

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

TESE DE DOUTORADO

PREPARAÇÃO, MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS PARA CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE FRUTAS

JOSÉ CARLOS CUNHA PETRUS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos
da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do
título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

Orientadora: Profa. **Dra. HILARY CASTLE DE MENEZES (UNICAMP)**

PARECER

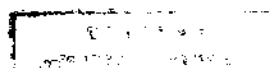
Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida por
JOSÉ CARLOS CUNHA PETRUS e
aprovada pela Comissão Julgadora
em 08 de julho de 1997.

Campinas, 08 de julho de 1997.

CAMPINAS - SP - 1997

Hilary C. de Menezes
Profa. Dra. HILARY CASTLE DE
MENEZES

Presidente da Banca



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	Unicamp
P449p	
V.	
TOMADO DO	31/81
PROD.	281/91
	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	17/10/97
N.º CPD	

CM-00101838-6

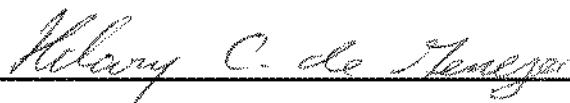
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

P449p Petrus, José Carlos Cunha
Preparação, modificação e caracterização de
membranas assimétricas para clarificação de suco de
frutas / José Carlos Cunha Petrus. -- Campinas, SP:
[s.n.], 1997.

Orientador: Hilary Castle de Menezes
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Membranas (Tecnologia).^x 2.Morfologia.^x
3.Ultrafiltração.^x 4.Suco de maçã.^x I.Menezes, Hilary
Castle de. II.Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

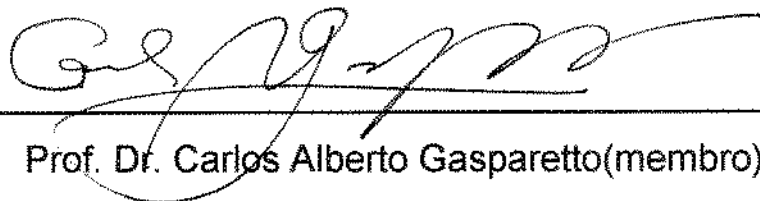
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Hilary Castle de Menezes (orientadora)



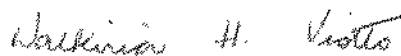
Prof. Dr. Alfredo de Almeida Vitali (membro)



Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto(membro)



Prof. Dr. José Gilberto Jardini (membro)



Profa. Dra. Walkiria Hanada Viotto (membro)

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires (suplente)

Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig (suplente)

AGRADECIMENTOS

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

- Professora Hilary pela colaboração, amizade, incentivo e orientação segura;
- Membros da banca examinadora que com suas sugestões muito contribuíram para a qualidade e a boa apresentação deste trabalho;
- Professor Alfredo T. Nunes Pires pelas críticas e sugestões sempre oportunas;
- Professora Suzana Pereira Nunes pela grande ajuda na fase inicial deste trabalho;
- Empresa Tecnovin do Brasil, na pessoa do seu gerente Sr. Vilmar L. Longhi;
- Caros colegas Luismar Marques Porto e Eduardo Pinheiro, pelos incentivos;
- Cláudia Rita, minha esposa, pelo amor, carinho e amizade;
- Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade;
- Capes pela bolsa concedida;
- Colegas de laboratório pelas discussões (nem sempre científicas).

Dedico este trabalho a:

Thereza Viana Cunha Petrus

Pedro Petrus

**Artigos referentes a tese que foram apresentados em congressos,
publicados na íntegra, na forma de resumos ou encaminhados para
publicação**

PETRUS, J.C.C.; MENEZES, H.C. Esterilização de suco de fruta por ultrafiltração tangencial. Actas do Encuentro LatinoAmericano de Ingeniería Química e Tercer encuentro de Ingeniería Química del norte de Chile. Antofagasta, Chile, 22 a 26 de maio, 22-26, p.118-124, 1994.

PETRUS, J.C.C.; MENEZES, H.C.; NUNES PIRES, A .T. Preparação e caracterização de membranas para ultrafiltração a partir de polifluoreto de vinilideno - PVDF. 3º Congresso Brasileiro de Polímeros. Rio de Janeiro, RJ, 30 de outubro a 3 de novembro, p. 421-424, 1995.

PETRUS, J.C.C.; MENEZES, H.C.; NUNES PIRES, A .T. Estudo morfológico de membranas assimétricas preparadas a partir de PVDF-PVP-PVAc. Congresso da Associação Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 27 a 30 de maio, p.106, 1996.

PETRUS, J.C.C.; MENEZES, H.C.; NUNES PIRES, A .T. Preparação de membranas a partir da blenda PVDF/PMMA para clarificação de suco de maçã. Congresso da Associação Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 27 a 30 de maio, p.108, 1996.

PETRUS, J.C.C.; MENEZES, H.C.; NUNES PIRES, A .T. Preparo e caracterização de membranas para clarificação de suco de maçã. XV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Poços de Caldas, MG, 4 a 7 de agosto, p.186, 1996.

PETRUS,J.C.C.; MENEZES,H.C.; NUNES PIRES,A .T. Síntese e desempenho de membranas microporosas na clarificação de suco de maçã. I Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, Enpromer 97. Bahia Blanca, Argentina, 1 a 4 de setembro, 1997.

PETRUS,J.C.C.; MENEZES,H.C.; NUNES PIRES,A .T. Influência das condições de preparo nas características morfológicas de membranas semi-permeáveis sintetizadas a partir de polifluoreto de vinilideno. I Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, Enpromer 97. Bahia Blanca, Argentina, 1 a 4 de setembro, 1997.

PETRUS,J.C.C.; MENEZES,H.C.; NUNES PIRES,A .T. Síntese e caracterização de membranas semi-permeáveis preparadas a partir de blendas PVDF/PMMA. Submetido para publicação na Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia.

PETRUS,J.C.C.; MENEZES,H.C.; NUNES PIRES,A .T. Preparation and characterization of asymmetric membranes prepared from PVDF/PVAc blends for use in the clarification of apple juice. Submetido para publicação no Journal of Membrane Science

SOBRE O AUTOR E O TRABALHO

Autor: José Carlos Cunha Petrus

Nasceu em Mariana-MG, em 1957, onde realizou os estudos básicos. Diplomou-se em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) em 1981 e concluiu o mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos na mesma Universidade, em 1984.

Atualmente é professor do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), onde leciona desde 1984.

Endereço: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA)

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

Caixa Postal 476 - 88.040-900 - Florianópolis-SC

Telefone: (048) 3319448 - Fax: (048) 3319687

E.mail: jpetrus@enq.ufsc.br

Sob a orientação da Profa. Dra. Hilary Castle de Menezes, este trabalho teve como objetivo principal a preparação de membranas microporosas e assimétricas e o estudo de seus desempenhos na clarificação de suco de frutas.

O trabalho surgiu do interesse do autor pela área dos Processos de Separação com Membranas, notadamente a Ultrafiltração, onde vem trabalhando há vários anos.

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e na Empresa Tecnovin do Brasil, localizada na cidade de Videira - SC.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
NOMENCLATURA.....	viii
RESUMO	ix
SUMMARY	x
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1- Principais processos com membranas: princípios, parâmetros operacionais e fenômenos envolvidos	5
2.1.1- Classificação das membranas.....	8
2.1.2- Características das membranas.....	9
2.1.2.1- Espessura	9
2.1.2.2- Porosidade	9
2.1.2.3- Diâmetro de poros (seletividade)	10
2.1.2.4 - Permeabilidade	14
2.1.3- Fenômenos envolvidos no processo.....	16
2.1.3.1- Polarização por concentração.....	16
2.1.3.2- Formação da camada de gel.....	18
2.1.3.3- Colmatagem (bloqueamento dos poros)	19
2.1.4- Condições operacionais.....	20
2.1.5- Justificativas.....	22
2.2- Materiais e técnicas utilizadas na preparação e caracterização de membranas.....	24
2.2.1- Materiais e preparo de membranas.....	24

2.2.2- Composição da solução polimérica e do banho de coagulação.....	28
2.2.3- Variáveis nos procedimentos de preparação.....	29
2.2.4- Pós-tratamento de membranas.....	30
2.3- Aplicação dos processos com membranas na clarificação de suco de frutas.....	31
2.3.1- Turbidez em sucos de frutas.....	32
2.3.2- Clarificação do suco de maçã pelo processo convencional.....	33
2.3.3- Clarificação do suco de maçã por ultrafiltração tangencial.....	35
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1- Materiais.....	40
3.1.1- Materiais poliméricos.....	40
3.1.2- Reagentes e enzimas.....	41
3.1.3- Suco de frutas.....	42
3.1.4- Dispositivos e equipamentos utilizados nos ensaios de ultrafiltração.....	42
3.1.5- Equipamentos utilizados na realização das análises físico-químicas.....	46
3.2- Métodos.....	46
3.2.1- Preparação das membranas.....	46
3.2.2- Caracterização das membranas.....	48
3.2.2.1- Microscopia eletrônica de varredura.....	48
3.2.2.2 - FTIR-Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	48
3.2.2.3- Termoanálise.....	49
3.2.2.4- Efeito dos produtos químicos de limpeza e sanitização na manutenção da composição química das membranas.....	49
3.2.2.5- Ensaio de Ultrafiltração.....	50
3.2.2.5.a- Ensaio laboratoriais.....	50
3.2.2.5.b- Ensaio em unidade piloto.....	51
3.2.3- Cálculo das resistências R_m (resistência da membrana), R_p (resistência da camada de polarização), R_g (resistência da camada de gel) e R_c (resistência da colmatagem), durante a ultrafiltração do suco de maçã.....	53
3.2.4 - Determinação dos raios aparentes médios dos poros das membranas.....	54
3.2.5- Análise sensorial do suco de maçã clarificado por ultrafiltração.....	54

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1- Efeito do tipo de solvente na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF.....	55
4.2- Efeito da concentração de LiCl na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF	59
4.3- Efeito da concentração de PVDF e do tipo de solvente na morfologia e desempenho das membranas	66
4.4 - Efeito da adição de PMMA (Polimetacrilato de metila) na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF.....	72
4.5- Efeito da adição de PVP (Polivinilpirrolidona) na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF	79
4.6- Efeito da adição de PVAc (Poliacetato de vinila) na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF.....	84
4.7- Raios aparentes médios dos poros das membranas	89
4.8- Variação nas condições de preparo das membranas e pós-tratamento com clorofórmio	90
4.8.1- Variação na espessura das membranas	91
4.8.2- Variação do tempo de evaporação do solvente	92
4.8.3- Variação na temperatura do banho de coagulação	93
4.8.4- Variação na composição do banho de coagulação.....	94
4.8.5- Efeito do pós-tratamento com clorofórmio.....	96
4.9- Ensaio de ultrafiltração de suco de maçã.....	98
4.9.1- Desempenho das membranas.....	98
4.9.2. Variação nas condições operacionais.....	107
4.9.2.1. Efeito da pressão no fluxo de permeado	107
4.9.2.2. Efeito da temperatura no fluxo de permeado	109
4.9.2.3. Efeito da velocidade tangencial no fluxo de permeado.....	110
4.10 - Estudo comparativo entre fluxos de permeados na clarificação de suco de frutas.....	113
4.11- Ensaio consecutivos de ultrafiltração do suco de maçã com a membrana M26 e o comportamento da turbidez durante o processamento	115

