150,0	0,19799	15,38	0,00339	9,87	1,98
152,0	0,19940	15,28	0,00141	8,21	1,99
153,0	0,20016	15,24	0,00076	8,85	2,00

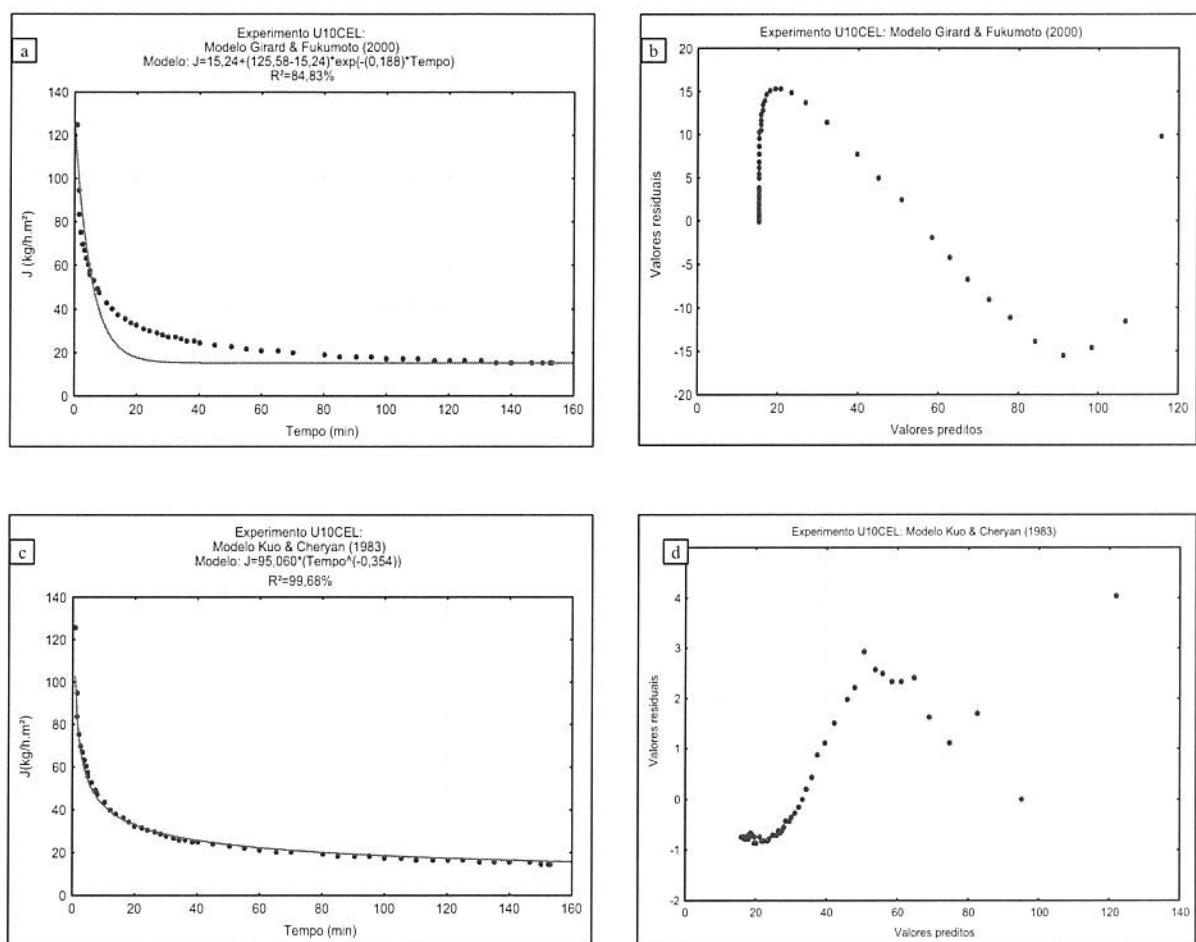


Figura 9.2. Experimento U10CEL - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.3 - Dados do Experimento U10PES

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	diâmetro (cm)	área (m ²)	MMC (kDa)	material
0,400	0,200	0,199	4,0	25	8,1	0,00515	10	polietersulfona

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00459	106,94	0,00459	106,94	1,01
1	0,00607	70,71	0,00148	34,48	1,02
1,5	0,00730	56,69	0,00123	28,66	1,02
2	0,00859	50,04	0,00129	30,06	1,02
2,5	0,00983	45,81	0,00124	28,89	1,03
3	0,01098	42,64	0,00115	26,79	1,03
3,5	0,01212	40,34	0,00114	26,56	1,03
4	0,01337	38,94	0,00125	29,12	1,03
4,5	0,01460	37,80	0,00123	28,66	1,04
5	0,01557	36,28	0,00097	22,60	1,04
6	0,01751	34,00	0,00194	22,60	1,05
7	0,01965	32,70	0,00214	24,93	1,05
8	0,02160	31,45	0,00195	22,72	1,06
9	0,02355	30,48	0,00195	22,72	1,06
10	0,02533	29,51	0,00178	20,74	1,07
12	0,02888	28,04	0,00355	20,68	1,08
14	0,03220	26,79	0,00332	19,34	1,09
16	0,03536	25,75	0,00316	18,41	1,10
18	0,03840	24,85	0,00304	17,71	1,11
20	0,04129	24,05	0,00289	16,83	1,12
22	0,04418	23,39	0,00289	16,83	1,12
24	0,04687	22,75	0,00269	15,67	1,13
26	0,05086	22,79	0,00399	23,24	1,15
28	0,05212	21,68	0,00126	7,34	1,15
30	0,05467	21,23	0,00255	14,85	1,16
32	0,05720	20,82	0,00253	14,74	1,17
34	0,05975	20,47	0,00255	14,85	1,18
36	0,06221	20,13	0,00246	14,33	1,18
38	0,06468	19,83	0,00247	14,39	1,19
40	0,06714	19,55	0,00246	14,33	1,20
45	0,07300	18,90	0,00586	13,65	1,22
50	0,07872	18,34	0,00572	13,33	1,24
55	0,08433	17,86	0,00561	13,07	1,27
60	0,08980	17,44	0,00547	12,74	1,29
65	0,09509	17,04	0,00529	12,33	1,31
70	0,10033	16,70	0,00524	12,21	1,33
75	0,10548	16,38	0,00515	12,00	1,36
80	0,11054	16,10	0,00506	11,79	1,38
85	0,11556	15,84	0,00502	11,70	1,41

tempo (min)	m _p (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
90	0,12123	15,69	0,00567	13,21	1,43
95	0,12509	15,34	0,00386	8,99	1,45
100	0,12834	14,95	0,00325	7,57	1,47
105	0,13222	14,67	0,00388	9,04	1,49
110	0,13677	14,48	0,00455	10,60	1,52
115	0,14088	14,27	0,00411	9,58	1,54
120	0,14512	14,09	0,00424	9,88	1,57
125	0,14934	13,92	0,00422	9,83	1,60
130	0,15391	13,79	0,00457	10,65	1,62
135	0,15809	13,64	0,00418	9,74	1,65
140	0,16225	13,50	0,00416	9,69	1,68
145	0,16671	13,39	0,00446	10,39	1,71
150	0,17115	13,29	0,00444	10,34	1,75
155	0,17481	13,14	0,00366	8,53	1,78
160	0,17890	13,03	0,00409	9,53	1,81
165	0,18305	12,92	0,00415	9,67	1,84
170	0,18666	12,79	0,00361	8,41	1,87
175	0,19061	12,69	0,00395	9,20	1,91
180	0,19453	12,59	0,00392	9,13	1,95
185	0,19860	12,51	0,00407	9,48	1,98
185,5	0,19902	12,50	0,00042	9,79	1,99
186	0,19944	12,49	0,00042	9,79	1,99
186,5	0,19986	12,48	0,00042	9,79	2,00
187	0,20027	12,48	0,00041	9,55	2,00

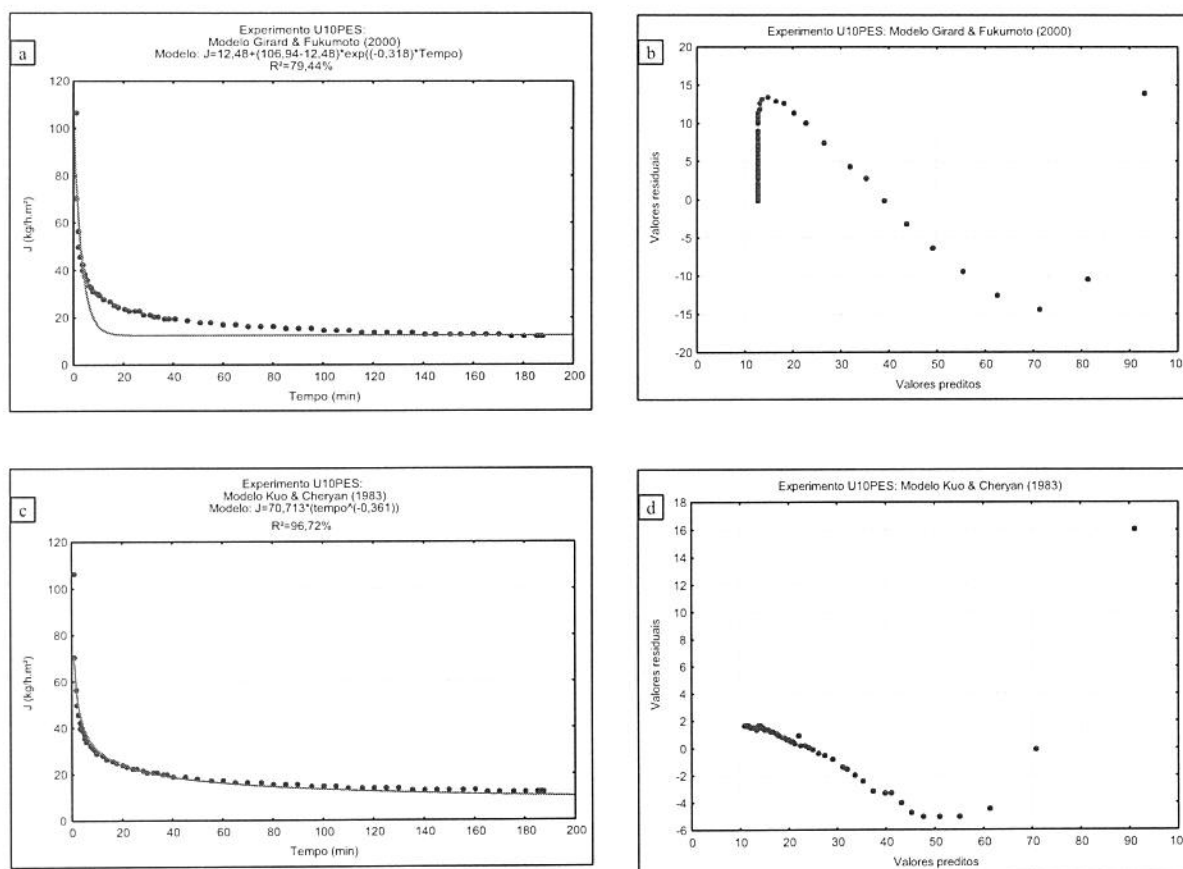


Figura 9.3. Experimento U10PES - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.4 - Dados do Experimento U30CEL

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	diâmetro (cm)	área (m ²)	MMC (kDa)	material
0,400	0,200	0,199	4,0	25	8,1	0,00515	30	celulose

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,01283	298,93	0,01283	298,93	1,03
1,0	0,01730	201,54	0,00447	104,15	1,05
1,5	0,02095	162,71	0,00365	85,04	1,06
2,0	0,02413	140,55	0,00318	74,09	1,06
2,5	0,02695	125,58	0,00282	65,70	1,07
3,0	0,02935	113,97	0,00240	55,92	1,08
3,5	0,03169	105,48	0,00234	54,52	1,09
4,0	0,03380	98,44	0,00211	49,16	1,09
4,5	0,03587	92,86	0,00207	48,23	1,10
5,0	0,03774	87,93	0,00187	43,57	1,10
5,5	0,03953	83,73	0,00179	41,71	1,11
6,0	0,04132	80,23	0,00179	41,71	1,12
6,5	0,04302	77,10	0,00170	39,61	1,12
7,0	0,04463	74,27	0,00161	37,51	1,13
7,5	0,04622	71,79	0,00159	37,05	1,13
8,0	0,04774	69,52	0,00152	35,41	1,14
8,5	0,04934	67,62	0,00160	37,28	1,14
9,0	0,05077	65,72	0,00143	33,32	1,15
9,5	0,05221	64,02	0,00144	33,55	1,15
10,0	0,05363	62,48	0,00142	33,08	1,15
11,0	0,05652	59,86	0,00289	33,67	1,16
12,0	0,05920	57,47	0,00268	31,22	1,17
13,0	0,06189	55,46	0,00269	31,34	1,18
14,0	0,06441	53,60	0,00252	29,36	1,19
15,0	0,06691	51,97	0,00250	29,12	1,20
16,0	0,06926	50,43	0,00235	27,38	1,21
17,0	0,07159	49,06	0,00233	27,14	1,22
18,0	0,07395	47,86	0,00236	27,49	1,23
19,0	0,07620	46,72	0,00225	26,21	1,24
20,0	0,07836	45,64	0,00216	25,16	1,24
22,0	0,08270	43,79	0,00434	25,28	1,26
24,0	0,08687	42,17	0,00417	24,29	1,28
26,0	0,09093	40,74	0,00406	23,65	1,29
28,0	0,09491	39,49	0,00398	23,18	1,31
30,0	0,09882	38,37	0,00391	22,77	1,33
32,2	0,10317	37,36	0,00435	23,35	1,35
34,0	0,10676	36,58	0,00359	22,85	1,36
36,0	0,11027	35,68	0,00351	20,45	1,38
38,0	0,11394	34,93	0,00367	21,38	1,40

tempo (min)	m _p (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _p (kg/h.m ²)	FC
40,0	0,11775	34,29	0,00381	22,19	1,42
42,0	0,12150	33,70	0,00375	21,84	1,44
44,0	0,12518	33,14	0,00368	21,44	1,46
46,0	0,12877	32,61	0,00359	20,91	1,47
48,0	0,13225	32,10	0,00348	20,27	1,49
50,0	0,13577	31,63	0,00352	20,50	1,51
52,0	0,13919	31,18	0,00342	19,92	1,53
54,0	0,14259	30,76	0,00340	19,80	1,55
56,0	0,14613	30,40	0,00354	20,62	1,58
58,0	0,14955	30,04	0,00342	19,92	1,60
60,0	0,15288	29,68	0,00333	19,40	1,62
62,0	0,15613	29,34	0,00325	18,93	1,64
64,0	0,15936	29,01	0,00323	18,81	1,66
66,0	0,16261	28,70	0,00325	18,93	1,69
68,0	0,16584	28,41	0,00323	18,81	1,71
70,0	0,16900	28,13	0,00316	18,41	1,73
72,2	0,17241	27,83	0,00341	18,31	1,76
75,0	0,17680	27,46	0,00439	18,07	1,79
76,0	0,17829	27,33	0,00149	17,36	1,80
78,0	0,18187	27,16	0,00358	20,85	1,83
80,0	0,18484	26,92	0,00297	17,30	1,86
82,0	0,18778	26,68	0,00294	17,12	1,88
84,0	0,19084	26,47	0,00306	17,82	1,91
86,0	0,19391	26,27	0,00307	17,88	1,94
88,0	0,19604	25,95	0,00213	12,41	1,96
90,0	0,19883	25,74	0,00279	16,25	1,99
91,0	0,20027	25,64	0,00144	16,78	2,00