4.12- Resistência das membranas M24-B e M26 aos agentes de limpeza e sanitização	118
4.13- Estabilidade da turbidez durante a estocagem de suco de maçã e limão, clarificados através da membrana M26	120
4.13.1- Suco de maçã a 11,1 ^o Brix, pasteurizado e estocado à temperatura ambiente..	120
4.13.2- Suco de maçã clarificado, concentrado a 70 ^o Brix e estocado à temperatura de refrigeração	121
4.13.3- Suco de limão a 5 ^o Brix, clarificado, pasteurizado e estocado à temperatura ambiente	122
4.14- Histerese	124
4.15- Resistências ao fluxo de massa através da membrana M26	126
4.16 - Análise sensorial do suco de maçã clarificado por ultrafiltração	127
5- CONCLUSÕES.....	129
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	131
APÊNDICE I:	139

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Principais processos com membranas, seus limites de separação e intervalos de pressão normalmente utilizados. -----	6
FIGURA 2 - Principais aplicações para a Osmose Inversa, ultrafiltração e microfiltração -----	7
FIGURA 3 - Repartição dos diâmetros de poros na superfície de uma membrana hipotética de microfiltração -----	10
FIGURA 4 - Distribuição sigmoideal típica da retenção de macromoléculas de diferentes massas moleculares por uma membrana de ultrafiltração -----	12
FIGURA 5 - Camada de gel e perfis de concentração e de velocidade tangencial durante a ultrafiltração de soluções macromoleculares -----	18
FIGURA 6 - Possibilidades de colmatagem num sistema ideal (a) e real (b) -----	20
FIGURA 7 - Proporcionalidade entre pressão e fluxo de permeado para solvente puro e solução de macromoléculas -----	21
FIGURA 8 - Esquema de preparação de membranas pelo processo de separação de fases e coagulação do polímero em banho de não-solvente -----	26
FIGURA 9 - Diagrama ternário para o sistema polímero/solvente/não- solvente -----	27
FIGURA 10 - Processo convencional para clarificação de suco de maçã -----	34
FIGURA 11 - Clarificação de suco de maçã por ultrafiltração tangencial -----	35
FIGURA 12 - Microfotografia da superfície do suporte de Poliéster-Polipropileno utilizado na preparação das membranas -----	41
FIGURA 13 - Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios laboratoriais -----	43
FIGURA 14 - Esquema do equipamento piloto de ultrafiltração utilizado na clarificação do suco de maçã, uva e limão -----	44
FIGURA 15 - Vista em explosão mostrando detalhes da célula de ultrafiltração -----	44
FIGURA 16 - Disposição das células de ultrafiltração no equipamento piloto -----	45

FIGURA 17 - Condições utilizadas no preparo das membranas-----	47
FIGURA 18 - Microfotografias das fraturas das membranas preparadas a partir de PVDF a 15,0% em DMF, DMA e DMSO, coaguladas em água-----	56
FIGURA 19 - Fluxo de água através das membranas de PVDF em função do tipo de solvente utilizado em sua preparação-----	58
FIGURA 20 - Fluxo de solução de BSA e sua retenção pelas membranas em função do tipo de solvente utilizado em sua preparação-----	58
FIGURA 21- Microfotografias das fraturas das membranas, mostrando o efeito da concentração de LiCl na morfologia das membranas de PVDF a 15,0%----	60
FIGURA 22 - Volume de água necessário para coagular o PVDF em DMA em função da concentração de LiCl na solução polimérica -----	61
FIGURA 23 - Saída do LiCl da membrana para o banho de coagulação -----	62
FIGURA 24- Espectros no infravermelho de membranas preparadas com e sem adição de LiCl, após permanência de 4 horas no banho de coagulação. ---	63
FIGURA 25 - Fluxo de água através das membranas de PVDF em DMA em função da concentração de LiCl na solução polimérica -----	64
FIGURA 26 - Fluxo de solução de BSA e sua retenção em membranas preparadas com diferentes concentrações de LiCl -----	65
FIGURA 27 - Microfotografias das fraturas de membranas preparadas a partir de diferentes concentrações de PVDF em DMF e DMA -----	67
FIGURA 28 - Microfotografias das fraturas das membranas M3 e M6, mostrando detalhes das regiões esponjosas-----	68
FIGURA 29 - Volume de água necessário para coagular o PVDF em solução a 1,0% dissolvido em DMA e DMF -----	69
FIGURA 30 - Fluxo de permeado para a solução de BSA e sua retenção em função da pressão para as membranas M2 (a) e M5 (b). -----	71
FIGURA 31- Microfotografias das fraturas das membranas preparadas a partir de PVDF e PMMA em diferentes concentrações -----	73
FIGURA 32 - Microfotografias das fraturas das membranas M7 e M9, mostrando detalhes das regiões esponjosas-----	74
FIGURA 33 - Calorimetria de varredura diferencial para diferentes composições da blenda PVDF/PMMA-----	75

FIGURA 34 - Cristalinidade relativa do PVDF em função da concentração de PMMA na blenda -----	76
FIGURA 35 - Microfotografias da superfície dos filmes de PVDF, PMMA e das blendas formadas em diferentes proporções -----	77
FIGURA 36 - Espectros no infravermelho de membranas preparadas a partir da blenda PVDF/PMMA e o efeito do pós-tratamento com clorofórmio -----	78
FIGURA 37- Microfotografias das fraturas das membranas preparadas com diferentes concentrações de PVP. -----	80
FIGURA 38 - Microfotografias das fraturas das membranas M13 e M15, mostrando detalhes das regiões esponjosas -----	81
FIGURA 39 - Espectros no infravermelho de membranas preparadas a partir de PVDF/PVP -----	83
FIGURA 40 - Microfotografias da membrana M16 (17,5%PVDF/5,0%PVAc). Fratura (a), superfície (b) e detalhe da região esponjosa entre as cavidades (c) ---	86
FIGURA 41 - Calorimetria de varredura diferencial para diferentes composições da blenda PVDF/PVAc -----	87
FIGURA 42 - Espectros no infravermelho do PVDF, PVAc e da blenda resultante -----	88
FIGURA 43 - Espectros no infravermelho de membranas preparadas a partir da blenda PVDF/PVAc e efeito do pós - tratamento com clorofórmio -----	89
FIGURA 44- Raio médio dos poros das membranas M1 a M18 -----	90
FIGURA 45 - Microfotografias das fraturas das membranas a partir de 20% PVDF/1,0% PMMA em função de suas espessuras. -----	91
FIGURA 46 - Microfotografias das fraturas das membranas de PVDF coaguladas a diferentes temperaturas -----	94
FIGURA 47 - Microfotografias das fraturas das membranas de PVDF, mostrando o efeito da composição do banho de coagulação em suas morfologias -----	95
FIGURA 48 - Calorimetria de varredura diferencial de membranas de PVDF com e sem CHCl_3 -----	97
FIGURA 49- Efeito da concentração de LiCl utilizado na preparação das membranas, no fluxo de permeado (suco de maçã clarificado) através das membranas de PVDF/PVAc (M16) -----	99

FIGURA 50 - Fluxo de permeado (suco clarificado de maçã) através das membranas apresentadas na TABELA 13	101
FIGURA 51 - Microfotografias da membrana M26 e do suporte mostrando detalhes de suas estruturas	103
FIGURA 52 - Efeito da pressão sobre o fluxo de água através da membrana M26	104
FIGURA 53 - Fluxos de permeado para os sucos de maçã, limão e uva através da membrana M26	105
FIGURA 54 - Ação das enzimas sobre o fluxo de permeado para os sucos de maçã e uva através da membrana M26	107
FIGURA 55 - Efeito da pressão sobre o fluxo de permeado para o suco de maçã através da membrana M26	108
FIGURA 56 - Efeito da temperatura sobre o fluxo de permeado para o suco de maçã através da membrana M26	109
FIGURA 57 - Efeito da turbulência sobre o fluxo de permeado para o suco de maçã através da membrana M26	110
FIGURA 58- Microfotografias da membrana M26, após filtração do suco de maçã por 8 horas. a- fratura mostrando a camada de gel formada após filtração perpendicular; b- detalhe da superfície do gel; c- fratura da membrana após filtração tangencial (0,6m/s)	111
FIGURA 59 - Efeito da velocidade tangencial do suco de maçã no fluxo de permeado através da membrana M26	112
FIGURA 60 - Comportamento do fluxo de permeado (suco clarificado de maçã) durante 5 consecutivos processamentos de 6 horas, através da membrana M26, intercalados pelos programas de limpeza e sanitização da membrana	116
FIGURA 61 - Qualidade do suco de maçã clarificado por ultrafiltração através da membrana M26, quanto à turbidez, em função do tempo de processamento	117
FIGURA 62 - Espectros no infravermelho da membrana M24-B, submetida a diferentes tratamentos com soluções de limpeza e sanitizantes	118

FIGURA 63 - Espectros no infravermelho da membrana M26, submetida a diferentes tratamentos com soluções de limpeza e sanitizantes -----	119
FIGURA 64- Comportamento da turbidez nefelométrica e espectrofotométrica do suco de maçã a 11,1° Brix, clarificado através da membrana M26 e estocado por 6 meses à temperatura ambiente.-----	120
FIGURA 65 - Comportamento da turbidez nefelométrica e espectrofotométrica do suco de maçã a 70° Brix, previamente clarificado através da Membrana M26 e estocado por 6 meses à temperatura de refrigeração. -----	122
FIGURA 66 - Comportamento da turbidez nefelométrica e espectrofotométrica do suco de limão a 5° Brix, clarificado através da Membrana M26 e estocado por 6 meses à temperatura ambiente-----	123
FIGURA 67 - Histerese para as membranas M26 (a) e M24-B (b) a diferentes temperaturas -----	125
FIGURA 68- Resistências ao fluxo de massa durante a ultrafiltração do suco de maçã-----	126
FIGURA 69- Representação da escala hedônica da avaliação sensorial do suco de maçã clarificado por ultrafiltração, através da membrana M26 -----	128

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Principais processos com membranas e a força motriz necessária à separação -----	5
TABELA 2 - Tamanho das partículas causadoras de turbidez em suco de maçã e velocidade de decantação -----	34
TABELA 3 - Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo e retenção para a BSA em membranas de PVDF -----	66
TABELA 4 - Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo e retenção para a BSA em membranas de PVDF e PVDF/PMMA -----	72
TABELA 5- Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo e retenção para a BSA em membranas de PVDF/PMMA/PVP -----	79
TABELA 6 - Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo e retenção para a BSA em membranas de PVDF/PVAc -----	85
TABELA 7 - Dados de fluxo e retenção da BSA em membranas preparadas a partir de 20,0% PVDF/1,0% PMMA, preparadas em DMF, em função de suas espessuras -----	91
TABELA 8 - Dados de fluxo e retenção da BSA em membranas de PVDF em função do tempo de evaporação do solvente (DMF) -----	92
TABELA 9 - Dados de fluxo e retenção da BSA em membranas de PVDF em função da temperatura do banho de coagulação -----	93
TABELA 10 - Dados de fluxo e retenção de BSA em membranas de PVDF em função da composição do banho de coagulação -----	95
TABELA 11 - Dados de fluxo e retenção de BSA em membranas de PVDF, submetidas ao pós-tratamento com clorofórmio. -----	96
TABELA 12 - Resultados das análises realizadas nos sucos antes da clarificação -----	98
TABELA 13- Composição das soluções poliméricas utilizadas na preparação das membranas para clarificação do suco de maçã -----	100

TABELA 14- Dados de literatura para fluxo de permeado durante a clarificação de suco de frutas e as condições operacionais utilizadas. Comparação com os dados do presente trabalho -----	114
---	-----

NOMENCLATURA

- J - fluxo de solvente
N - número de poros por unidade de superfície
dp - diâmetro de poros
P - pressão
 ΔP - diferença de pressão transmembrana
 $\Delta \pi$ - pressão osmótica
r - raio do poro
 γ - tensão interfacial
 θ - ângulo de contato
l - comprimento do poro
 ε - porosidade
 τ - fator de tortuosidade
 Ψ - diferença de concentração de soluto entre a solução e junto à membrana
 δ - espessura da zona de polarização
 R_m - resistência da membrana
 R_p - resistência da zona de polarização
 R_g - resistência da camada de gel
 R_c - resistência devido à colmatagem
 C_o - concentração de soluto na solução
 C_m - concentração de soluto na zona de polarização
 C_{lim} - concentração de soluto junto à membrana
 C_p - concentração da macromolécula no permeado
 C_c - concentração da macromolécula no concentrado
 R_a - retenção absoluta
D - coeficiente de difusão do solvente
K - coeficiente de transferência de massa
V - volume de permeado

RESUMO

Membranas microporosas e assimétricas foram preparadas pela técnica de inversão de fases a partir de PVDF (Polifluoreto de vinilideno) puro ou associado a outros polímeros, como o PMMA (Polimetilmetacrilato), PVP (polivinilpirrolidona) e PVAc (Poliacetato de vinila). Foi feito um estudo dos efeitos da variação nas condições de preparo das membranas. Constataram-se que diferenças morfológicas e funcionais são acentuadas, mesmo quando pequenas variações são introduzidas, tanto na composição da solução polimérica, quanto nas condições de preparo das membranas.

As principais técnicas utilizadas na caracterização das membranas foram a microscopia eletrônica de varredura, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a calorimetria de varredura diferencial e ensaios de permeabilidade e retenção.

As membranas com melhores desempenhos foram utilizadas na clarificação de suco de frutas, principalmente de maçã, através de uma unidade piloto de ultrafiltração. Fluxos de permeado da ordem de 170 L/hm^2 foram obtidos com membranas de PVDF/PVAc, a 50°C , $2,0 \text{ Kg/cm}^2$ e com velocidade tangencial de $0,8 \text{ m/s}$. Após limpeza e sanitização, o fluxo de permeado através da membrana, retornou aos valores iniciais demonstrando a reversibilidade do processo de colmatagem.

Todos os sucos clarificados apresentaram turbidez inferior a $2,0 \text{ NTU}$, mesmo após estocagem por um período de 6 meses à temperatura ambiente, podendo ser considerados como de excelente qualidade.

Pela determinação das resistências individuais ao fluxo de permeado, verificou-se que a mais importante delas é devida à camada de gel que se forma na superfície da membrana que passa a funcionar como uma segunda membrana.

A análise sensorial do suco de maçã, elaborado a partir do concentrado estocado por 6 meses, sob refrigeração, comprovou a qualidade do produto.

SUMMARY

Microporous asymmetric membranes were prepared using the technique of phase inversion from both pure PVDF (Polyvinylidene fluoride) and PVDF associated with other polymers such as PMMA (Polymethylmethacrylate), PVP (Polyvinylpyrrolidone) and PVAc (Polyvinylacetate). The effects of varying the conditions of preparation of the membranes were studied. Accentuated morphological and functional differences were shown to be produced with relatively small variations both in the composition of the polymeric solution and in the conditions used to prepare the membranes.

The main techniques used to characterize the membranes were scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and permeability and retention assays.

Membranes showing the best performances were used to clarify fruit juices, mainly apple juice, using a pilot-scale ultrafiltration unit. Permeate flow rates of the order of 170 L/hm^2 were attained with PVDF/PVAc membranes at 50°C , 2.0 Kg/cm^2 and a tangential velocity of 0.8 m/s . After cleaning and sanitization of the membrane, the flow rate returned to the initial values.

All the clarified juices showed turbidity values below 2.0 NTU (Nephelos Turbidity Units) even after 6 months storage at room temperature.

It was shown that the major factor causing resistance to permeate flow was the layer of gel forming at the filter surface during clarification.

A sensory analysis of the apple juice, reconstituted after 6 months refrigerated storage in the concentrated form, demonstrated the high quality of the product.

1- INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o problema energético, a busca de produtos alimentícios de melhor qualidade e a valorização de seus subprodutos, vêm privilegiando o surgimento de processos alternativos de fracionamento e concentração. Dentre esses processos, destacam-se aqueles que utilizam membranas como a osmose inversa, ultrafiltração, microfiltração, eletrodialise e pervaporação que vêm, cada vez mais, sendo mundialmente utilizados.

Na escolha de um destes processos, isolados ou em conjunto, devem sempre ser consideradas as características da solução a ser processada e do produto final desejado, além de sua sensibilidade térmica e comparação com os processos convencionais de separação. Devem-se, ainda, privilegiar os aspectos econômicos e de qualidade (MEINDERSMA & KUCZYNSKI, 1996).

A concentração de produtos lácteos e a clarificação de bebidas, são os exemplos mais importantes da aplicação destes processos nas indústrias de alimentos. A clarificação de suco de frutas, como o de maçã, uva e limão, permite a retirada total de polissacarídios, parte das enzimas e outros materiais coloidais que provocam a turbidez e levam à formação de gel quando estes produtos clarificados são concentrados a valores próximos a 80°Brix.

Cada vez mais, o mercado internacional exige que a maioria dos sucos sejam clarificados e que tenham boa estabilidade frente ao turvamento ou aparecimento de névoa. Através da ultrafiltração é possível a produção deste tipo de suco com aparência cristalina, livre de microorganismos e partículas em suspensão e com excelente estabilidade durante a estocagem. Além disto, o processo permite a elaboração de um produto com melhor qualidade e menor custo quando comparado com os processos convencionais de filtração.

O desenvolvimento na área de polímeros, durante as últimas décadas, favoreceu o surgimento de materiais mais resistentes e apropriados para a preparação de diferentes tipos de membranas, atendendo às exigências particulares de cada processo. Não só o material empregado, mas também as variações nas condições de preparo das membranas, são de importância fundamental no estabelecimento de suas características morfológicas e funcionais.

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos, no sentido de melhor entendimento sobre a termodinâmica e a cinética do processo de coagulação do polímero durante a preparação das membranas, como será visto posteriormente.

A aplicação destes processos vem se estendendo às indústrias químicas e farmacêuticas, graças à resistência de muitas destas membranas, principalmente as de material cerâmico, frente aos agentes quimicamente agressivos utilizados como fluido de processo ou em soluções de limpeza e sanitização.

Apesar do desenvolvimento importante já alcançado nesta área, muito, ainda, há que ser investigado sobre novos materiais e técnicas de preparo das membranas. Podem ser citados como exemplo o estudo de suas configurações (plana, tubular, espiral ou fibra oca), as condições operacionais durante a filtração, o equacionamento e melhor entendimento dos fenômenos que provocam redução do fluxo de permeado e, finalmente, o preparo adequado do produto a ser processado (HALLSTRÖM et alii, 1989).

Mesmo com estas limitações, acredita-se que estes processos, aos poucos, irão substituindo aqueles de separação já tradicionais. Prova disto é o aparecimento, cada vez maior, de grupos de pesquisas surgidos a partir do desenvolvimento da primeira membrana assimétrica de acetato de celulose, por Loeb e Sourirajan (SHOJAIE et alii, 1994), pelo número crescente de trabalhos publicados e pelo aumento gradual na aplicação destes processos que movimentou em 1995, mais de 1 bilhão de dólares em todo o mundo.

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos principais a preparação, caracterização e aplicação de membranas microporosas e assimétricas a partir do PVDF - Polifluoreto de vinilideno. Este polímero foi escolhido pela sua reconhecida estabilidade frente aos agentes

quimicamente agressivos, normalmente utilizados nas soluções de limpeza e sanitização de membranas. Ele é termoestável e apresenta propriedades físicas importantes quando utilizado na preparação de membranas. Acredita-se, ser enorme o potencial deste polímero, isolado ou em conjunto com outros polímeros, na preparação de membranas de ultra e microfiltração.

Neste trabalho, outros polímeros foram utilizados juntamente com o PVDF, como aditivos poliméricos, com o objetivo único de aumentar a permeabilidade das membranas, mantendo-se o nível de retenção dentro de limites desejados. Foi feito um estudo detalhado da morfologia das membranas, em função de sua composição química e das variações durante o seu preparo. A termoanálise e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram as principais ferramentas utilizadas para a investigação da estabilidade e da compatibilidade das blends.

Membranas com melhores desempenhos, como as preparadas à base de PVDF/PMMA PVDF/PVP e PVDF/PVAc, foram utilizadas na clarificação do suco de maçã, em escala piloto e verificado o efeito da variação dos parâmetros operacionais sobre a taxa de fluxo de permeado (suco clarificado). Foi investigada, ainda, a contribuição dos diferentes fenômenos que surgem durante a ultrafiltração e têm, como consequência, efeito importante na redução do fluxo de permeado.

A qualidade do suco clarificado foi avaliada através de análises físicas e sensoriais.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão é composta de 3 partes:

1. A primeira trata dos principais processos com membranas, com destaque para a microfiltração e a ultrafiltração, princípios e parâmetros operacionais e os fenômenos envolvidos durante o processo.
2. A segunda faz uma abordagem sobre as técnicas e materiais utilizados na preparação de membranas.
3. Finalmente, a terceira trata da aplicação recente da micro e da ultrafiltração na clarificação e estabilização de suco de frutas.

2.1- Principais processos com membranas: princípios, parâmetros operacionais e fenômenos envolvidos

Os processos de separação com membranas semi-permeáveis vêm, cada vez mais, se tornando importantes como alternativas aos processos convencionais de separação nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas e de alimentos (MAZID, 1988).

Em muitos casos, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e maior qualidade do produto final, são os principais atrativos para estes processos.

Em escala industrial, diferentemente da utilizada em laboratórios, são processados grandes volumes de fluidos e o desempenho da membrana - volume processado por unidade de tempo - é importante para a viabilidade do processo. Portanto, membranas que apresentem altas taxas de fluxo, sem detrimento de suas propriedades seletivas, são desejáveis.

Estes processos podem ser classificados quanto ao tipo de membrana utilizada na separação, princípio de operação e fenômenos envolvidos ou então, como mostrado na **TABELA 1**, através da força motriz promotora da separação.

TABELA 1 - Principais processos com membranas e a força motriz necessária à separação

PROCESSOS COM MEMBRANAS	FORÇA MOTRIZ NA SEPARAÇÃO
Osmose inversa	Diferença de pressão
Ultrafiltração	Diferença de pressão
Microfiltração	Diferença de pressão
Pervaporação	Diferença de pressão (vácuo)
Diálise	Diferença de concentração
Eletrodíálise	Diferença de potencial elétrico

Neste trabalho, são de maior interesse os processos que utilizam membranas microporosas como a microfiltração e a ultrafiltração, embora a osmose inversa seja considerada em algumas abordagens.

Não são observadas diferenças significativas entre os processos de microfiltração e ultrafiltração, a não ser pelo menor diâmetro dos poros das membranas de ultrafiltração e da pressão maior, normalmente utilizada, para se promover a separação e ou concentração de macromoléculas.

Comparativamente com a osmose inversa, as diferenças são relevantes. A pressão de trabalho na osmose inversa é muito superior para se conseguir um fluxo de permeado que seja compatível com a realidade industrial. A membrana é relativamente densa, praticamente sem poros. Como os componentes são transportados pelo mecanismo da solução-difusão, a natureza química do material que constitui a membrana é de fundamental importância na separação.

A diferença entre estes 3 processos em função do diâmetro das partículas e/ou moléculas a serem separadas e da pressão utilizada, é mostrada na **FIGURA 1**.