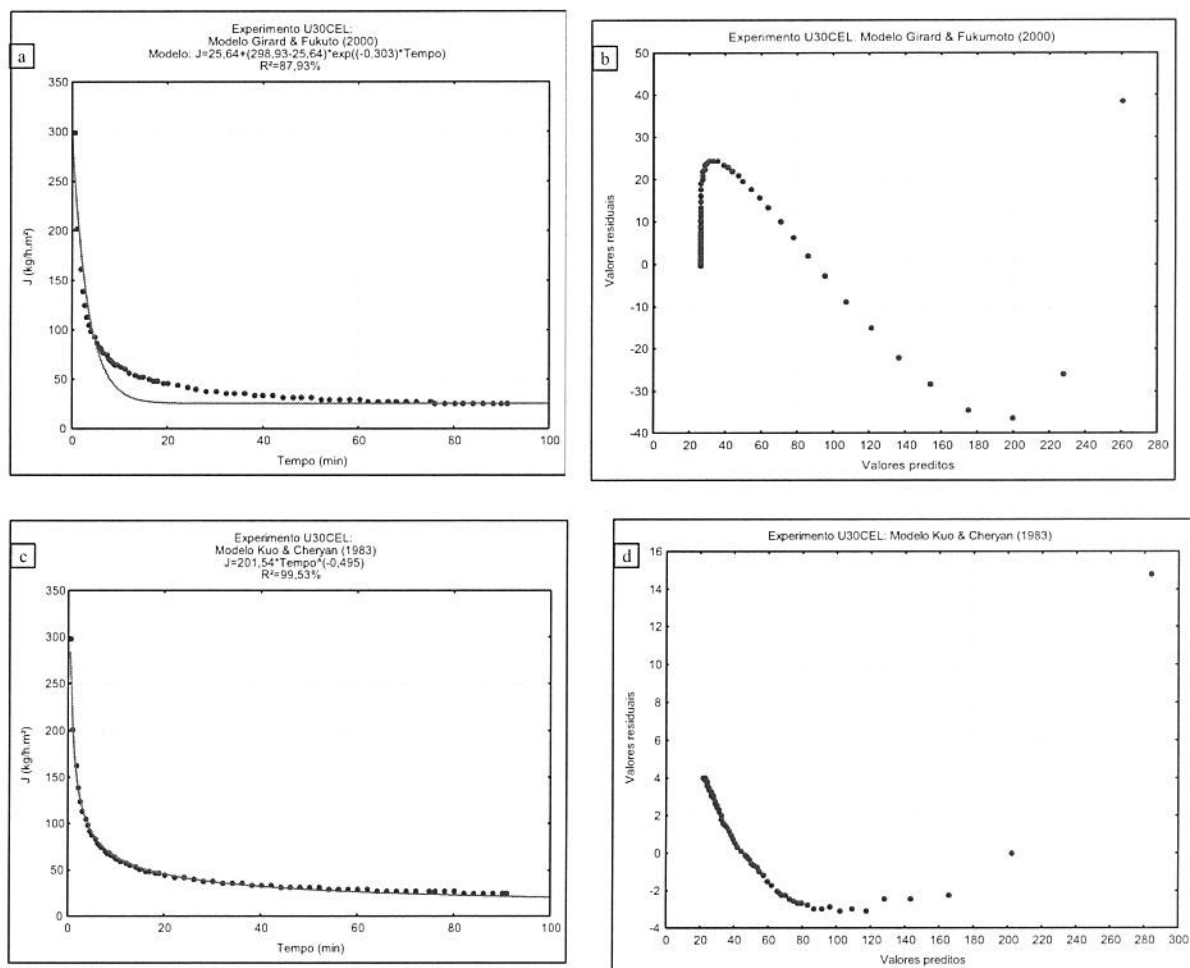


Figura 9.4. Experimento U30CEL - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.5 - Dados do Experimento M150PES

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	diâmetro (cm)	área (m ²)	MMC (kDa)	material
0,400	0,200	0,199	2,0	25	8,1	0,00515	150	polietersulfona

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00480	111,84	0,00480	111,84	1,01
1,0	0,00738	85,97	0,00258	60,11	1,02
1,5	0,00965	74,95	0,00227	52,89	1,02
2,0	0,01167	67,98	0,00202	47,06	1,03
2,5	0,01346	62,72	0,00179	41,71	1,03
3,0	0,01514	58,79	0,00168	39,14	1,04
4,0	0,01840	53,59	0,00326	37,98	1,05
4,5	0,01975	51,13	0,00135	31,45	1,05
5,0	0,02112	49,21	0,00137	31,92	1,06
5,5	0,02250	47,66	0,00138	32,15	1,06
6,0	0,02385	46,31	0,00135	31,45	1,06
6,5	0,02506	44,91	0,00121	28,19	1,07
7,0	0,02630	43,77	0,00124	28,89	1,07
7,5	0,02755	42,79	0,00125	29,12	1,07
8,0	0,02869	41,78	0,00114	26,56	1,08
8,8	0,02983	39,49	0,00114	16,60	1,08
9,0	0,03099	40,11	0,00116	67,57	1,08
10,0	0,03310	38,56	0,00211	24,58	1,09
11,0	0,03522	37,30	0,00212	24,70	1,10
12,0	0,03734	36,25	0,00212	24,70	1,10
13,0	0,03978	35,65	0,00244	28,43	1,11
14,0	0,04196	34,92	0,00218	25,40	1,12
15,0	0,04409	34,24	0,00213	24,81	1,12
16,0	0,04622	33,65	0,00213	24,81	1,13
17,0	0,04818	33,02	0,00196	22,83	1,14
18,0	0,05012	32,44	0,00194	22,60	1,14
19,0	0,05208	31,93	0,00196	22,83	1,15
20,0	0,05396	31,43	0,00188	21,90	1,16
22,0	0,05770	30,55	0,00374	21,78	1,17
24,0	0,06128	29,75	0,00358	20,85	1,18
26,0	0,06487	29,07	0,00359	20,91	1,19
28,0	0,06827	28,40	0,00340	19,80	1,21
30,0	0,07169	27,84	0,00342	19,92	1,22
32,0	0,07501	27,31	0,00332	19,34	1,23
34,0	0,07834	26,84	0,00333	19,40	1,24
36,0	0,08150	26,37	0,00316	18,41	1,26
38,0	0,08312	25,48	0,00162	9,44	1,26
40,0	0,08791	25,60	0,00479	27,90	1,28
45,0	0,09576	24,79	0,00785	18,29	1,31

tempo (min)	m _P (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
50,0	0,10335	24,08	0,00759	17,68	1,35
55,0	0,11089	23,49	0,00754	17,57	1,38
60,0	0,11832	22,97	0,00743	17,31	1,42
65,0	0,12519	22,44	0,00687	16,01	1,46
71,0	0,13422	22,02	0,00903	17,53	1,50
75,0	0,13995	21,74	0,00573	16,69	1,54
80,0	0,14706	21,41	0,00711	16,57	1,58
85,0	0,15400	21,11	0,00694	16,17	1,63
90,0	0,16138	20,89	0,00738	17,19	1,68
95,0	0,16882	20,70	0,00744	17,33	1,73
100,0	0,17611	20,52	0,00729	16,99	1,79
105,0	0,18333	20,34	0,00722	16,82	1,85
110,0	0,19047	20,17	0,00714	16,64	1,91
115,0	0,19762	20,02	0,00715	16,66	1,98
117,0	0,20046	19,96	0,00284	16,54	2,00

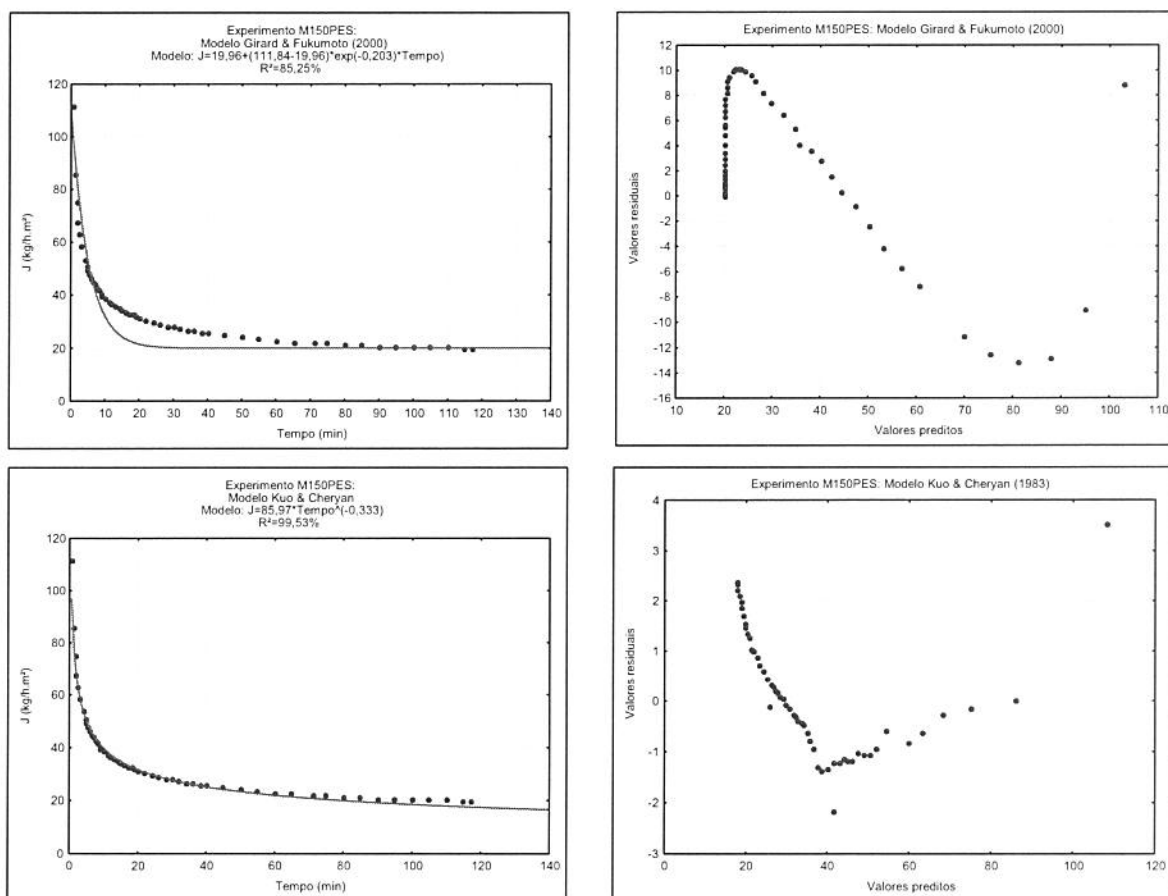


Figura 9.5. Experimento M150PES - Ajuste das curvas de fluxo de permeação aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.6 - Dados do Experimento M200PVDF

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	diâmetro (cm)	área (m ²)	MMC (kDa)	material
0,400	0,200	0,199	2,0	25	8,1	0,00515	200	PVDF