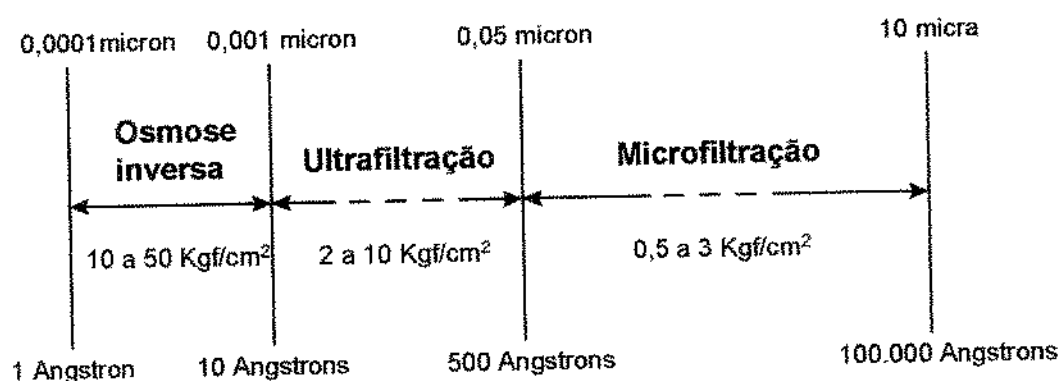


FIGURA 1 - Principais processos com membranas, seus limites de separação e intervalos de pressão normalmente utilizados.

Fonte: Modificado de GYURE (1992)

Enquanto a osmose inversa é utilizada na retenção de íons metálicos, sais em solução e açúcares de baixa massa molecular, a microfiltração é normalmente utilizada para remover partículas em suspensão e células em processos fermentativos e na clarificação

de líquidos. Intermediária a estes dois processos, a ultrafiltração é um técnica efetiva para a concentração ou fracionamento de macromoléculas ou quando se deseja um permeado cristalino, livre de qualquer partícula em suspensão.

Num equipamento de ultrafiltração industrial (fluxo tangencial), a solução a tratar circula sob pressão em contato com uma membrana finamente porosa. Sob efeito desta pressão, o solvente (normalmente água) e os solutos de baixa massa molecular, passam através da membrana, constituindo o permeado, e as macromoléculas e partículas coloidais são retidas. A membrana atua, portanto, como uma peneira molecular.

O material retido tende a se acumular na superfície da membrana e forma, apesar do arraste tangencial, uma camada que, embora seja muito pouco espessa (algumas micras), oferece uma resistência adicional ao fluxo de solvente. Sob certas condições, a concentração destes solutos macromoleculares favorece a formação de um gel que pode crescer com o tempo e provocar, ainda mais, uma diminuição progressiva no rendimento do processo. Esta camada de gel só é eliminada durante os procedimentos de limpeza da membrana. Estes fenômenos serão, posteriormente, vistos em detalhes.

Aplicações importantes para a osmose inversa, ultrafiltração e microfiltração, nas indústrias de alimentos, são mostradas na **FIGURA 2**.

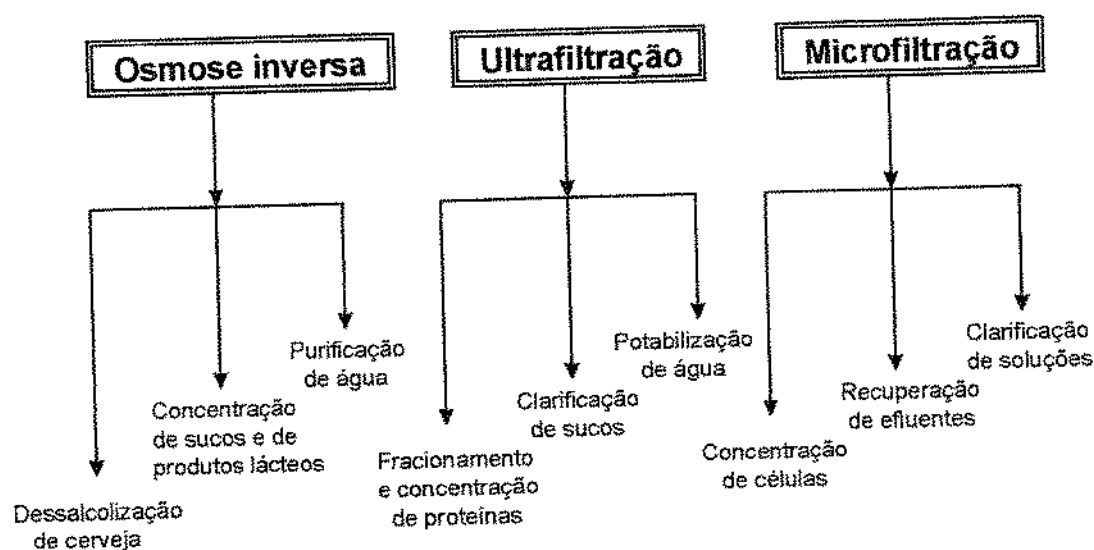


FIGURA 2 - Principais aplicações para a Osmose Inversa, ultrafiltração e microfiltração

Membranas de Ultrafiltração

A partir do desenvolvimento da membrana assimétrica de acetato de celulose por Loeb e Sourirajan no início da década de 60, os processos com membranas microporosas experimentaram um grande avanço.

Membranas assimétricas são caracterizadas por possuírem pele filtrante com espessura freqüentemente variando entre 0,5 e 3 micra. São suportadas por uma subcamada de alta porosidade com estrutura tipo esponja (com diâmetro de poros crescendo em direção ao suporte) e/ou com cavidades, que lhes conferem resistência mecânica e oferece pouca resistência ao fluxo de solvente, quando comparadas com as membranas densas ou simétricas (KESTING, 1985). A pele filtrante e a subcamada são preparadas a partir do mesmo material e num único processo, geralmente por inversão de fases e coagulação do polímero em banho de um não solvente, como será visto posteriormente. A filtração é de superfície, ao contrário dos processos convencionais, onde a retenção de solutos se dá em toda a seção transversal da membrana, dificultando o transporte de solvente e a sua limpeza e recuperação.

2.1.1- Classificação das membranas

As membranas derivadas do acetato de celulose são mais sensíveis ao pH e temperatura. Muito utilizadas em osmose inversa, são conhecidas como sendo de 1ª geração. As de 2ª geração são preparadas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poliacrilonitrila, polieterimida e polifluoreto de vinilideno. São mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes e toleram muito bem, sem comprometimento de suas estruturas, temperaturas próximas ou mesmo superiores a 100°C. As membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos são classificadas como de 3ª geração. São utilizados pós muito finos, geralmente de zircônia ou alumina (α ou γ), sinterizados entre si. A granulometria do pó aumenta da superfície filtrante em direção ao

suporte, para garantir resistência mecânica e, da mesma forma que nas membranas orgânicas, não oferecer ou oferecer pouca resistência ao fluxo de solvente.

2.1.2- Características das membranas

Consideraremos aqui 4 importantes características das membranas: espessura, porosidade, diâmetro de poros (seletividade) e permeabilidade.

2.1.2.1- Espessura

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

As membranas utilizadas industrialmente, e todas aquelas preparadas e utilizadas no presente trabalho, apresentam, ainda, um suporte macroporoso para aumentar a sua resistência, preparado a partir de outro material, onde a membrana é depositada durante a sua elaboração. Esta nova resistência precisa ser considerada e sempre é inferior à da subcamada. Portanto, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso, funcionam como resistências decrescentes e em série.

A própria membrana pode ser enxertada com um outro polímero (IWATA & MATSUDA, 1988) ou servir como suporte quando recoberta com outros polímeros para modificar a sua seletividade. Membranas de PVDF foram recobertas com PEBAX (um copolímero de amida e etileno glicol) para aumentar a sua hidrofiliabilidade e nível de retenção, com resultados bastante satisfatórios (NUNES, 1993).

2.1.2.2- Porosidade

A porosidade não deve ser confundida com tamanho de poros e sim como uma relação entre a parte sólida e os poros da membrana, ou seja, a "quantidade" de vazios em sua estrutura (porosidade global). A porosidade pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante) e, neste caso, será expressa em poros/cm² (densidade de poros). Pode, ainda, ser referida a toda a membrana e ser expressa como sendo {1 -

(densidade da membrana/densidade do polímero)} e, neste caso, deve-se considerar a membrana sem o suporte.

Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Um aumento na porosidade superficial não implica necessariamente em redução nos níveis de retenção de macromoléculas, já que este aumento pode ser devido ao maior número de poros e não a um aumento em seus diâmetros. Desta forma, o termo porosidade deve ser empregado com cautela e seguido de maiores explicações.

A porosidade de uma membrana está relacionada diretamente com todo o processo utilizado em sua preparação ou em seu pós-tratamento, portanto, é controlável, como será mostrado neste trabalho.

2.1.2.3- Diâmetro de poros (seletividade)

A determinação do diâmetro de poros de uma membrana é de importância para a sua caracterização. Não se pode falar em diâmetro de poros único. Existe de fato, uma certa repartição (distribuição binodal), em torno de um diâmetro médio (FIGURA 3).

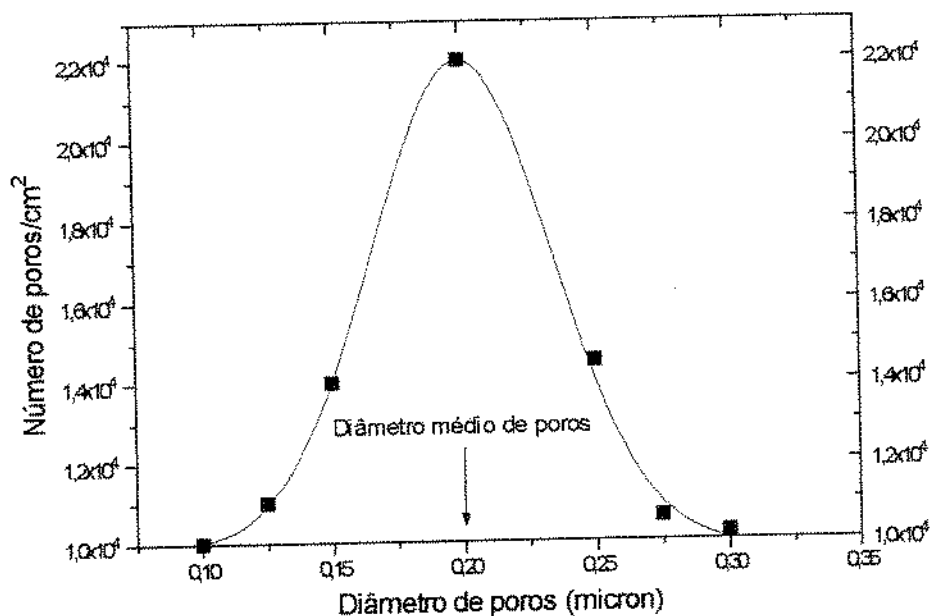


FIGURA 3 - Repartição dos diâmetros de poros na superfície de uma membrana hipotética de microfiltração Fonte: Modificado de MOULIN (1987)

Como a pele filtrante é a camada seletiva, é de interesse maior a determinação do perfil de poros nesta região. Membranas de ultrafiltração geralmente apresentam diâmetro médio de poros médio variando entre 10 e 500Å (0,001 a 0,05µm).

Não é uma tarefa muito fácil a determinação experimental, com precisão, do diâmetro médio dos poros de uma membrana. Os métodos mais utilizados são:

a - Medida direta com auxílio do microscópio eletrônico de varredura: Após o registro da imagem obtida através de um microscópio eletrônico e com auxílio de uma estação de tratamento de imagens, pode-se medir o diâmetro dos poros na superfície com relativa facilidade. A técnica é limitada quando os poros são muito pequenos e com grande dispersão no tamanho, ou ainda, quando fraturas estão presentes na superfície, não significando necessariamente poros.

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

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

equação 2.1

onde:

r = raio do poro

γ = tensão interfacial

θ = ângulo de contato entre o líquido e a membrana

P = Pressão aplicada

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

c - Porosimetria de deslocamento de líquido: O princípio deste método consiste na utilização de 2 líquidos imiscíveis com tensões interfaciais conhecidas. A membrana é preenchida com um dos líquidos e o outro é forçado gradualmente e sob pressão através

da membrana. O fluxo de permeado é medido e a pressão de equilíbrio registrada. Combinando-se a equação de Cantor com a equação de Hagen-Poiseuille, é possível determinar, da mesma forma que na porosimetria de mercúrio, o perfil de distribuição do diâmetro dos poros de uma membrana. A vantagem do método é que baixas pressões são utilizadas (BOTTINO et alii, 1991).

d - Uso de soluções de polímeros polidispersos: Como, de fato, os poros estão distribuídos de forma binodal em função de seus diâmetros na superfície de uma membrana, a retenção de macromoléculas apresenta, então, uma dependência na forma sigmoidal frente a sua massa molecular, como mostrado na **FIGURA 4**.

Normalmente, soluções de polímeros como polióxido etileno ou polietileno glicol de diferentes massas moleculares são utilizadas para determinação do ponto de corte e da zona de corte de membranas de ultrafiltração (URAGAMI et alii, 1980; GOTOH et alii, 1993).

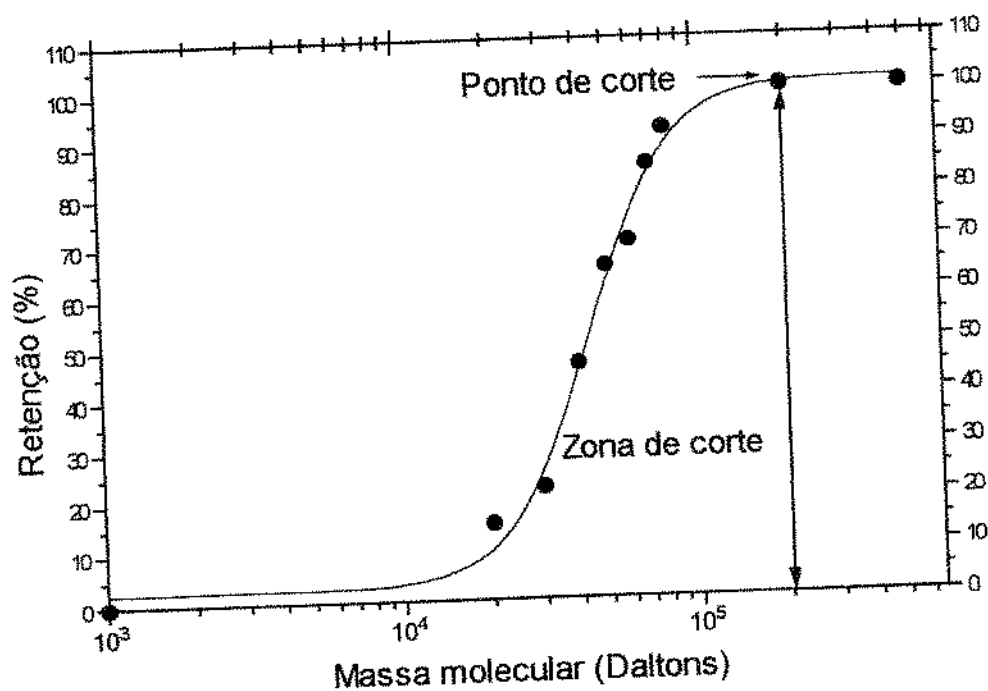


FIGURA 4 - Distribuição sigmoidal típica da retenção de macromoléculas de diferentes massas moleculares por uma membrana de ultrafiltração

Modificado de MOULIN (1987)

Quanto maior a inclinação da curva, menor a dispersão no diâmetro de poros na superfície da membrana. Este método é o mais largamente utilizado para determinar a zona e o ponto de corte de uma membrana. A zona de corte representa a região onde macromoléculas de diferentes massas moleculares são parcialmente retidas e o ponto de corte é expresso como a massa molecular da menor molécula retida. Para alguns autores, valores de retenção superiores a 90%, já são considerados como retenção total (EYKAMP & STEEN, 1987; SARBOLOUKI, 1984).

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

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

A retenção é expressa por:

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

equação 2.2

onde:

R% - Retenção percentual

C_p - Concentração da macromolécula no permeado

C_c - Concentração da macromolécula no concentrado

2.1.2.4 - Permeabilidade

A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. O mecanismo de transporte aceito é o do fluxo capilar convectivo, onde cada poro é assimilado a um capilar, sendo o fluxo total, a soma de todos os escoamentos (DUCLERT, 1990).

A permeabilidade à água é uma das medidas mais importantes. Sua determinação é simples, não destrutiva e fundamental na caracterização de uma membrana. Além de permitir avaliar a sua porosidade superficial e da subestrutura, fornece informações sobre suas propriedades hidrofílicas - hidrofóbicas.

O transporte de solvente aquoso e puro, através de uma membrana, pode ser expresso pela lei de Hagen-Poiseuille. Se assumirmos o meio poroso a um conjunto de N capilares de diâmetro dp , o fluxo de solvente é dado pela relação:

$$J = N \cdot \pi \cdot dp^4 \cdot \Delta P / 128 \cdot \mu \cdot l$$

equação 2.3

onde:

J - Fluxo de solvente

N - Número de poros por unidade de superfície

dp - diâmetro de poros

ΔP - Pressão transmembrana

μ - Viscosidade dinâmica

l - Comprimento do poro

Substituindo N por sua expressão em função da porosidade ε , do fator de tortuosidade τ e do diâmetro dos capilares dp ,

$$N = (4 \cdot \varepsilon) / (\pi \cdot \tau \cdot dp^2)$$

equação 2.4

a equação passa a ser escrita:

$$J = (\varepsilon \cdot dp^2 / 32 \cdot l \cdot \tau) \times (\Delta P / \mu) = \Delta P / \mu \cdot R_m$$

equação 2.5

onde:

R_m - Resistência total da membrana

Para uma dada membrana, onde as características geométricas são fixadas (ε, τ, dp e l constantes), o fluxo de permeado depende apenas da pressão aplicada e da viscosidade do solvente. Se estes parâmetros não variam, o fluxo deve ser constante e o fator tempo não intervém na equação acima. Na prática, um aumento de pressão pode provocar compactação de uma membrana orgânica, modificando sua característica morfológica (PERSSON et alii, 1995) e resultando numa redução de fluxo.

O fluxo normalmente é expresso em L/hm^2 ou Kg/hm^2 e sendo sempre conveniente e desejável expressá-lo desta forma (quantidade de permeado que atravessa a membrana, por unidade de tempo em uma determinada área), porque permite comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas.

Quando da ultrafiltração de soluções quimicamente complexas, como os produtos lácteos ou sucos de frutas por exemplo, apresentando diferentes tipos de macromoléculas e de massas moleculares variadas e partículas em suspensão, têm-se que considerar outras resistências ao fluxo de permeado. Desta forma, a equação anterior é desdobrada e passa a ser escrita:

$$J = (\Delta P - \Delta\pi) / \mu (R_m + R_p + R_g + R_c)$$

equação 2.6

onde:

J - Fluxo de permeado (solvente mais soluto de baixa massa molecular)

ΔP - Pressão mecânica aplicada

$\Delta\pi$ - Pressão osmótica

μ - Viscosidade da solução

R_m - Resistência da membrana

R_p - Resistência da zona de polarização

R_g - Resistência da camada de gel

R_c - Resistência devida à colmatagem (bloqueamento dos poros)

O termo $\Delta\pi$ tem significado somente quando a membrana apresenta diâmetros de poros muito pequenos e moléculas de pequena massa molecular são retidas, já que a pressão osmótica depende fundamentalmente do tamanho e da concentração das moléculas. Portanto, moléculas pequenas a altas concentrações junto à superfície filtrante, resultam em uma pressão osmótica importante que reduz parcialmente o efeito da pressão mecânica, como acontece no processo de osmose inversa.

Todas estas resistências têm valores diferentes, dependendo do material constituinte da membrana e das condições operacionais adotadas durante a filtração, como será visto a seguir.

2.1.3- Fenômenos envolvidos no processo

Ocorre, nos primeiros instantes da ultrafiltração, uma redução importante no fluxo de permeado, que é atribuída a associação de 3 fenômenos distintos e interligados que limitam o transporte de solvente: a polarização por concentração, a formação de uma camada de gel e a colmatagem.

2.1.3.1- Polarização por concentração

Observa-se sempre que, durante a filtração, a concentração de macrossolutos na vizinhança imediata da membrana é superior em relação à concentração da solução. Isto cria um gradiente de concentração que é compensado, em parte, por uma difusão destes solutos no sentido contrário ao do solvente que permeia a membrana, devido à diferença de concentração entre C_0 e C_m , como ilustrado na **FIGURA 5**.

Têm-se que :

$$J = (J_1 \cdot V \cdot C) - D \cdot dc_m / dx$$

equação 2.7

onde:

$D \cdot dc_m / dx$ é o fluxo de soluto devido a difusão, que obedece à lei de Fick, com:

C_m - Concentração do soluto na zona de polarização

D - Coeficiente de difusão do soluto

X - Espessura da zona de polarização (δ)

Integrando a equação acima, sobre toda a espessura da zona de polarização, teremos a densidade de fluxo volumétrico:

$$J \cdot V = D / \delta \cdot \ln \{ (C_{lim} - C_p) / (C - C_p) \} \quad \text{equação 2.8}$$

onde:

$K = D / \delta$ - Coeficiente de transferência de massa

C_{lim} - Concentração de soluto na solução junto à membrana (zona de polarização)

E se a membrana retém completamente o soluto:

$$J \cdot V = K \ln (C_{lim} / C) \quad \text{pois } C_p = 0 \quad \text{equação 2.9}$$

Para um determinado meio, a membrana pode ser caracterizada pelo fator de polarização:

$$\psi = C_{lim} / C_0 \quad \text{equação 2.10}$$

onde:

C_0 - Concentração de solutos na solução (fora da zona de polarização), ou para a retenção absoluta:

$$R_a = 1 - C_p / C_{lim} \quad \text{equação 2.11}$$

A concentração C_{lim} é a diferença entre a convecção (aporte de partículas junto à vizinhança da membrana devido ao fluxo de solvente) e a difusão (migração de partículas no sentido inverso ao gradiente de concentração).

A zona de polarização não pode ser evitada, mas os seus efeitos na redução do fluxo de permeado, pode ser controlado através das condições operacionais, como baixa pressão e alta turbulência junto à superfície da membrana (BADER & VEENTRA, 1996; IRITANI et alii, 1991)

2.1.3.2- Formação da camada de gel

Quando a concentração de partículas junto à superfície filtrante atinge um determinado valor, não varia mais. Se forma, então, uma camada de gel, por precipitação de macromoléculas sobre a membrana. Esta, perturba o funcionamento hidrodinâmico do sistema pelo aparecimento de uma resistência suplementar R_g e de novas características e separação como representado na FIGURA 5.