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00533	124,18	0,00533	124,18	1,01
1,0	0,00782	91,10	0,00249	58,02	1,02
1,5	0,00997	77,43	0,00215	50,09	1,03
2,0	0,01201	69,96	0,00204	47,53	1,03
2,5	0,01387	64,63	0,00186	43,34	1,04
3,0	0,01569	60,93	0,00182	42,40	1,04
4,0	0,01895	55,19	0,00326	37,98	1,05
4,5	0,02068	53,54	0,00173	40,31	1,05
5,0	0,02210	51,49	0,00142	33,08	1,06
6,0	0,02465	47,86	0,00255	29,71	1,07
7,0	0,02740	45,60	0,00275	32,04	1,07
8,0	0,02987	43,50	0,00247	28,77	1,08
9,0	0,03225	41,74	0,00238	27,73	1,09
10,0	0,03461	40,32	0,00236	27,49	1,09
12,0	0,03909	37,95	0,00448	26,10	1,11
14,0	0,04327	36,01	0,00418	24,35	1,12
16,0	0,04727	34,42	0,00400	23,30	1,13
18,0	0,05109	33,07	0,00382	22,25	1,15
20,0	0,05473	31,88	0,00364	21,20	1,16
22,0	0,05839	30,92	0,00366	21,32	1,17
24,0	0,06188	30,04	0,00349	20,33	1,18
26,0	0,06537	29,29	0,00349	20,33	1,20
28,0	0,06865	28,56	0,00328	19,11	1,21
30,0	0,07199	27,96	0,00334	19,45	1,22
32,0	0,07521	27,38	0,00322	18,76	1,23
34,0	0,07836	26,85	0,00315	18,35	1,24
36,0	0,08150	26,37	0,00314	18,29	1,26
38,0	0,08459	25,93	0,00309	18,00	1,27
40,0	0,08761	25,52	0,00302	17,59	1,28
45,0	0,09511	24,62	0,00750	17,47	1,31
50,0	0,10233	23,84	0,00722	16,82	1,34
55,0	0,10963	23,22	0,00730	17,01	1,38
60,0	0,11614	22,55	0,00651	15,17	1,41
65,0	0,12289	22,02	0,00675	15,73	1,44
70,0	0,12961	21,57	0,00672	15,66	1,48
75,0	0,13589	21,11	0,00628	14,63	1,51
80,0	0,14324	20,86	0,00735	17,12	1,56
85,0	0,15085	20,67	0,00761	17,73	1,61
90,0	0,15796	20,45	0,00711	16,57	1,65

tempo (min)	m _p (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
95,0	0,16472	20,20	0,00676	15,75	1,70
100,0	0,17135	19,96	0,00663	15,45	1,75
105,0	0,17786	19,73	0,00651	15,17	1,80
110,0	0,18423	19,51	0,00637	14,84	1,85
115,0	0,19052	19,30	0,00629	14,66	1,91
120,0	0,19673	19,10	0,00621	14,47	1,97
123,0	0,20035	18,98	0,00362	14,06	2,00

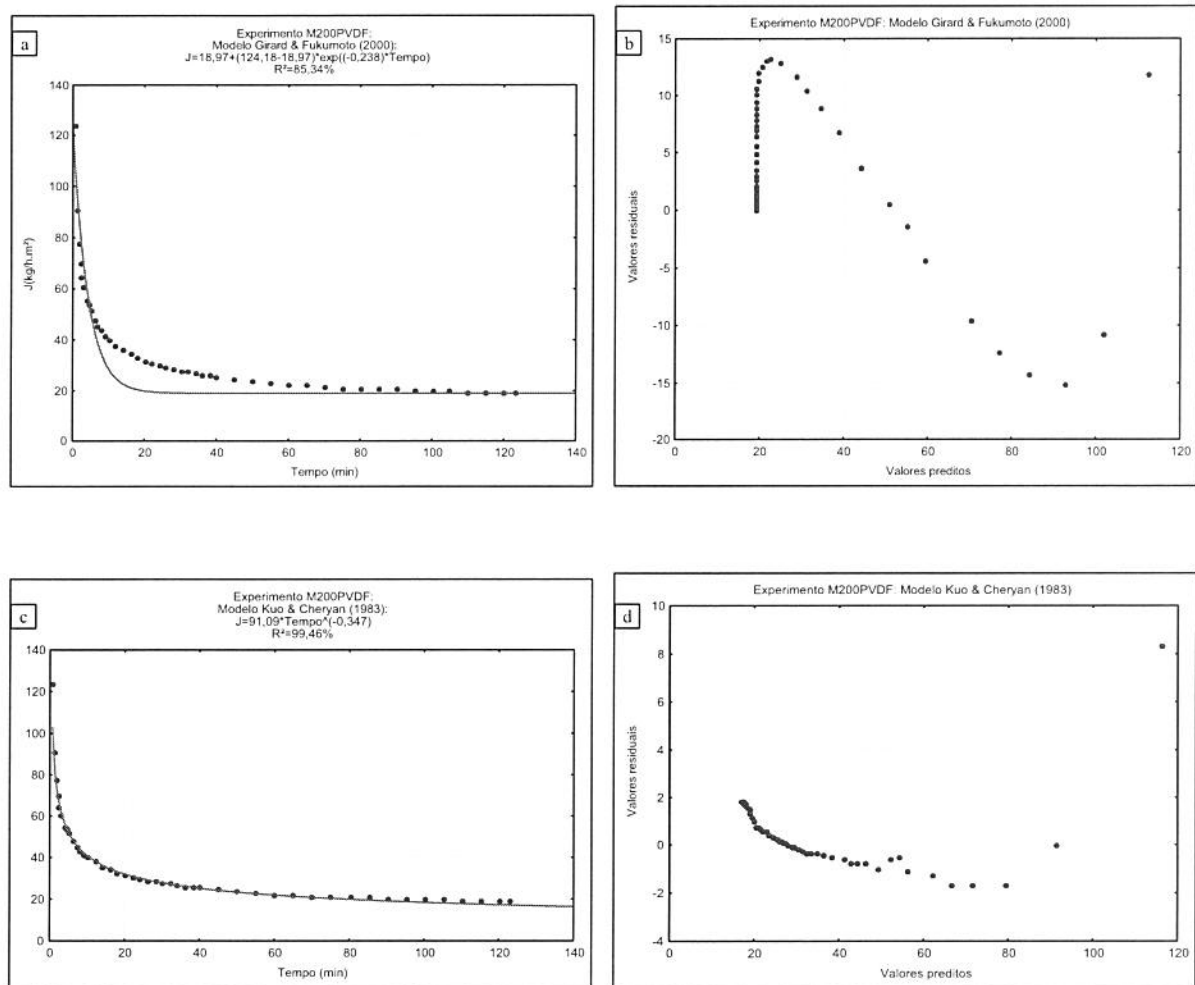


Figura 9.6. Experimento M200PVDF - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.7 - Dados do Experimento 1

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,400	0,200	0,200	3,0	25	0	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00419	97,62	0,00419	97,62	1,01
1,0	0,00644	75,02	0,00225	52,42	1,02
1,5	0,00838	65,08	0,00194	45,20	1,02
2,0	0,01023	59,59	0,00185	43,10	1,03
2,5	0,01193	55,59	0,00170	39,61	1,03
3,0	0,01363	52,93	0,00170	39,61	1,04
3,5	0,01528	50,86	0,00165	38,44	1,04
4,0	0,01683	49,02	0,00155	36,11	1,04
4,5	0,01830	47,38	0,00147	34,25	1,05
5,0	0,01975	46,02	0,00145	33,78	1,05
6,0	0,02257	43,82	0,00282	32,85	1,06
7,0	0,02517	41,89	0,00260	30,29	1,07
8,0	0,02762	40,22	0,00245	28,54	1,07
9,5	0,03112	38,16	0,00350	27,18	1,08
10,0	0,03229	37,62	0,00117	27,26	1,09
12,0	0,03659	35,52	0,00430	25,05	1,10
14,0	0,04053	33,73	0,00394	22,95	1,11
16,0	0,04444	32,36	0,00391	22,77	1,12
18,0	0,04809	31,12	0,00365	21,26	1,14
20,0	0,05163	30,07	0,00354	20,62	1,15
22,0	0,05535	29,31	0,00372	21,67	1,16
24,0	0,05847	28,38	0,00312	18,17	1,17
26,0	0,06178	27,68	0,00331	19,28	1,18
28,0	0,06515	27,11	0,00337	19,63	1,19
30,0	0,06846	26,58	0,00331	19,28	1,21
32,0	0,07187	26,16	0,00341	19,86	1,22
34,0	0,07508	25,73	0,00321	18,70	1,23
36,0	0,07829	25,33	0,00321	18,70	1,24
38,0	0,08132	24,93	0,00303	17,65	1,25
40,0	0,08463	24,65	0,00331	19,28	1,27
45,0	0,09204	23,83	0,00741	17,26	1,30
50,0	0,09953	23,19	0,00749	17,45	1,33
55,0	0,10699	22,66	0,00746	17,38	1,36
60,0	0,11411	22,16	0,00712	16,59	1,40
65,0	0,12113	21,71	0,00702	16,36	1,43
70,0	0,12799	21,30	0,00686	15,98	1,47
75,0	0,13484	20,94	0,00685	15,96	1,51
80,0	0,14165	20,63	0,00681	15,87	1,55
85,0	0,14816	20,31	0,00651	15,17	1,59

tempo (min)	m _p (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _p (kg/h.m ²)	FC
90,0	0,15469	20,02	0,00653	15,21	1,63
95,0	0,16108	19,75	0,00639	14,89	1,67
100,0	0,16750	19,51	0,00642	14,96	1,72
105,0	0,17370	19,27	0,00620	14,45	1,77
110,0	0,17992	19,05	0,00622	14,49	1,82
115,0	0,18685	18,93	0,00693	16,15	1,87
120,0	0,19197	18,64	0,00512	11,93	1,92
125,0	0,19786	18,44	0,00589	13,72	1,98
126,8	0,20007	18,38	0,00221	14,05	2,00

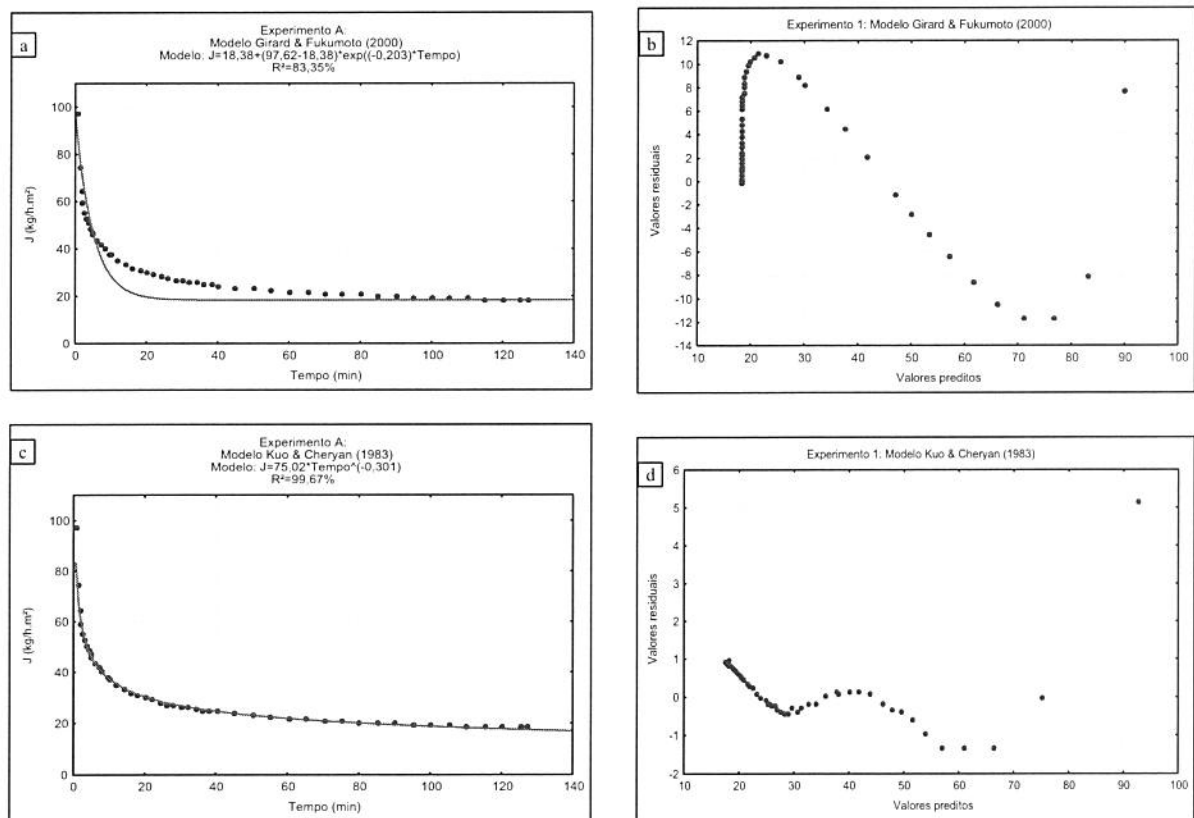


Figura 9.7. Experimento 1 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (—)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.8 - Dados do Experimento 2

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,401	0,200	0,201	3,0	40	0	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00604	140,73	0,00604	140,73	1,02
1,0	0,00808	94,13	0,00808	94,13	1,02
2,0	0,01188	69,20	0,01188	69,20	1,03
2,5	0,01358	63,28	0,01358	63,28	1,04
3,0	0,01532	59,49	0,01532	59,49	1,04
3,5	0,01700	56,58	0,01700	56,58	1,04
4,0	0,01881	54,78	0,01881	54,78	1,05
4,5	0,02024	52,40	0,02024	52,40	1,05
5,0	0,02187	50,96	0,02187	50,96	1,06
6,0	0,02511	48,75	0,02511	48,75	1,07
7,0	0,02824	47,00	0,02824	47,00	1,08
8,0	0,03119	45,42	0,03119	45,42	1,08
9,0	0,03414	44,19	0,03414	44,19	1,09
10,0	0,03690	42,99	0,03690	42,99	1,10
11,0	0,03939	41,72	0,03939	41,72	1,11
12,0	0,04196	40,73	0,04196	40,73	1,12
13,0	0,04450	39,88	0,04450	39,88	1,12
14,0	0,04706	39,16	0,04706	39,16	1,13
15,0	0,04953	38,47	0,04953	38,47	1,14
16,0	0,05190	37,79	0,05190	37,79	1,15
17,0	0,05437	37,26	0,05437	37,26	1,16
18,0	0,05671	36,70	0,05671	36,70	1,16
19,0	0,05931	36,37	0,05931	36,37	1,17
20,0	0,06179	35,99	0,06179	35,99	1,18
23,0	0,06876	34,83	0,06876	34,83	1,21
24,0	0,07114	34,53	0,07114	34,53	1,22
26,0	0,07563	33,89	0,07563	33,89	1,23
28,0	0,08004	33,30	0,08004	33,30	1,25
30,0	0,08453	32,82	0,08453	32,82	1,27
32,0	0,08882	32,33	0,08882	32,33	1,28
34,5	0,09429	31,84	0,09429	31,84	1,31
36,0	0,09738	31,51	0,09738	31,51	1,32
38,0	0,10160	31,15	0,10160	31,15	1,34
40,0	0,10582	30,82	0,10582	30,82	1,36
42,0	0,10995	30,50	0,10995	30,50	1,38
44,0	0,11406	30,20	0,11406	30,20	1,40
46,0	0,11809	29,91	0,11809	29,91	1,42
48,0	0,12208	29,63	0,12208	29,63	1,44
50,0	0,12613	29,39	0,12613	29,39	1,46

tempo (min)	m _P (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
55,0	0,13551	28,70	0,13551	28,70	1,51
60,0	0,14498	28,15	0,14498	28,15	1,57
65,0	0,15430	27,65	0,15430	27,65	1,63
70,0	0,16371	27,25	0,16371	27,25	1,69
75,0	0,17267	26,82	0,17267	26,82	1,76
80,0	0,18146	26,42	0,18146	26,42	1,83
85,0	0,18969	26,00	0,18969	26,00	1,90
90,0	0,19845	25,69	0,19845	25,69	1,98
91,0	0,20011	25,62	0,20011	25,62	2,00

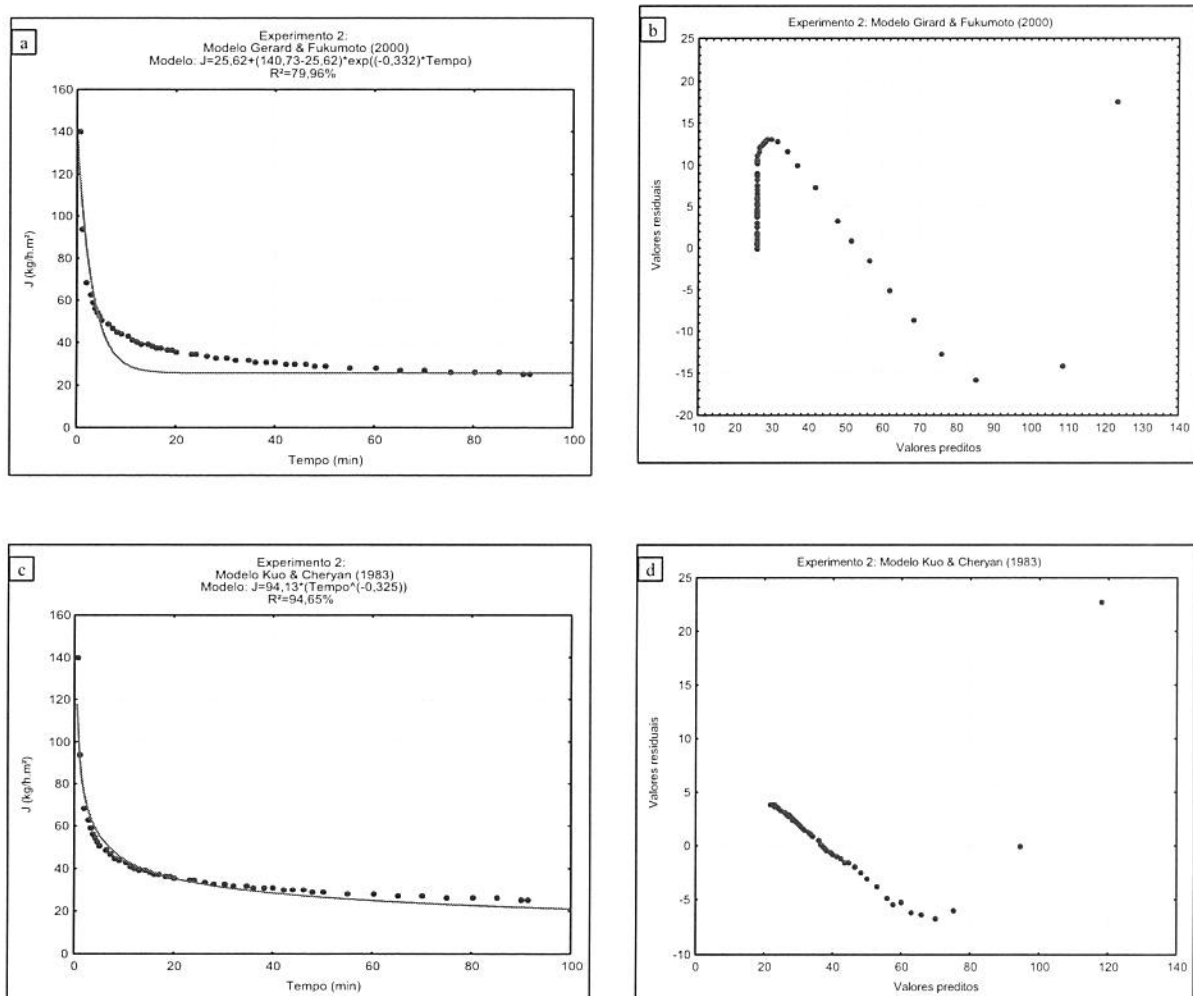


Figura 9.8. Experimento 2 - Ajuste das curvas de fluxo de permeação aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.9 - Dados do Experimento 3

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,399	0,200	0,199	3,0	25	0,03	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00207	48,23	0,00207	48,23	1,01
1,0	0,00296	34,48	0,00089	20,74	1,01
1,5	0,00365	28,35	0,00069	16,08	1,01
2,0	0,00436	25,40	0,00071	16,54	1,01
3,0	0,00593	23,03	0,00157	18,29	1,02
3,5	0,00679	22,60	0,00086	20,04	1,02
4,0	0,00744	21,67	0,00065	15,14	1,02
4,5	0,00817	21,15	0,00073	17,01	1,02
5,0	0,00877	20,43	0,00060	13,98	1,02
6,0	0,01022	19,84	0,00145	16,89	1,03
7,0	0,01179	19,62	0,00157	18,29	1,03
8,0	0,01334	19,43	0,00155	18,06	1,03
9,0	0,01481	19,17	0,00147	17,12	1,04
10,0	0,01607	18,72	0,00126	14,68	1,04
12,0	0,01892	18,37	0,00285	16,60	1,05
13,0	0,02041	18,29	0,00149	17,36	1,05
14,0	0,02175	18,10	0,00134	15,61	1,06
15,0	0,02301	17,87	0,00126	14,68	1,06
16,0	0,02450	17,84	0,00149	17,36	1,07
17,0	0,02588	17,73	0,00138	16,08	1,07
18,0	0,02728	17,66	0,00140	16,31	1,07
19,0	0,02867	17,58	0,00139	16,19	1,08
20,0	0,03006	17,51	0,00139	16,19	1,08
22,0	0,03283	17,38	0,00277	16,13	1,09
24,0	0,03543	17,20	0,00260	15,14	1,10
26,0	0,03813	17,08	0,00270	15,73	1,11
28,0	0,04072	16,94	0,00259	15,09	1,11
30,0	0,04332	16,82	0,00260	15,14	1,12
32,0	0,04590	16,71	0,00258	15,03	1,13
34,0	0,04847	16,61	0,00257	14,97	1,14
36,0	0,05113	16,55	0,00266	15,49	1,15
38,0	0,05370	16,46	0,00257	14,97	1,16
40,0	0,05616	16,36	0,00246	14,33	1,16
45,0	0,06259	16,20	0,00643	14,98	1,19
50,0	0,06890	16,05	0,00631	14,70	1,21
55,0	0,07499	15,88	0,00609	14,19	1,23
60,0	0,08115	15,76	0,00616	14,35	1,26
66,0	0,08859	15,64	0,00744	14,45	1,29
70,0	0,09344	15,55	0,00485	14,13	1,31

tempo (min)	m _p (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _p (kg/h.m ²)	FC
75,0	0,09961	15,47	0,00617	14,38	1,33
80,0	0,10570	15,39	0,00609	14,19	1,36
85,0	0,11159	15,29	0,00589	13,72	1,39
90,0	0,11749	15,21	0,00590	13,75	1,42
95,0	0,12329	15,12	0,00580	13,51	1,45
100,0	0,12903	15,03	0,00574	13,37	1,48
105,0	0,13465	14,94	0,00562	13,09	1,51
110,0	0,14031	14,86	0,00566	13,19	1,54
115,0	0,14582	14,77	0,00551	12,84	1,58
120,0	0,15138	14,70	0,00556	12,95	1,61
125,0	0,15677	14,61	0,00539	12,56	1,65
130,0	0,16189	14,51	0,00512	11,93	1,68
135,0	0,16702	14,41	0,00513	11,95	1,72
140,0	0,17212	14,32	0,00510	11,88	1,76
145,0	0,17713	14,23	0,00501	11,67	1,80
150,0	0,18139	14,09	0,00426	9,93	1,83
155,0	0,18538	13,93	0,00399	9,30	1,87
160,0	0,19008	13,84	0,00470	10,95	1,91
165,0	0,19480	13,75	0,00472	11,00	1,95
170,0	0,19879	13,62	0,00399	9,30	1,99
171,5	0,20003	13,59	0,00124	9,63	2,00

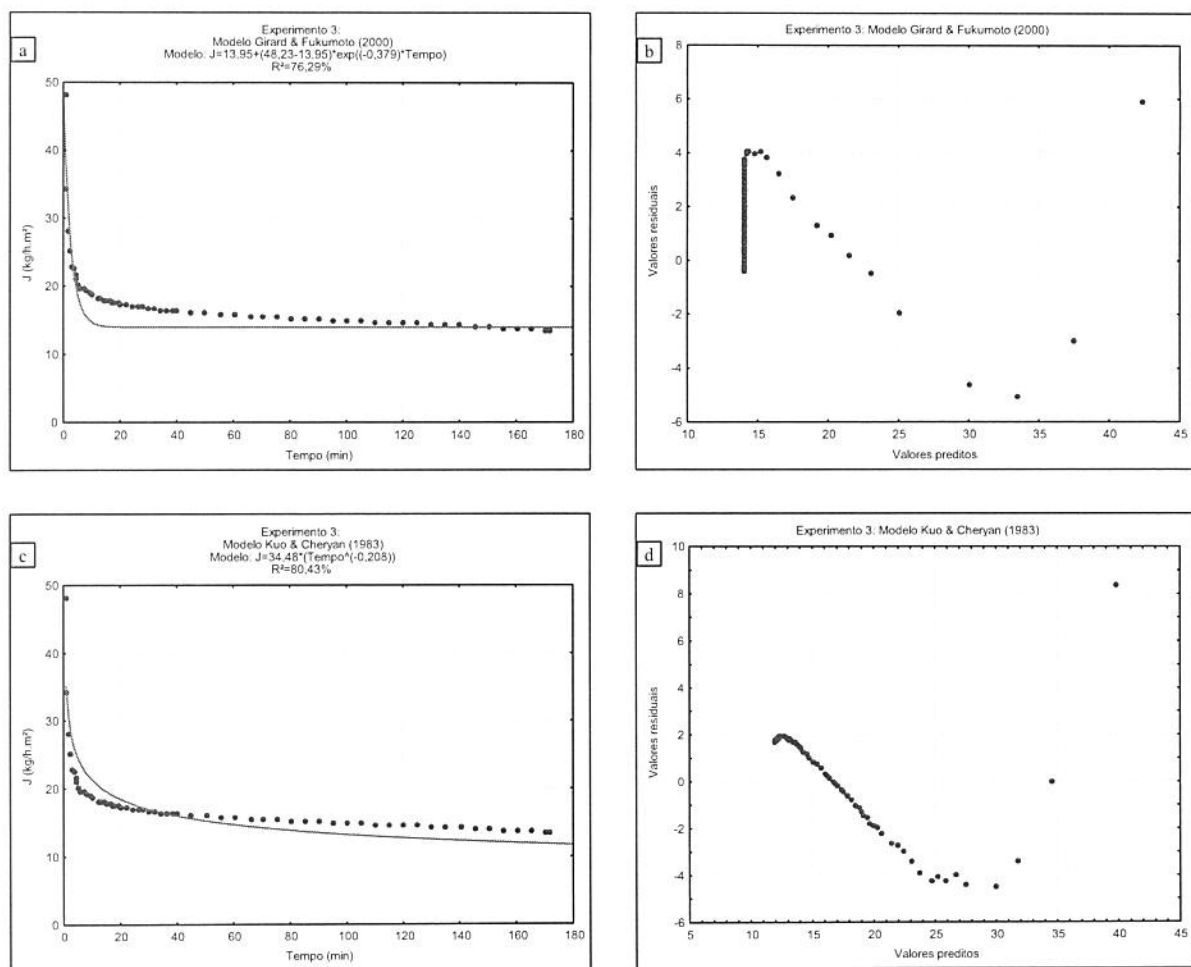


Figura 9.9. Experimento 3 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.10 - Dados do Experimento 4