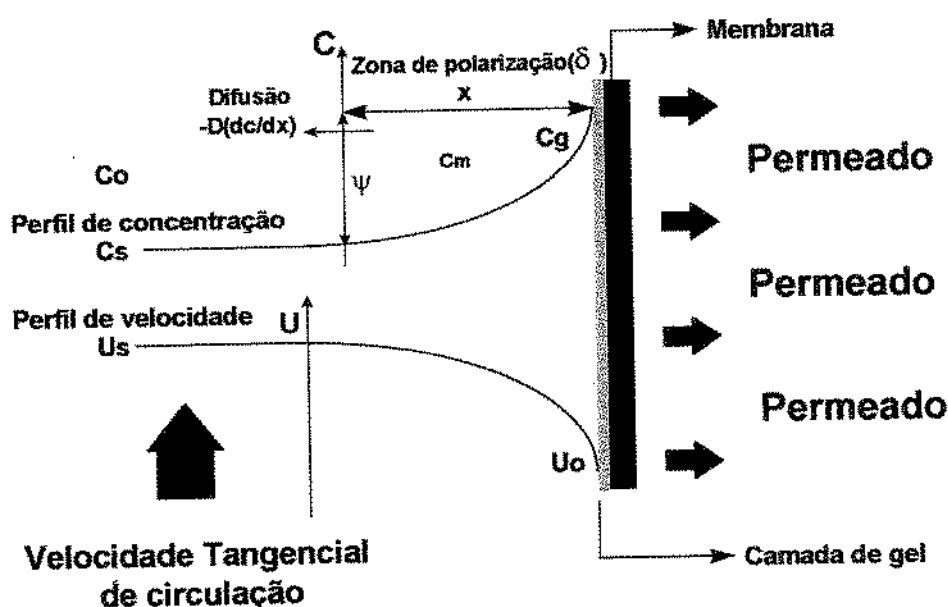


FIGURA 5 - Camada de gel e perfis de concentração e de velocidade tangencial durante a ultrafiltração de soluções macromoleculares

Fonte: Modificado de DUCLERT (1991)

Esta camada de gel atinge, sob condições operacionais constantes, um estado de equilíbrio dinâmico onde partículas são agregadas e desagregadas à uma mesma taxa. Pela alteração das condições operacionais, principalmente pelo aumento da velocidade tangencial, parte desta camada de gel pode se deslocar junto com a solução circulante. Portanto, o gel parece ser formado, segundo teorias mais recentes, por uma parte móvel e uma outra estacionária, fortemente aderida à superfície da membrana (TARLETON & WAKEMAN, 1993).

A resistência desta camada de gel frente ao fluxo de solvente é função da estrutura física da rede que se forma e depende diretamente do tipo de macromoléculas e das condições operacionais utilizadas. Devido a este acúmulo de solutos na vizinhança imediata da membrana, como visto anteriormente, um fluxo reverso difusivo ocorre e contrabalança o fluxo convectivo, estabelecendo um estado estacionário (PARVATIYAR, 1996).

Em se tratando de macromoléculas, não é possível evitar a formação da camada de gel que passa a funcionar como uma segunda e verdadeira membrana aderida à primeira. Assim como na zona de polarização, o controle desta camada pode ser feito através da turbulência e baixa pressão ou a nível de material constituinte da membrana, para se reduzir a adsorção de solutos (JÖNSSON & JÖNSSON, 1995).

2.1.3.3- Colmatagem (bloqueamento dos poros)

É bem sabido que uma das causas do declínio no fluxo de permeado em um processo de ultrafiltração, é devido à colmatagem da membrana. Ela é o resultado da penetração de solutos presentes em soluções macromoleculares ou em suspensão coloidal (SHIRATO et alii, 1991).

Dependendo do perfil da distribuição dos tamanhos dos poros da membrana e dos solutos, pode haver penetração destes no interior dos poros e fica caracterizada a colmatagem. A sua intensidade é dependente das condições operacionais, tipo de membrana e soluto e tempo de operação. Solutos com diâmetros menores do que os poros, mas fortemente adsorvidos pela membrana, podem ficar retidos nas paredes internas destes poros, reduzindo o fluxo de solvente e alterando as características de retenção (MILISIC & BEM AİM, 1986). Sempre que possível, devem-se utilizar

membranas com tamanho médio de poros bem inferior ao tamanho médio dos solutos a serem retidos. Na prática, isto nem sempre é possível, devido à complexidade dos produtos processados, principalmente os alimentos e ocorre a colmatagem, como ilustrado na **FIGURA 6**.

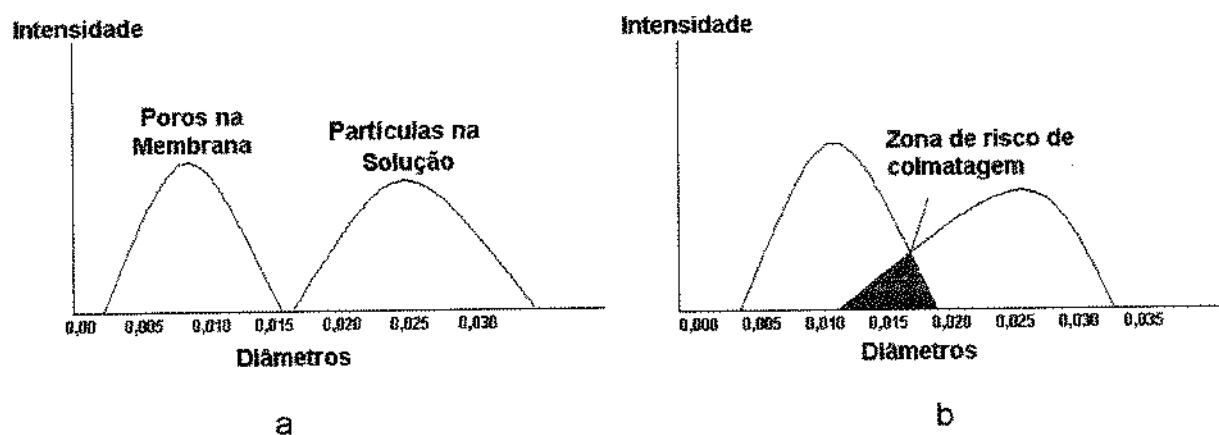


FIGURA 6 - Possibilidades de colmatagem num sistema ideal (a) e real (b)

Modificado de MOULIN (1987)

Se a distribuição no tamanho das partículas for grande, a probabilidade de bloqueamento dos poros da membrana também será grande, na medida em que maior for a distribuição de tamanho destes poros em sua superfície (MILISIC & BEM AÏM, 1986).

Durante o processo, só é possível controlar a colmatagem quando se utiliza o fluxo inverso ou trabalha-se com pressões moderadas. Normalmente ela é eliminada durante as operações de limpeza, pela ação de substâncias detergentes, soluções alcalinas ou ácidas e agentes oxidantes.

2.1.4- Condições operacionais

O estabelecimento e o controle das condições operacionais são importantes não só para amenizar os efeitos dos fenômenos de polarização, formação da camada de gel e colmatagem, mas também pelo aspecto econômico. Quanto maior a pressão, a velocidade de circulação e a temperatura, maior o consumo de energia podendo acarretar alterações indesejáveis na qualidade nutricional e/ou organoléptica dos produtos.

A pressão é a força promotora da separação e, sem o efeito da compactação da membrana e para um solvente puro, o fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão (**equação 2.3**). Principalmente para soluções complexas, onde os fenômenos anteriormente descritos estão presentes, um aumento da pressão nem sempre é revertido em maior fluxo proporcional, como ilustrado na **FIGURA 7**.

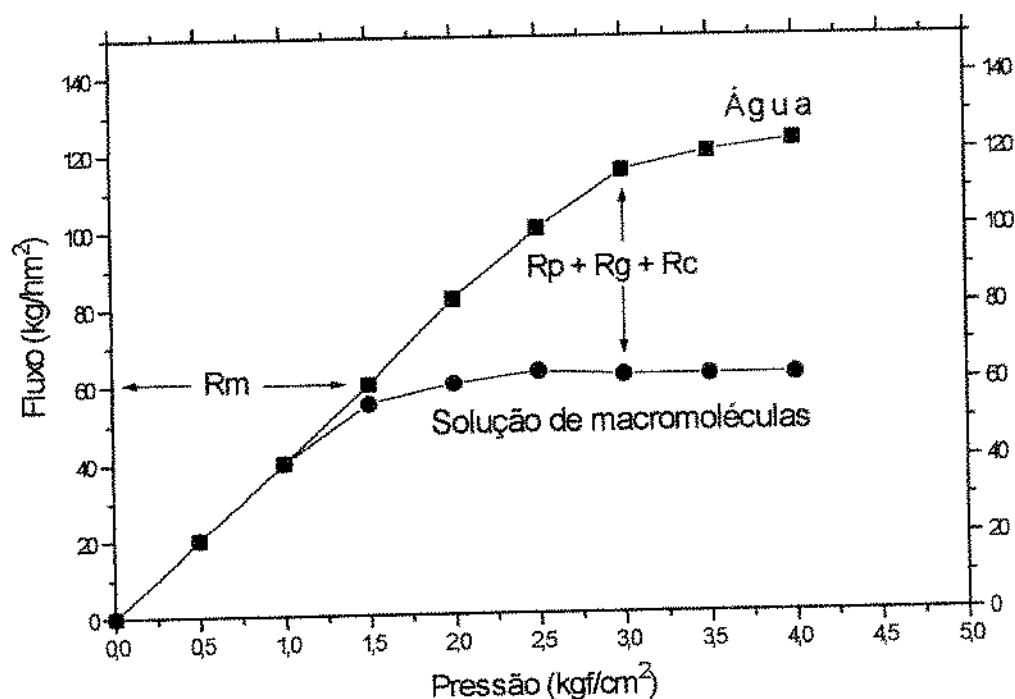


FIGURA 7 - Proporcionalidade entre pressão e fluxo de permeado para solvente puro e solução de macromoléculas

Altas pressões normalmente compactam demasiadamente a membrana e a camada de gel e alteram a seletividade do sistema, podendo intensificar a colmatagem (PERSSON et alii, 1995). Portanto, além de um certo limite, que é específico para cada processo, o aumento de pressão pode não mais corresponder a um aumento de fluxo e, até mesmo, reduzi-lo, e com consequências adversas sobre a integridade física da membrana. Nos processos de microfiltração e ultrafiltração são normalmente utilizadas pressões entre 0,5 - 3,0 Kgf/cm² e 2,0 - 10,0 Kgf/cm², respectivamente.

O aumento da temperatura, dentro de limites toleráveis pela membrana e pelo produto, promove um aumento no fluxo de permeado, pela redução da viscosidade da solução (**equação 2.6**) e pelo aumento da difusão através da camada de gel e da própria membrana. Temperaturas entre 30 e 60°C são freqüentemente utilizadas. Dependendo do tipo de membrana, altas temperaturas podem agravar a sua compactação e mesmo alterar as suas características físicas e propriedades seletivas.

Alta velocidade de escoamento da solução junto à superfície da membrana, também favorece um maior fluxo de permeado por reduzir o perfil de concentração na zona de polarização e controlar o crescimento da camada de gel. Deve-se, considerar aqui, como no controle das outras condições operacionais, o consumo de energia.

2.1.5- Justificativas

Vantagens e desvantagens dos processos com membranas na clarificação de produtos alimentícios líquidos

Vantagens:

- Alta eficiência na clarificação
- Baixo consumo de energia.
- Possibilidade de automatização completa da unidade.
- Versatilidade e rapidez na redução ou ampliação da área filtrante.
- Processo rápido que elimina muitas das etapas intermediárias comuns aos processos de filtração convencionais.
- Retenção de macromoléculas e micropartículas em suspensão, difíceis ou mesmo impossíveis de serem eliminadas pela filtração convencional e mesmo por ultracentrífugas.
- Não requer coadjuvantes de filtração.
- Disponibilidade no mercado de membranas com vida útil superior a 6.000 horas de uso.