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,401	0,200	0,201	3,0	40	0,03	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00663	154,47	0,00663	154,47	1,02
1,0	0,00815	94,94	0,00152	35,41	1,02
1,5	0,00967	75,10	0,00152	35,41	1,02
2,0	0,01119	65,18	0,00152	35,41	1,03
2,5	0,01262	58,81	0,00143	33,32	1,03
3,0	0,01386	53,82	0,00124	28,89	1,04
4,0	0,01644	47,88	0,00258	30,06	1,04
4,5	0,01755	45,43	0,00111	25,86	1,05
5,0	0,01869	43,55	0,00114	26,56	1,05
6,0	0,02089	40,56	0,00220	25,63	1,05
7,0	0,02310	38,44	0,00221	25,75	1,06
8,0	0,02521	36,71	0,00211	24,58	1,07
9,0	0,02704	35,00	0,00183	21,32	1,07
10,0	0,02904	33,83	0,00200	23,30	1,08
11,0	0,03115	32,99	0,00211	24,58	1,08
12,0	0,03317	32,20	0,00202	23,53	1,09
13,0	0,03520	31,54	0,00203	23,65	1,10
14,0	0,03713	30,90	0,00193	22,48	1,10
15,0	0,03910	30,37	0,00197	22,95	1,11
16,0	0,04104	29,88	0,00194	22,60	1,11
17,0	0,04304	29,49	0,00200	23,30	1,12
18,0	0,04489	29,05	0,00185	21,55	1,13
19,0	0,04672	28,65	0,00183	21,32	1,13
20,5	0,04952	28,14	0,00280	21,75	1,14
22,0	0,05194	27,50	0,00242	18,79	1,15
24,0	0,05550	26,94	0,00356	20,74	1,16
26,0	0,05901	26,44	0,00351	20,45	1,17
28,0	0,06259	26,04	0,00358	20,85	1,19
30,0	0,06608	25,66	0,00349	20,33	1,20
32,0	0,06948	25,29	0,00340	19,80	1,21
34,0	0,07296	25,00	0,00348	20,27	1,22
36,0	0,07647	24,75	0,00351	20,45	1,24
38,0	0,07993	24,50	0,00346	20,15	1,25
40,0	0,08324	24,24	0,00331	19,28	1,26
42,0	0,08666	24,04	0,00342	19,92	1,28
44,0	0,08998	23,82	0,00332	19,34	1,29
46,0	0,09340	23,65	0,00342	19,92	1,30
48,0	0,09674	23,48	0,00334	19,45	1,32
50,0	0,10004	23,31	0,00330	19,22	1,33

tempo (min)	m _p (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
55,0	0,10822	22,92	0,00818	19,06	1,37
60,0	0,11635	22,59	0,00813	18,94	1,41
65,0	0,12428	22,27	0,00793	18,48	1,45
70,0	0,13214	21,99	0,00786	18,31	1,49
75,0	0,13995	21,74	0,00781	18,20	1,54
80,0	0,14759	21,49	0,00764	17,80	1,58
85,0	0,15505	21,25	0,00746	17,38	1,63
90,0	0,16255	21,04	0,00750	17,47	1,68
95,0	0,16964	20,80	0,00709	16,52	1,73
100,0	0,17656	20,57	0,00692	16,12	1,79
105,5	0,18366	20,28	0,00710	15,04	1,85
110,0	0,18926	20,04	0,00560	14,50	1,89
115,0	0,19546	19,80	0,00620	14,45	1,95
119,5	0,20026	19,52	0,00480	12,43	2,00

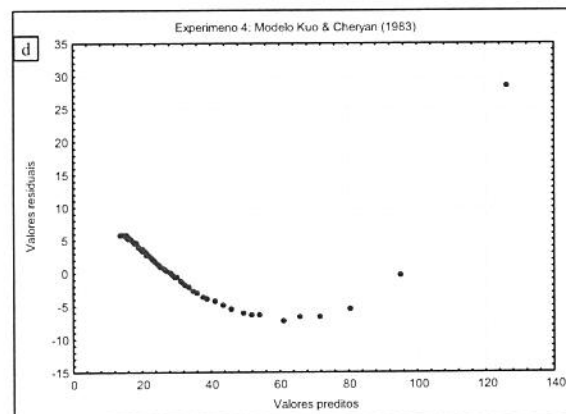
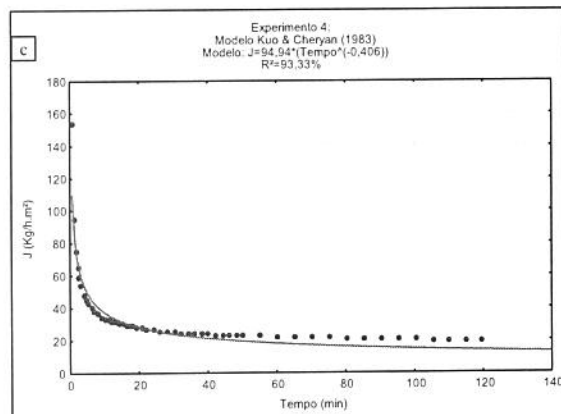
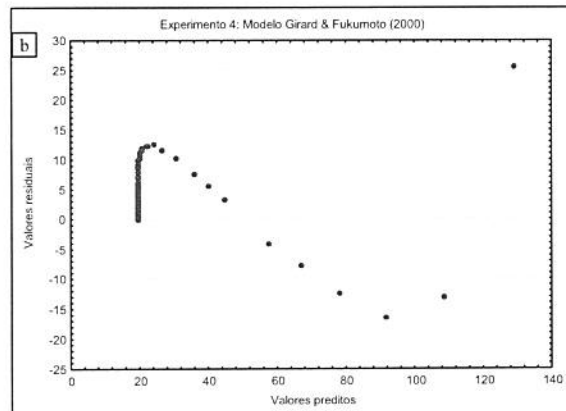
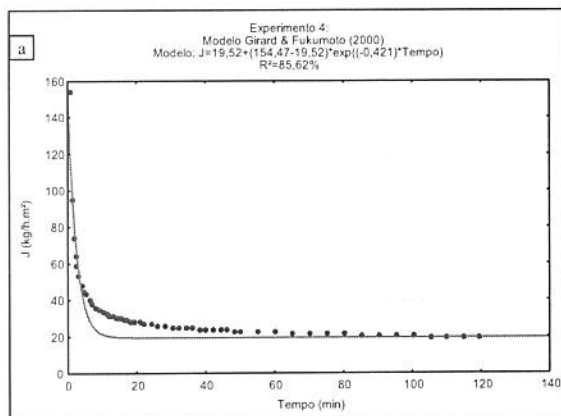


Figura 9.10. Experimento 4 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.11 - Dados do Experimento 5

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,400	0,200	0,200	6,0	25	0	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,01020	237,65	0,01020	237,65	1,03
1,0	0,01284	149,58	0,01284	299,16	1,03
1,5	0,01520	118,05	0,01520	354,15	1,04
2,0	0,01754	102,17	0,01754	408,67	1,05
2,5	0,01967	91,66	0,01967	458,30	1,05
3,0	0,02170	84,27	0,02170	505,59	1,06
3,5	0,02351	78,25	0,02351	547,76	1,06
4,0	0,02524	73,51	0,02524	588,07	1,07
4,5	0,02695	69,77	0,02695	627,91	1,07
5,0	0,02857	66,57	0,02857	665,66	1,08
6,0	0,03154	61,24	0,03154	367,43	1,09
7,0	0,03433	57,13	0,03433	399,93	1,09
8,0	0,03700	53,88	0,03700	431,04	1,10
9,2	0,03983	50,62	0,03983	397,60	1,11
10,0	0,04178	48,67	0,04178	584,30	1,12
11,0	0,04407	46,67	0,04407	513,40	1,12
12,0	0,04628	44,93	0,04628	539,14	1,13
13,0	0,04837	43,35	0,04837	563,49	1,14
14,0	0,05048	42,01	0,05048	588,07	1,14
15,0	0,05264	40,88	0,05264	613,24	1,15
16,0	0,05458	39,74	0,05458	635,84	1,16
17,0	0,05661	38,79	0,05661	659,48	1,16
18,0	0,05846	37,84	0,05846	681,04	1,17
19,0	0,06040	37,03	0,06040	703,64	1,18
20,0	0,06225	36,26	0,06225	725,19	1,18
22,0	0,06590	34,90	0,06590	383,85	1,20
24,0	0,06942	33,70	0,06942	404,36	1,21
26,0	0,07288	32,65	0,07288	424,51	1,22
28,0	0,07636	31,77	0,07636	444,78	1,24
30,0	0,07972	30,96	0,07972	464,35	1,25
32,0	0,08307	30,24	0,08307	483,87	1,26
34,0	0,08624	29,55	0,08624	502,33	1,27
36,0	0,08949	28,96	0,08949	521,26	1,29
38,0	0,09266	28,41	0,09266	539,73	1,30
40,0	0,09583	27,91	0,09583	558,19	1,31
42,0	0,09891	27,43	0,09891	576,13	1,33
44,0	0,10199	27,00	0,10199	594,07	1,34
46,0	0,10522	26,65	0,10522	612,89	1,36
48,0	0,10839	26,31	0,10839	631,35	1,37

tempo (min)	m_p (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_p (kg/h.m ²)	FC
50,0	0,11151	25,98	0,11151	649,52	1,39
55,0	0,11908	25,22	0,11908	277,45	1,42
60,0	0,12648	24,56	0,12648	294,69	1,46
65,0	0,13370	23,96	0,13370	311,51	1,50
70,0	0,14089	23,45	0,14089	328,26	1,54
75,0	0,14748	22,91	0,14748	343,62	1,58
80,0	0,15437	22,48	0,15437	359,67	1,63
85,2	0,16014	21,90	0,16014	361,05	1,67
90,0	0,16565	21,44	0,16565	399,29	1,71
95,3	0,17239	21,07	0,17239	376,58	1,76
100,0	0,17810	20,75	0,17810	444,57	1,80
105,0	0,18452	20,47	0,18452	429,92	1,85
110,0	0,18979	20,10	0,18979	442,20	1,90
115,0	0,19547	19,80	0,19547	455,43	1,95
119,0	0,20028	19,61	0,20028	583,30	2,00

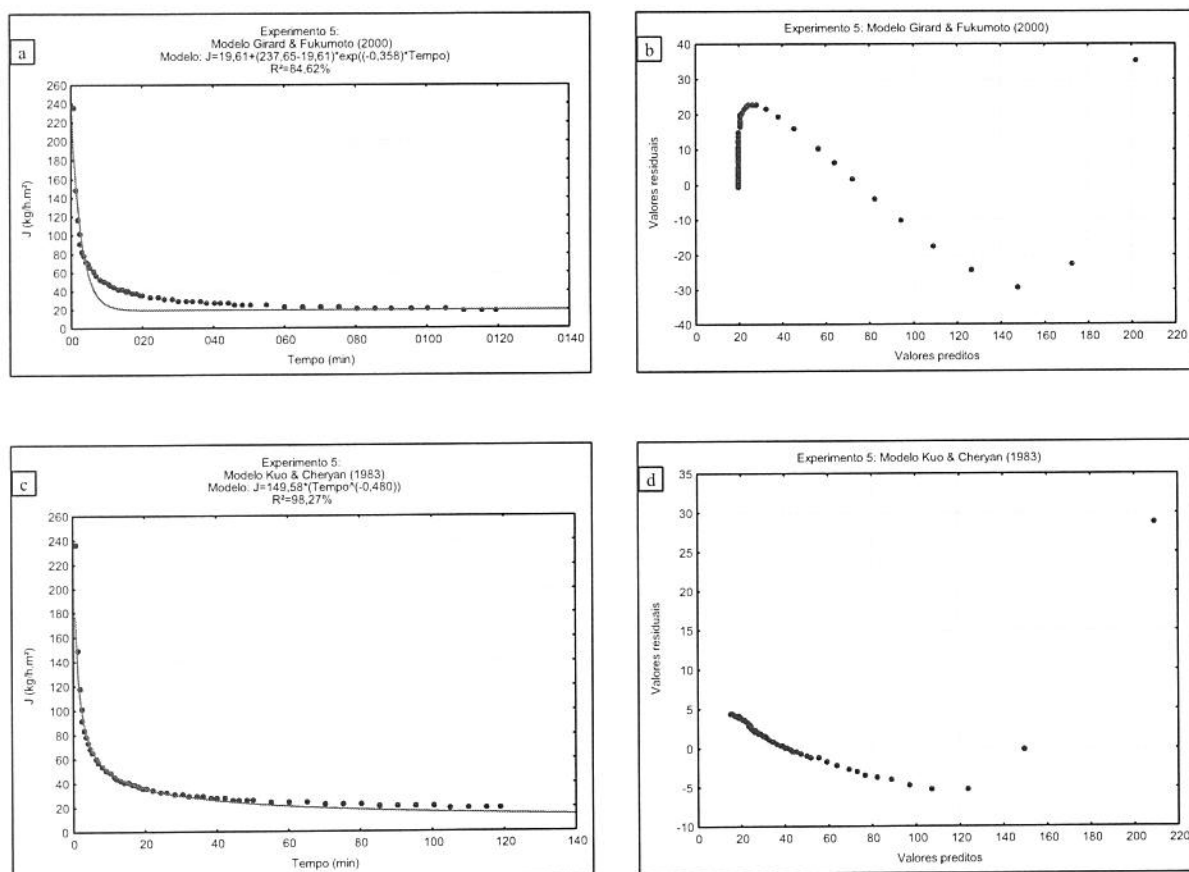


Figura 9.11. Experimento 5 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.12 - Dados do Experimento 6

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,400	0,200	0,200	6,0	40	0	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,01179	274,70	0,01179	274,70	1,03
1,0	0,01374	160,07	0,00195	45,43	1,04
1,5	0,01561	121,23	0,00187	43,57	1,04
2,0	0,01739	101,29	0,00178	41,47	1,05
2,5	0,01916	89,28	0,00177	41,24	1,05
3,0	0,02093	81,28	0,00177	41,24	1,06
3,5	0,02261	75,26	0,00168	39,14	1,06
4,0	0,02427	70,68	0,00166	38,68	1,06
5,0	0,02735	63,72	0,00308	35,88	1,07
6,0	0,03040	59,02	0,00305	35,53	1,08
7,0	0,03337	55,54	0,00297	34,60	1,09
8,0	0,03637	52,96	0,00300	34,95	1,10
9,0	0,03925	50,81	0,00288	33,55	1,11
10,0	0,04204	48,97	0,00279	32,50	1,12
11,0	0,04472	47,36	0,00268	31,22	1,13
12,0	0,04741	46,03	0,00269	31,34	1,13
13,0	0,05002	44,82	0,00261	30,41	1,14
14,0	0,05233	43,54	0,00231	26,91	1,15
15,0	0,05480	42,56	0,00247	28,77	1,16
16,0	0,05733	41,74	0,00253	29,47	1,17
17,0	0,05983	41,00	0,00250	29,12	1,18
18,0	0,06236	40,36	0,00253	29,47	1,18
20,0	0,06726	39,18	0,00490	28,54	1,20
22,0	0,07230	38,28	0,00504	29,36	1,22
24,2	0,07706	37,15	0,00476	25,59	1,24
26,0	0,08138	36,46	0,00432	27,46	1,26
28,0	0,08607	35,81	0,00469	27,32	1,27
30,0	0,09084	35,28	0,00477	27,78	1,29
32,0	0,09512	34,63	0,00428	24,93	1,31
34,0	0,09954	34,11	0,00442	25,75	1,33
36,0	0,10397	33,64	0,00443	25,80	1,35
38,0	0,10815	33,16	0,00418	24,35	1,37
43,0	0,11919	32,29	0,01104	25,72	1,42
48,0	0,12872	31,24	0,00953	22,20	1,47
53,0	0,13831	30,40	0,00959	22,34	1,53
58,0	0,14724	29,57	0,00893	20,81	1,58
63,0	0,15460	28,59	0,00736	17,15	1,63
68,0	0,16277	27,89	0,00817	19,04	1,69
73,0	0,17043	27,20	0,00766	17,85	1,74

tempo (min)	m _P (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _P (kg/h.m ²)	FC
78,0	0,17693	26,43	0,00650	15,14	1,79
83,0	0,18358	25,77	0,00665	15,49	1,85
88,0	0,18998	25,15	0,00640	14,91	1,90
93,0	0,19559	24,50	0,00561	13,07	1,96
97,0	0,20003	24,02	0,00444	12,93	2,00

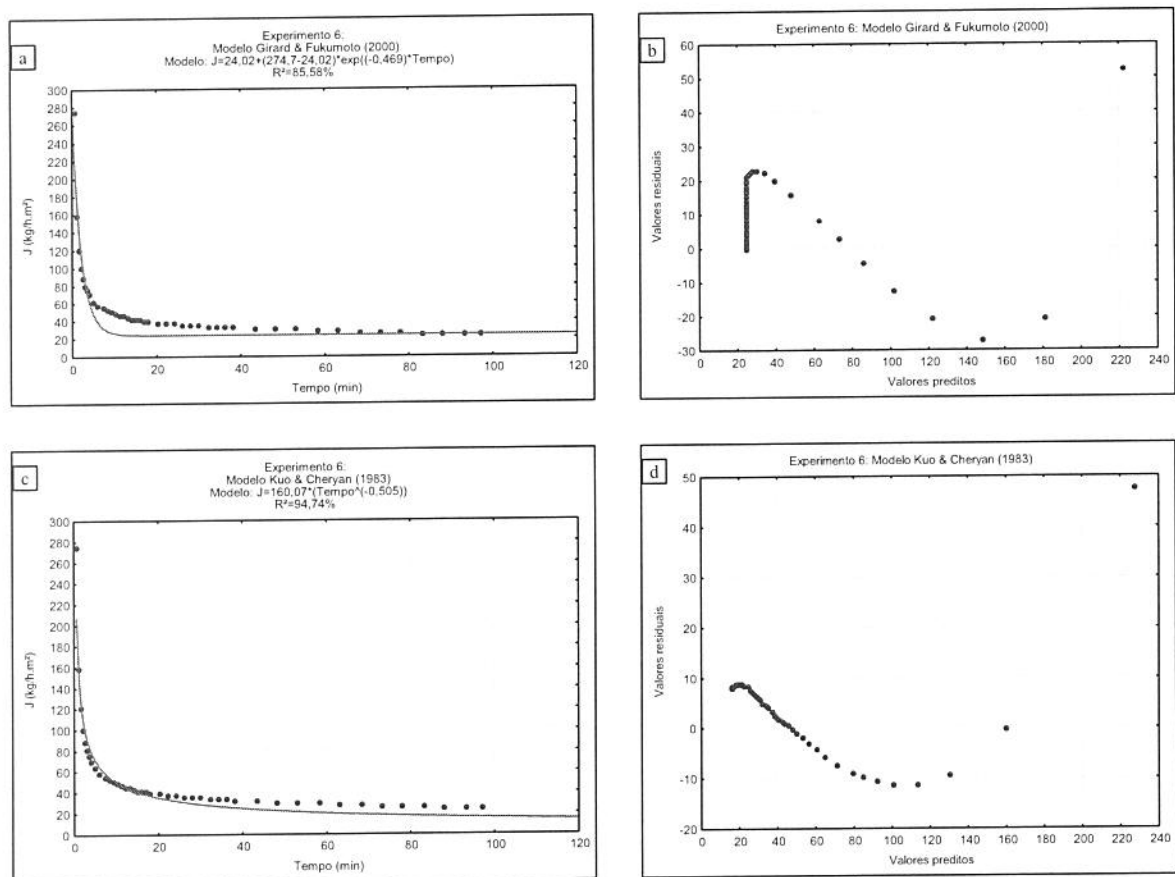


Figura 9.12. Experimento 6 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.13 - Dados do Experimento 7

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,400	0,200	0,200	6,0	25	0,03	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00871	202,94	0,00871	202,94	1,02
1,0	0,00947	110,32	0,00076	17,71	1,02
1,5	0,01059	82,25	0,00112	26,10	1,03
2,0	0,01174	68,38	0,00115	26,79	1,03
2,5	0,01278	59,55	0,00104	24,23	1,03
3,0	0,01374	53,36	0,00096	22,37	1,04
3,5	0,01469	48,90	0,00095	22,13	1,04
4,0	0,01565	45,58	0,00096	22,37	1,04
5,0	0,01738	40,49	0,00173	20,15	1,05
6,0	0,01911	37,10	0,00173	20,15	1,05
7,0	0,02067	34,40	0,00156	18,17	1,05
8,0	0,02237	32,58	0,00170	19,80	1,06
9,0	0,02383	30,85	0,00146	17,01	1,06
10,0	0,02538	29,57	0,00155	18,06	1,07
11,0	0,02685	28,44	0,00147	17,12	1,07
12,0	0,02824	27,42	0,00139	16,19	1,08
13,0	0,02970	26,61	0,00146	17,01	1,08
14,0	0,03108	25,86	0,00138	16,08	1,08
15,0	0,03225	25,05	0,00117	13,63	1,09
16,0	0,03374	24,57	0,00149	17,36	1,09
17,0	0,03504	24,01	0,00130	15,14	1,10
18,0	0,03640	23,56	0,00136	15,84	1,10
19,0	0,03770	23,12	0,00130	15,14	1,10
20,0	0,03899	22,71	0,00129	15,03	1,11
22,0	0,04155	22,00	0,00256	14,91	1,12
24,0	0,04404	21,38	0,00249	14,50	1,12
26,0	0,04664	20,90	0,00260	15,14	1,13
28,0	0,04910	20,43	0,00246	14,33	1,14
30,0	0,05162	20,05	0,00252	14,68	1,15
32,0	0,05400	19,66	0,00238	13,86	1,16
34,0	0,05646	19,35	0,00246	14,33	1,16
36,0	0,05886	19,05	0,00240	13,98	1,17
38,0	0,06122	18,77	0,00236	13,75	1,18
40,0	0,06365	18,54	0,00243	14,15	1,19
45,0	0,06968	18,04	0,00603	14,05	1,21
50,0	0,07554	17,60	0,00586	13,65	1,23
55,0	0,08137	17,24	0,00583	13,58	1,26
60,0	0,08702	16,90	0,00565	13,16	1,28
65,0	0,09277	16,63	0,00575	13,40	1,30

tempo (min)	m _p (kg)	J _A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J _p (kg/h.m ²)	FC
70,0	0,09836	16,37	0,00559	13,02	1,33
75,0	0,10400	16,15	0,00564	13,14	1,35
80,0	0,10935	15,92	0,00535	12,47	1,38
85,0	0,11480	15,73	0,00545	12,70	1,40
90,0	0,11914	15,42	0,00434	10,11	1,42
95,0	0,12442	15,26	0,00528	12,30	1,45
100,0	0,12951	15,09	0,00509	11,86	1,48
105,0	0,13462	14,94	0,00511	11,91	1,51
110,0	0,14001	14,83	0,00539	12,56	1,54
115,0	0,14482	14,67	0,00481	11,21	1,57
120,0	0,14856	14,42	0,00374	8,71	1,59
125,0	0,15359	14,31	0,00503	11,72	1,62
130,0	0,15843	14,20	0,00484	11,28	1,66
135,0	0,16218	14,00	0,00375	8,74	1,68
140,0	0,16688	13,89	0,00470	10,95	1,72
145,0	0,16998	13,66	0,00310	7,22	1,74
150,0	0,17402	13,52	0,00404	9,41	1,77
155,0	0,17852	13,42	0,00450	10,48	1,81
160,0	0,18297	13,32	0,00445	10,37	1,84
165,0	0,18635	13,16	0,00338	7,88	1,87
170,0	0,19049	13,05	0,00414	9,65	1,91
175,0	0,19483	12,97	0,00434	10,11	1,95
180,0	0,19828	12,83	0,00345	8,04	1,98
182,2	0,20003	12,79	0,00175	9,41	2,00

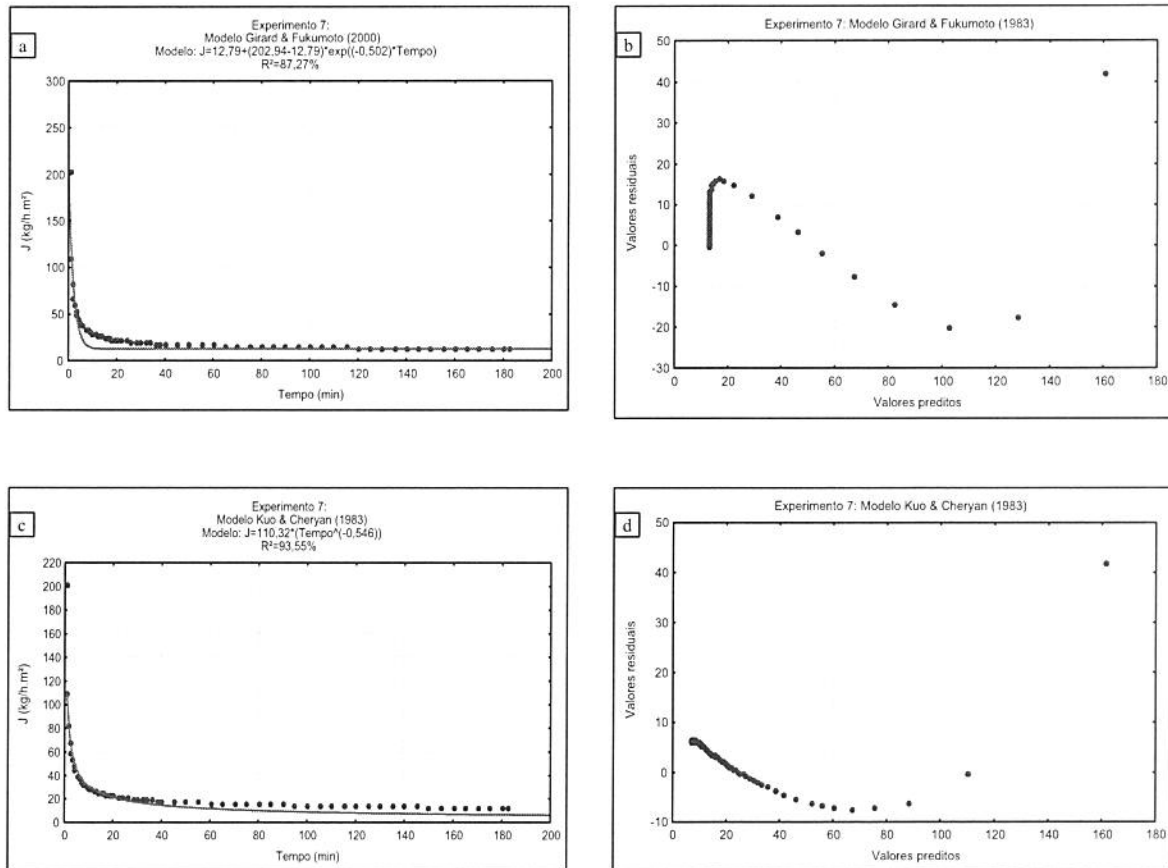


Figura 9.13. Experimento 7 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.14 - Dados do Experimento 8