- Promove, simultaneamente à clarificação, uma esterilização do produto.
- Os processos requerem menos mão-de-obra, quando comparados aos processos tradicionais de filtração.

Desvantagens:

- Comparativamente aos processos convencionais, o fluxo de permeado ainda é reduzido, o que requer uma grande superfície filtrante.
- Tempo relativamente longo destinado ao programa diário de limpeza e sanitização da unidade.
- Requer mão-de-obra especializada para a operação.

A despeito do grande avanço obtido até hoje, os processos com membranas ainda representam uma área com grande potencial de desenvolvimento. Têm-se verificado que as recentes pesquisas têm dado enfoque principalmente a:

- Desenvolvimento de membranas mais resistentes mecânica e quimicamente, através da pesquisa de novos materiais cerâmicos ou poliméricos.
- Preparação de membranas através de blendas poliméricas ou pela adição de aditivos poliméricos ou inorgânicos.
- Preparação de membranas microporosas assimétricas que tenham pouca ou nenhuma capacidade de adsorção de micropartículas e sejam de fácil limpeza.
- Preparação de membranas com alta densidade de poros superficiais, com alta permeabilidade e altos níveis de retenção.
- Melhor entendimento e equacionamento dos fenômenos que promovem redução do fluxo de permeado e utilização de dispositivos e técnicas que possam reduzir a zona de polarização e a formação da camada de gel.

2.2- Materiais e técnicas utilizadas na preparação e caracterização de membranas

2.2.1- Materiais e preparo de membranas

Dos polímeros sintéticos disponíveis, poucos são adequados para a produção de membranas e, menos ainda, para a filtração de líquidos. Para a seleção é importante se obter informações sobre as suas propriedades, a sua estrutura e massa molecular, solubilidade para um determinado solvente ou mistura de solventes (viscosidade e inchamento). É preciso conhecer, também, a sua estabilidade química e suas propriedades térmicas (KESTING, 1985; LLOYD, 1985). Além disso, a membrana deve ser preparada a partir de polímeros que tenham pouca afinidade em termos de adsorção, pelos solutos, para evitar ou pelo menos reduzir os problemas inerentes à formação da camada de gel e da colmatagem durante a filtração.

A disponibilidade comercial de polímeros úteis para a preparação de membranas de microfiltração é maior devido a relativa facilidade em alcançar o tamanho médio apropriado de poros destas membranas em relação àquelas empregadas na ultrafiltração e osmose inversa.

Polímeros amorfos ou semi-cristalinos são importantes na preparação de membranas. As regiões amorfas oferecem menor resistência ao transporte de massa quando comparadas às regiões cristalinas. A permeação se dá, preferencialmente, nas regiões amorfas onde as cadeias poliméricas estão desordenadas e localizadas entre regiões cristalinas pouco ou não permeáveis. Praticamente, quase todas as propriedades mecânicas de uma membrana são fortemente afetadas pelo grau de cristalinidade do polímero.

Entre os polímeros mais utilizados para a preparação de membranas de ultrafiltração e microfiltração, encontram-se: poliamida, polissulfona, polietersulfona, polieterimida, acetato de celulose e, mais recentemente, polifluoreto de vinilideno, além dos materiais cerâmicos, muito mais resistentes e quimicamente inertes. As principais desvantagens das membranas cerâmicas são a pequena relação área filtrante/volume ocupado pelas membranas, pouca flexibilidade na configuração e custo ainda muito elevado.

O PVDF - Polifluoreto de vinilideno, citado anteriormente e que foi utilizado neste trabalho, é um polímero inerentemente hidrofóbico e semi-cristalino e apresenta propriedades e características desejáveis para a preparação de membranas (SHIH et alii, 1990). Apresenta boa flexibilidade e grande resistência química e térmica e quando coagulado como um filme, a partir de uma solução homogênea, forma poros em sua superfície e em sua subestrutura.

Infelizmente, é muito limitado o número de solventes para o PVDF, devido a sua restrita solubilidade. Os mais empregados são os solventes orgânicos fortemente polares como o DMF-Dimetilformamida, DMA-Dimetilacetamida, DMSO-Dimetilsulfóxido e THF-Tetrahidrofurano (STENGAARD, 1988).

Outra característica importante do PVDF é a sua não toxicidade, podendo ser utilizado em implantes biológicos e materiais em contato permanente com os alimentos (CONCISE, 1990).

Na literatura recente, estão relatadas preparações de membranas a partir de PVDF sulfonado (PVDFS), obtido através da reação com ácido sulfúrico fumegante, com vistas a conferir à membrana preparada com este polímero, um caráter hidrofílico (MUNARI et alii, 1983). Esta característica é importante quando se deseja filtrar soluções aquosas.

Existem diversos procedimentos para o preparo de membranas orgânicas. Praticamente todos eles partem de uma solução polimérica homogênea (polímero ou mistura de polímeros e um bom solvente), com adição ou não de aditivos poliméricos ou inorgânicos. Um dos processos mais utilizados é o de inversão de fases por difusão induzida, que leva à coagulação do polímero.

Quando uma película de solução polimérica homogênea (gel viscoso) é imerso em um banho de coagulação (fonte externa de incompatibilidade) é provocado um desequilíbrio termodinâmico no sistema. O solvente sai e o precipitante entra no filme, devido à diferença de potencial químico, até atingir um novo equilíbrio. Têm-se, portanto um sistema ternário constituído de polímero-solvente-não solvente.

Segundo BOON et alii (1994), o entendimento do processo que ocorre em um sistema ternário antes e durante a etapa de coagulação da solução polimérica, é absolutamente

essencial como base para a compreensão do mecanismo que leva à formação de uma membrana.

O banho de coagulação normalmente é constituído de água e o solvente do polímero lhe deve ser miscível para que seja induzida a difusão e a contra-difusão e gerar, desta forma, os poros da membrana.

No instante imediato à imersão, como é grande a diferença no potencial químico entre o filme e a solução precipitante (não solvente), a superfície do filme é levada imediatamente a uma separação de fase, seguida da coagulação do polímero. A fase contínua anteriormente representada pelo solvente, passa agora a ser a rede polimérica. No interior do filme, entretanto, a concentração do polímero está bem abaixo do limite necessário para a separação de fases (**FIGURA 8**). Portanto, a separação de fases e a coagulação ocorrem primeiramente na superfície do filme em contato direto com o banho de coagulação. Assim, é formada a pele filtrante, que é a porção funcional da membrana, com espessura variando entre 0,5 a 3,0 micra que serve, agora, como uma barreira limitante para retardar o fluxo de precipitante para dentro e solvente para fora do filme polimérico, ainda não precipitado.

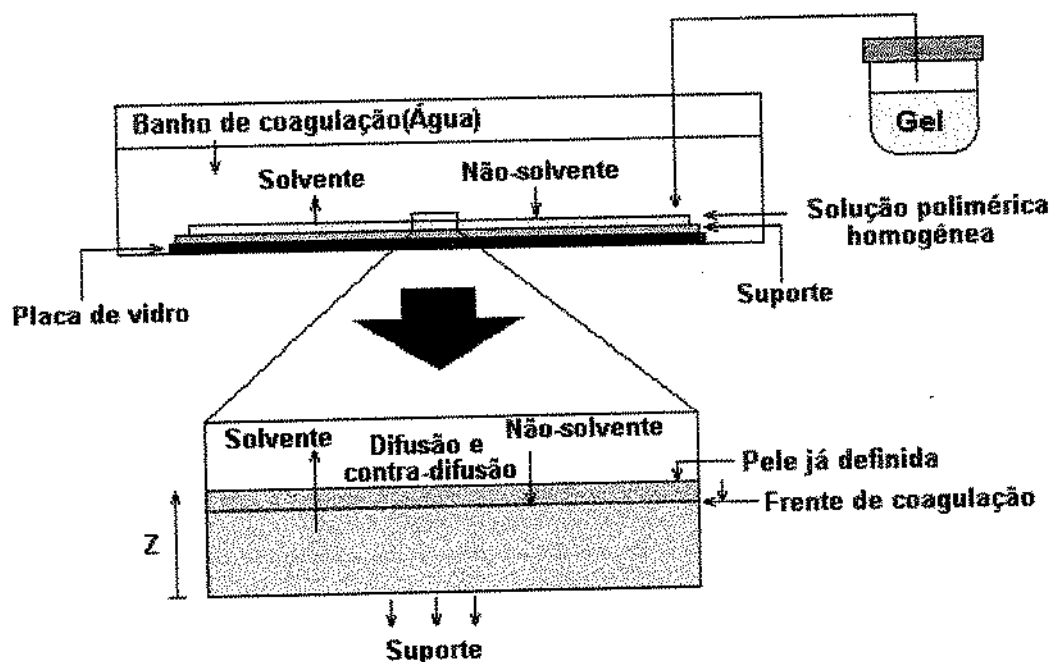


FIGURA 8 - Esquema de preparação de membranas pelo processo de separação de fases e coagulação do polímero em banho de não-solvente

Assim, uma vez formada a pele filtrante, ocorre a separação de fases, seguida de coagulação das outras camadas do filme e uma estrutura com distribuição aleatória de poros é formada. Todo este processo leva apenas alguns segundos devido a pequena espessura do filme polimérico (0,2 - 0,5 mm).

O tempo necessário para ocorrer a separação de fases de diferentes soluções poliméricas, foi determinado por CARDOSO et alii (1994), através da medida da absorbância da solução deste o imediato momento da imersão no banho de coagulação. O tempo variou em função do tipo e concentração do aditivo polimérico utilizado.

Membranas podem apresentar subestrutura esponjosa e/ou com grandes cavidades, dependendo do tipo de polímero e da cinética de coagulação. A separação de fases, portanto, pode ser caracterizada por parâmetros termodinâmicos e cinéticos.

A precipitação instantânea é um processo onde a separação de fases ocorre imediatamente após o contato da solução polimérica com o banho de coagulação. Desta forma, a composição nas camadas superficiais da solução polimérica alcança imediatamente a instabilidade e cruza a binodal (**FIGURA 9**), que separa as regiões de 1 e de 2 fases. Após cruzar a spinodal, ocorre a coagulação da solução e se inicia a formação da rede polimérica que dará origem a estrutura da membrana. O aumento da afinidade entre solvente e não-solvente do polímero favorece a separação instantânea.

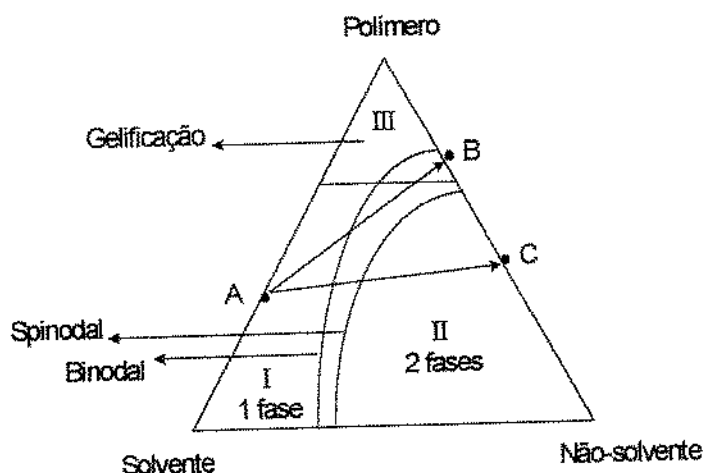


FIGURA 9 - Diagrama ternário para o sistema polímero/solvente/não-solvente.