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,400	0,200	0,200	6,0	40	0,03	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00580	135,14	0,00580	135,14	1,01
1,0	0,00768	89,47	0,00188	43,80	1,02
1,5	0,00937	72,77	0,00169	39,38	1,02
2,0	0,01127	65,65	0,00190	44,27	1,03
2,5	0,01280	59,65	0,00153	35,65	1,03
3,0	0,01441	55,96	0,00161	37,51	1,04
3,5	0,01584	52,72	0,00143	33,32	1,04
4,0	0,01727	50,30	0,00143	33,32	1,05
4,5	0,01861	48,18	0,00134	31,22	1,05
5,0	0,01995	46,48	0,00134	31,22	1,05
6,0	0,02262	43,92	0,00267	31,10	1,06
7,0	0,02511	41,79	0,00249	29,01	1,07
8,0	0,02759	40,18	0,00248	28,89	1,07
9,0	0,03007	38,92	0,00248	28,89	1,08
10,0	0,03237	37,71	0,00230	26,79	1,09
11,0	0,03476	36,81	0,00239	27,84	1,10
12,0	0,03706	35,98	0,00230	26,79	1,10
13,0	0,03947	35,37	0,00241	28,08	1,11
14,0	0,04177	34,76	0,00230	26,79	1,12
15,0	0,04404	34,20	0,00227	26,44	1,12
16,0	0,04624	33,67	0,00220	25,63	1,13
17,0	0,04844	33,19	0,00220	25,63	1,14
18,0	0,05067	32,79	0,00223	25,98	1,15
19,0	0,05296	32,47	0,00229	26,68	1,15
20,0	0,05507	32,08	0,00211	24,58	1,16
22,0	0,05940	31,45	0,00433	25,22	1,17
24,0	0,06372	30,93	0,00432	25,16	1,19
26,0	0,06805	30,49	0,00433	25,22	1,20
28,0	0,07219	30,04	0,00414	24,11	1,22
30,0	0,07643	29,68	0,00424	24,70	1,24
32,0	0,08067	29,37	0,00424	24,70	1,25
34,0	0,08482	29,06	0,00415	24,17	1,27
36,0	0,08927	28,89	0,00445	25,92	1,29
38,0	0,09342	28,64	0,00415	24,17	1,30
40,0	0,09756	28,41	0,00414	24,11	1,32
45,0	0,10772	27,89	0,01016	23,67	1,37
50,0	0,11757	27,39	0,00985	22,95	1,42
55,0	0,12724	26,95	0,00967	22,53	1,47
60,0	0,13649	26,50	0,00925	21,55	1,52

tempo (min)	m_p (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_p (kg/h.m ²)	FC
65,0	0,14447	25,89	0,00798	18,59	1,57
70,0	0,15326	25,51	0,00879	20,48	1,62
75,0	0,16147	25,08	0,00821	19,13	1,68
80,0	0,16993	24,75	0,00846	19,71	1,74
85,0	0,17804	24,40	0,00811	18,90	1,80
90,0	0,18596	24,07	0,00792	18,45	1,87
95,0	0,19333	23,71	0,00737	17,17	1,94
99,5	0,20013	23,43	0,00680	17,60	2,00

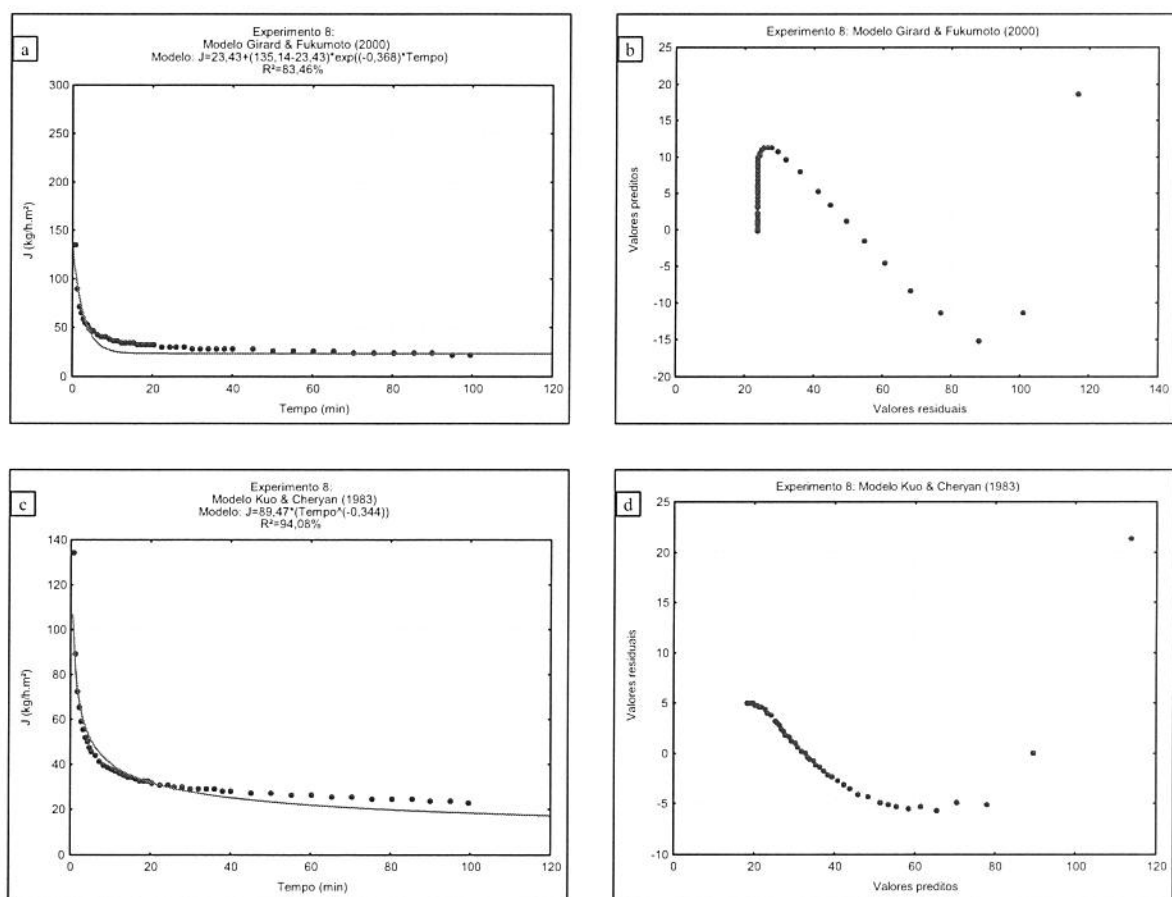


Figura 9.14. Experimento 8 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.15 - Dados do Experimento 9

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,400	0,200	0,200	4,5	32,5	0,015	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00766	178,47	0,00766	178,47	1,02
1,0	0,00882	102,75	0,00882	205,50	1,02
1,5	0,00990	76,89	0,00990	230,66	1,03
2,0	0,01097	63,90	0,01097	255,59	1,03
2,5	0,01168	54,43	0,01168	272,13	1,03
3,0	0,01243	48,27	0,01243	289,61	1,03
3,5	0,01339	44,57	0,01339	311,98	1,03
4,0	0,01433	41,73	0,01433	333,88	1,04
4,5	0,01519	39,32	0,01519	353,92	1,04
5,0	0,01618	37,70	0,01618	376,98	1,04
6,0	0,01808	35,10	0,01808	210,63	1,05
7,0	0,01993	33,17	0,01993	232,18	1,05
8,0	0,02180	31,75	0,02180	253,96	1,06
9,0	0,02367	30,64	0,02367	275,75	1,06
10,0	0,02555	29,76	0,02555	297,65	1,07
11,0	0,02733	28,94	0,02733	318,38	1,07
12,0	0,02919	28,34	0,02919	340,05	1,08
13,0	0,03097	27,75	0,03097	360,79	1,08
14,0	0,03274	27,24	0,03274	381,41	1,09
15,0	0,03441	26,72	0,03441	400,86	1,09
16,0	0,03619	26,35	0,03619	421,60	1,10
17,0	0,03778	25,89	0,03778	440,12	1,10
18,0	0,03956	25,60	0,03956	460,86	1,11
19,5	0,04202	25,10	0,04202	326,34	1,12
20,0	0,04289	24,98	0,04289	999,30	1,12
22,0	0,04618	24,45	0,04618	268,99	1,13
24,0	0,04950	24,03	0,04950	288,33	1,14
26,0	0,05260	23,57	0,05260	306,38	1,15
28,0	0,05598	23,29	0,05598	326,07	1,16
30,0	0,05917	22,98	0,05917	344,65	1,17
32,0	0,06249	22,75	0,06249	363,99	1,19
35,0	0,06735	22,42	0,06735	261,53	1,20
36,0	0,06903	22,34	0,06903	804,17	1,21
38,0	0,07228	22,16	0,07228	421,02	1,22
40,0	0,07545	21,97	0,07545	439,48	1,23
45,0	0,08390	21,72	0,08390	195,48	1,27
50,0	0,09143	21,30	0,09143	213,02	1,30
55,5	0,10001	20,99	0,10001	211,83	1,33
60,0	0,10699	20,77	0,10699	276,98	1,37

tempo (min)	m_p (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_p (kg/h.m ²)	FC
65,0	0,11467	20,55	0,11467	267,17	1,40
70,0	0,12158	20,23	0,12158	283,27	1,44
75,0	0,12884	20,01	0,12884	300,19	1,48
80,0	0,13606	19,81	0,13606	317,01	1,52
85,0	0,14309	19,61	0,14309	333,39	1,56
90,0	0,14955	19,36	0,14955	348,44	1,60
95,0	0,15576	19,10	0,15576	362,91	1,64
100,0	0,16143	18,81	0,16143	376,12	1,68
105,0	0,16761	18,60	0,16761	390,52	1,72
110,0	0,17325	18,35	0,17325	403,66	1,76
115,0	0,17857	18,09	0,17857	416,05	1,81
120,0	0,18430	17,89	0,18430	429,40	1,85
125,0	0,18975	17,68	0,18975	442,10	1,90
130,0	0,19546	17,52	0,19546	455,41	1,96
134,5	0,20015	17,34	0,20015	518,15	2,00

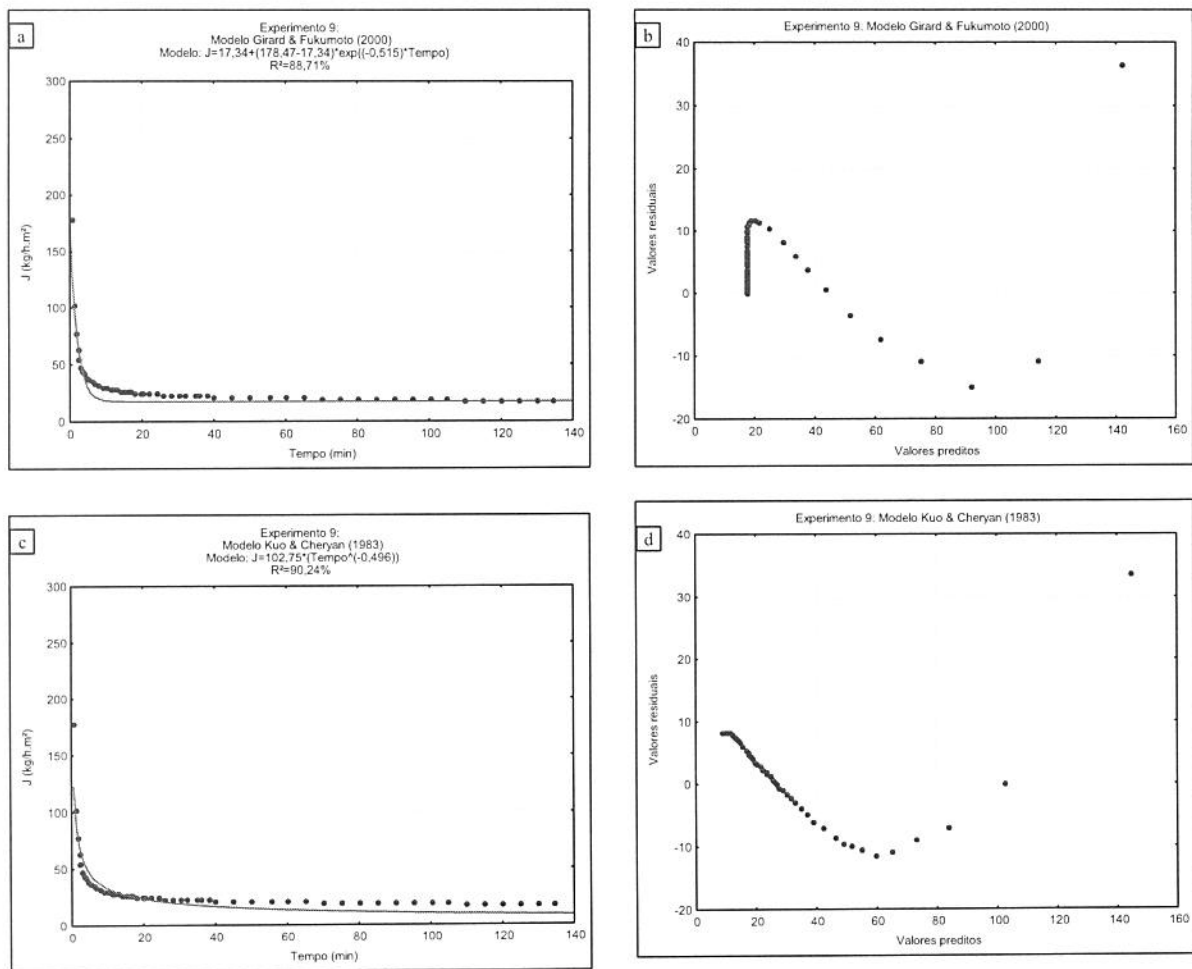


Figura 9.15. Experimento 9 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.16 - Dados do Experimento 10

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,399	0,200	0,200	4,5	32,5	0,015	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Delta m (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00879	204,80	0,00879	204,80	1,02
1,0	0,01034	120,46	0,00155	36,11	1,03
1,5	0,01192	92,58	0,00158	36,81	1,03
2,0	0,01331	77,53	0,00139	32,39	1,03
2,5	0,01472	68,59	0,00141	32,85	1,04
3,0	0,01601	62,17	0,00129	30,06	1,04
3,5	0,01723	57,35	0,00122	28,43	1,05
4,0	0,01836	53,47	0,00113	26,33	1,05
4,5	0,01948	50,43	0,00112	26,10	1,05
5,0	0,02061	48,02	0,00113	26,33	1,05
6,0	0,02268	44,04	0,00207	24,11	1,06
7,0	0,02487	41,39	0,00219	25,51	1,07
8,0	0,02677	38,98	0,00190	22,13	1,07
9,0	0,02867	37,11	0,00190	22,13	1,08
10,0	0,03056	35,60	0,00189	22,02	1,08
11,0	0,03236	34,27	0,00180	20,97	1,09
13,0	0,03562	31,92	0,00326	18,99	1,10
14,0	0,03726	31,00	0,00164	19,11	1,10
15,0	0,03997	31,04	0,00271	31,57	1,11
16,0	0,04061	29,57	0,00064	7,46	1,11
17,0	0,04232	29,00	0,00171	19,92	1,12
18,0	0,04404	28,50	0,00172	20,04	1,12
19,0	0,04567	28,00	0,00163	18,99	1,13
20,0	0,04730	27,55	0,00163	18,99	1,13
22,0	0,05047	26,73	0,00317	18,46	1,14
24,5	0,05450	25,91	0,00403	18,78	1,16
26,5	0,05766	25,35	0,00316	18,41	1,17
28,0	0,05988	24,91	0,00222	17,24	1,18
30,0	0,06298	24,46	0,00310	18,06	1,19
32,0	0,06595	24,01	0,00297	17,30	1,20
34,0	0,06888	23,60	0,00293	17,07	1,21
36,0	0,07174	23,22	0,00286	16,66	1,22
38,0	0,07476	22,92	0,00302	17,59	1,23
40,0	0,07758	22,59	0,00282	16,43	1,24
45,0	0,08494	21,99	0,00736	17,15	1,27
50,0	0,09208	21,45	0,00714	16,64	1,30
55,0	0,09915	21,00	0,00707	16,47	1,33
60,0	0,10604	20,59	0,00689	16,05	1,36
65,0	0,11257	20,18	0,00653	15,21	1,39
70,0	0,11932	19,86	0,00675	15,73	1,43

tempo (min)	m_p (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_p (kg/h.m ²)	FC
75,0	0,12619	19,60	0,00687	16,01	1,46
80,0	0,13300	19,37	0,00681	15,87	1,50
85,0	0,13981	19,16	0,00681	15,87	1,54
90,0	0,14633	18,94	0,00652	15,19	1,58
95,0	0,15291	18,75	0,00658	15,33	1,62
100,0	0,15939	18,57	0,00648	15,10	1,66
105,0	0,16550	18,36	0,00611	14,24	1,71
110,0	0,17163	18,18	0,00613	14,28	1,75
115,0	0,17801	18,03	0,00638	14,86	1,80
120,0	0,18411	17,87	0,00610	14,21	1,86
125,0	0,19043	17,75	0,00632	14,73	1,91
130,0	0,19621	17,58	0,00578	13,47	1,97
133,5	0,19974	17,43	0,00353	11,75	2,00

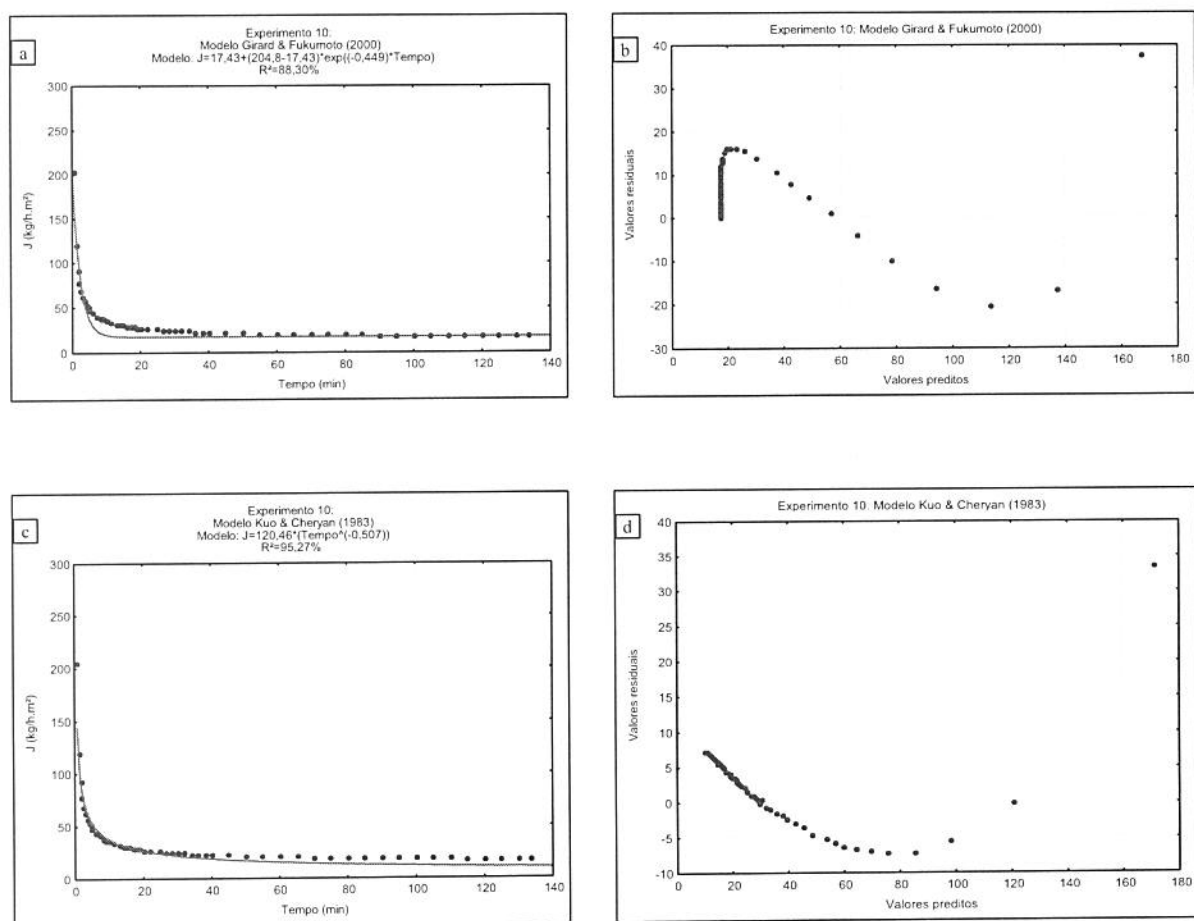


Figura 9.16. Experimento 10 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).

Tabela 9.17 - Dados do Experimento 11

m_A (kg)	m_P (kg)	m_R (kg)	P_{TM} (bar)	T (°C)	Enzima (%)	diâmetro (cm)	área (m ²)
0,397	0,199	0,198	4,5	32,5	0,015	8,1	0,00515

tempo (min)	m_P (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_P (kg/h.m ²)	FC
0,5	0,00778	181,27	0,00778	181,27	1,02
1,0	0,00843	98,21	0,00065	15,14	1,02
1,5	0,00933	72,46	0,00090	20,97	1,02
2,0	0,01006	58,60	0,00073	17,01	1,03
2,5	0,01083	50,47	0,00077	17,94	1,03
3,0	0,01171	45,47	0,00088	20,50	1,03
3,5	0,01267	42,17	0,00096	22,37	1,03
4,5	0,01411	36,53	0,00144	16,78	1,04
5,0	0,01508	35,14	0,00097	22,60	1,04
6,0	0,01695	32,91	0,00187	21,78	1,04
7,0	0,01856	30,89	0,00161	18,76	1,05
8,0	0,02015	29,34	0,00159	18,52	1,05
9,0	0,02181	28,23	0,00166	19,34	1,06
10,0	0,02308	26,89	0,00127	14,80	1,06
11,0	0,02476	26,22	0,00168	19,57	1,07
12,0	0,02652	25,75	0,00176	20,50	1,07
13,0	0,02818	25,25	0,00166	19,34	1,08
14,0	0,02989	24,87	0,00171	19,92	1,08
15,0	0,03164	24,57	0,00175	20,39	1,09
16,0	0,03340	24,32	0,00176	20,50	1,09
17,0	0,03505	24,02	0,00165	19,22	1,10
18,0	0,03673	23,77	0,00168	19,57	1,10
19,0	0,03850	23,61	0,00177	20,62	1,11
20,0	0,04016	23,39	0,00166	19,34	1,11
22,0	0,04318	22,87	0,00302	17,59	1,12
24,0	0,04636	22,50	0,00318	18,52	1,13
26,0	0,04974	22,29	0,00338	19,69	1,14
28,0	0,05305	22,07	0,00331	19,28	1,15
30,0	0,05629	21,86	0,00324	18,87	1,17
32,0	0,05962	21,70	0,00333	19,40	1,18
34,0	0,06287	21,54	0,00325	18,93	1,19
36,0	0,06622	21,43	0,00335	19,51	1,20
38,0	0,06948	21,30	0,00326	18,99	1,21
40,0	0,07263	21,15	0,00315	18,35	1,22
42,0	0,07581	21,03	0,00318	18,52	1,24
44,0	0,07899	20,91	0,00318	18,52	1,25
46,0	0,08205	20,78	0,00306	17,82	1,26
48,0	0,08516	20,67	0,00311	18,12	1,27
50,0	0,08813	20,53	0,00297	17,30	1,29

tempo (min)	m_p (kg)	J_A (kg/h.m ²)	Δm (kg)	J_p (kg/h.m ²)	FC
55,0	0,09538	20,20	0,00725	16,89	1,32
60,0	0,10245	19,89	0,00707	16,47	1,35
65,0	0,10940	19,61	0,00695	16,19	1,38
70,0	0,11610	19,32	0,00670	15,61	1,41
75,0	0,12264	19,05	0,00654	15,24	1,45
80,0	0,12853	18,72	0,00589	13,72	1,48
85,5	0,13538	18,45	0,00685	14,51	1,52
90,0	0,14019	18,15	0,00481	12,45	1,55
95,0	0,14495	17,77	0,00476	11,09	1,57
100,5	0,15095	17,50	0,00600	12,71	1,61
105,0	0,15550	17,25	0,00455	11,78	1,64
110,0	0,16191	17,15	0,00641	14,93	1,69
115,0	0,16626	16,84	0,00435	10,14	1,72
120,0	0,17093	16,59	0,00467	10,88	1,76
125,0	0,17527	16,33	0,00434	10,11	1,79
130,0	0,17988	16,12	0,00461	10,74	1,83
140,0	0,18742	15,60	0,00754	8,78	1,89
145,0	0,19200	15,43	0,00458	10,67	1,94
150,0	0,19556	15,19	0,00356	8,29	1,97
154,0	0,19875	15,03	0,00319	9,29	2,00

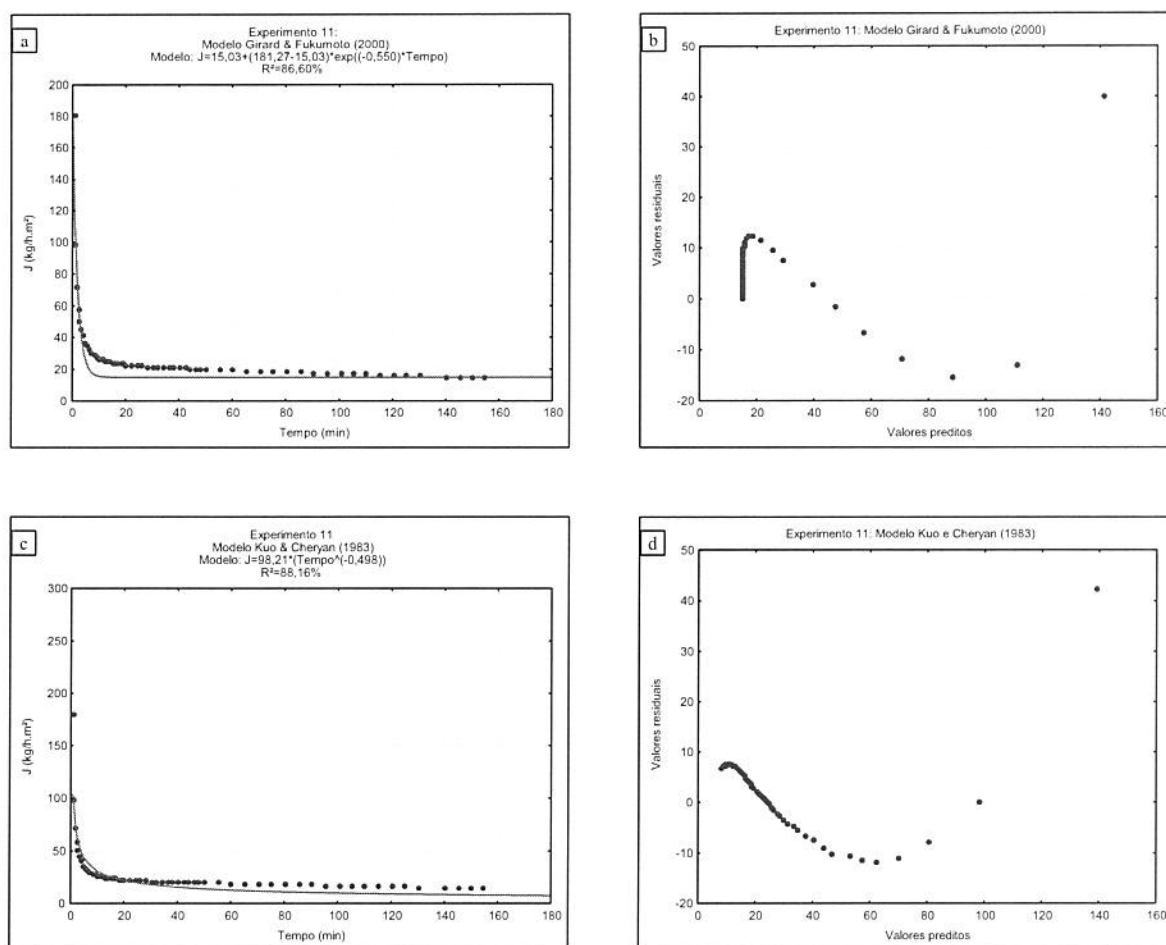


Figura 9.17. Experimento 11 - Ajuste das curvas de fluxo de permeado aos modelos de: a) Girard & Fukumoto (2000); c) Kuo & Cheryan (1983) [dados experimentais (o), valores calculados (-)]. Distribuição gráfica dos resíduos (o) em função dos valores preditos para os modelos: b) Girard & Fukumoto (2000) d) Kuo & Cheryan (1983).