No diagrama da **FIGURA 9**, o ponto A representa o sistema homogêneo de 2 componentes (polímero + solvente). A B e A C são possíveis caminhos de coagulação característicos para a pele filtrante e para a subestrutura porosa, respectivamente.

A taxa com que ocorre a separação de fases, determina se a estrutura da membrana será o resultado de uma nucleação ou de uma decomposição espinodal (CONCISE, 1992). Portanto, a inversão de fases pode levar a uma variedade muito grande de estruturas em uma membrana.

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

Alguns fatores podem alterar a morfologia e as propriedades de transporte de solutos em uma membrana. Os principais são:

2.2.2- Composição da solução polimérica e do banho de coagulação

As forças de interação entre polímeros, solventes e não solventes, têm sido investigadas com intensidade nos últimos anos. Estes estudos têm como objetivo auxiliar na escolha destes componentes. Os parâmetros mais estudados são a viscosidade das soluções poliméricas, o calor de mistura entre o solvente e o banho de coagulação e o ponto de gelificação do polímero (YANAGISHITA et alii, 1994).

A concentração do polímero na solução é de fundamental importância na formação da estrutura da membrana, conforme mostrado neste trabalho. Baixas concentrações de polímero levam à soluções menos viscosas o que tende a favorecer as taxas de difusão do solvente e do não-solvente e uma coagulação do polímero a uma menor concentração, gerando poros maiores na superfície e grandes cavidades na subestrutura. Assim, maiores fluxos de permeado são obtidos às expensas de baixa retenção de solutos.

Os graus de afinidade entre polímero-solvente, polímero-não solvente e solvente-não solvente também exercem influência direta na morfologia por agirem diretamente na termodinâmica e cinética do processo de separação de fases e coagulação do polímero.

A presença de aditivos inorgânicos ou poliméricos na solução ou no banho de coagulação também altera a taxa de difusão e a cinética de precipitação (CARDOSO et alii, 1993). É geralmente aceito que a estrutura de uma membrana já está determinada incipientemente pela estrutura do polímero na solução (MATSUURA & SOURIRAJAN, 1985).

A adição, mesmo em pequenas quantidades, de não-solvente na solução polimérica ou de solvente no banho de coagulação, também reduz a cinética de precipitação do polímero, por reduzir a diferença do potencial químico entre o solvente e o não solvente. Esta condição leva, normalmente, a menores cavidades na subestrutura da membrana, com tendência a favorecer a região de estrutura esponjosa. No caso específico do PVDF, geralmente não se adiciona não-solvente (água) à solução polimérica na etapa de preparação das membranas, devido à alta instabilidade desta solução frente a este não-solvente (STENGAARD, 1988).

SHIH et alii (1990), mostraram que, para um mesmo polímero, o aumento na massa molecular leva à formação de membranas com poros superficiais de menor diâmetro médio e uma alta porosidade em relação ao polímero de menor massa molecular, sob as mesmas condições de preparo da solução polimérica e da membrana.

2.2.3- Variáveis nos procedimentos de preparação

A espessura do filme de solução polimérica (pré-membrana) espalhado sobre o suporte, está diretamente relacionada com a espessura final da membrana. Teoricamente, não deveria haver diferenças significativas nas propriedades de transporte e principalmente na seletividade da membrana para pequenas alterações em sua espessura. Na literatura são encontrados resultados contraditórios (GOTOH et alii, 1993).

Caso haja evaporação parcial de um solvente, antes da coagulação, é necessário se controlar as condições ambientais para que se possa ter um procedimento reproduzível. Isto porque, além da pressão de vapor do solvente, a temperatura e a umidade relativa do ar, afetam a taxa de evaporação que é favorecida a maiores temperaturas e baixa umidade relativa. A evaporação parcial do solvente leva a uma maior concentração do polímero na superfície do filme e, posteriormente, menor quantidade de não-solvente será necessária para atingir a separação de fases. Deste processo, resulta uma

membrana com estrutura polimérica mais fechada, o que reduz as taxas de difusão e contra-difusão, levando a uma estrutura mais esponjosa e com menores cavidades na subestrutura (GOTOH et alii, 1993).

A temperatura do banho de coagulação influencia na cinética de precipitação e também tem efeito na morfologia das membranas, como será mostrado neste trabalho.

WINNISSCHOFFER et alii (1992), constataram que, quando são mantidas constantes as condições no preparo de diferentes lotes de membranas de acetato de celulose a partir de uma mesma solução polimérica, é muito boa a repetibilidade dos resultados nos ensaios de permeabilidade à água, com uma variação não superior a 8.0%, atribuída fundamentalmente ao erro experimental.

2.2.4- Pós-tratamento de membranas

O pós-tratamento pode levar à alterações na macro e micro estrutura das membranas, com conseqüente modificação em suas propriedades de transporte e seletividade.

As membranas de acetato de celulose normalmente sofrem um tratamento térmico que altera a sua estrutura física, aumentando o nível de retenção. Acredita-se, ocorrer um aumento da cristalinidade ou decréscimo da porosidade. Talvez uma combinação destes efeitos ocorre.

Na presença de solventes orgânicos específicos, membranas podem ter sua taxa de retenção aumentada, como mostrado neste trabalho. Este fenômeno é atribuído a contração da rede polimérica, reduzindo o diâmetro hidráulico de seus poros.

O pós-tratamento, também, pode ser utilizado para aumentar a hifrofilicidade de membranas, através de reação química como a sulfonação ou utilizando-se de soluções surfactantes. Desta maneira, são melhoradas as propriedades de transporte em meio aquoso.

Filmes de polietileno de alta densidade foram sulfonados por DAHLIA & EYSEL (1994), a partir do ácido sulfúrico fumegante, alterando as suas propriedades químicas. As alterações na estrutura do polímero, foram verificadas por FTIR (Infravermelho com transformada de Fourier).

Maior hidrofiliçidade e maior fluxo de água foram obtidos pela sulfonação de membranas assimétricas de poliestireno e divinilbenzeno (BYUN et alii, 1994).

Portanto, o comportamento funcional de uma membrana polimérica, está intimamente ligado ao mecanismo de sua formação. Membranas com diferentes morfologias podem ser obtidas a partir da mesma solução polimérica e membranas com morfologias similares podem ser obtidas de soluções de diferentes polímeros (CARDOSO et alii, 1993).

Pequena alteração na formulação da solução polimérica pode influenciar muito na morfologia final da membrana e em suas propriedades seletivas. Segundo SHOJAIE et alii (1994), todos os processos de preparação de membranas foram desenvolvidos através de intensivos experimentos de tentativa e erro, sem o auxílio de um modelo matemático que, até hoje, são insuficientes para descrever toda a etapa do processo.

2.3- Aplicação dos processos com membranas na clarificação de suco de frutas

Um número limitado de trabalhos está disponível na literatura sobre o emprego dos processos que utilizam membranas, principalmente a micro e ultrafiltração, na clarificação de suco de frutas.

Nestes trabalhos, com frequência, não são detalhadas as condições operacionais utilizadas na clarificação, bem como não são fornecidos os dados de fluxo de permeado ou a velocidade tangencial da solução. Muitos experimentos de micro ou ultrafiltração são realizados durante um período de 0,5 a 2 horas o que, nem sempre, permite uma avaliação correta da eficiência das membranas.

Além disto, uma comparação entre o desempenho de membranas a partir de diferentes trabalhos se torna difícil pelo elevado número de membranas existentes no mercado, das condições utilizadas nos experimentos e das características inerentes a cada tipo de suco e a época em que foi produzido.

2.3.1- Turbidez em sucos de frutas

Os sucos recém-extraídos, antes de sofrerem qualquer tratamento, são constituídos por um sistema coloidal bastante complexo, contendo moléculas em solução verdadeira e

partículas em suspensão, variando, principalmente, entre 0,1 e 100µm. As partículas entre 0,1 e 2,0µm são mantidas em suspensão graças à mútua repulsão de suas cargas e pela estabilização coloidal importante devido à presença dos polissacarídeos, como a pectina, amido e gomas. As partículas maiores decantam após um período de poucas horas.

A turbidez dos sucos tem diversas origens e mesmo aqueles já clarificados, a desenvolvem durante o período de estocagem. As origens são diversas:

Turbidez orgânica: Pectinas, amido, polifenóis, proteínas, componentes de cor, complexo proteínas-polifenóis, microorganismos, produtos da reação de Maillard e partículas de celulose.

Turbidez orgânica-inorgânica: Combinações (metais-polifenóis, metais-componentes de cor, cobre-pectatos, cobre-proteínas), pectato de cálcio e malato de cálcio.

Turbidez inorgânica: Terra diatomácea e outros coadjuvantes de filtração, fosfato ferroso, fosfato de cálcio, cristais e partículas amorfas.

Como a pectina e o amido são os polissacarídeos mais importantes responsáveis pela turbidez, principalmente do suco de maçã, devem ser removidos para assegurar uma cristalinidade ao produto.

As proteínas e os polifenóis, na forma isolada ou em associação, também são importantes para a turbidez do suco de frutas e na produção de névoa e formação de sedimentos pós-clarificação. Estas proteínas têm pequena massa molecular, variando entre 16.000 e 24.000 daltons e apresentam alto ponto isoelétrico - pH 5,2 - 8,0 (NAGE, 1993).

Contrariamente, nos sucos de maçã e em outros com teor elevado em compostos fenólicos, pigmentos como as antocianinas tendem a ser removidas quase em sua totalidade através da co-precipitação com as proteínas e podem ser removidas por filtração. Compostos fenólicos simples como o ácido clorogênico, têm pouca afinidade pelas proteínas. Entretanto, sob ação do calor ou oxigênio, eles podem polimerizar a

taninos que contribuem para a turbidez, isoladamente ou, também, através de complexos estáveis com proteínas.

2.3.2- Clarificação do suco de maçã pelo processo convencional

Alguns sucos, cuja polpa não é fundamental para o seu sabor ou aceitação, como os sucos de limão, uva ou maçã, podem ser clarificados através dos seguintes processos:

- **Processos físicos:** decantação, centrifugação e filtração.
- **Processos bioquímicos:** utilização de enzimas como as pectinases, amilases, celulolases e arabanases.
- **Processos químicos:** agentes de refinamento, como PVPP- Polivinilpolipirrolidona, terra diatomácea e gelatina.

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

Partículas maiores que 100 μ m, podem decantar rapidamente (**TABELA 2**) e outras, na forma de dispersão coloidal devem ser removidas por centrifugação ou filtração convencional. Entretanto, é muito difícil ou mesmo impossível remover partículas em dispersão coloidal com dimensões da ordem de 0,01 a 0,1 μ m, através destes processos. Normalmente, se utilizam agentes coadjuvantes na filtração, como terra diatomácea e gelatina, após tratamento enzimático (pectinases, amilases e celulolases), para coagulação e decantação dos polissacarídeos.

O processo convencional de clarificação, mostrado na **FIGURA 10**, além de demorado, requer coadjuvantes de filtração ("filter aid") e diversas etapas que acabam envolvendo muitos equipamentos e muita movimentação do produto, com conseqüente elevação dos custos e possibilidade de perda no atributo de qualidade.

TABELA 2 - Tamanho das partículas causadoras de turbidez em suco de maçã e velocidade de decantação

TAMANHO	MATERIAL	DECANTAÇÃO
100 a 10 micra	tecido vegetal/fungos	rápida
10 a 1 micron	leveduras/bactérias	muito lenta
1 micron	complexo(proteína-tanino)	muito lenta
0,01 micron	polissacarídios	muito lenta
0,001 micron	proteína e taninos	Não decanta (solução verdadeira)
0,0001 micron	sais e açúcares	Não decanta (solução verdadeira)

Fonte: modificado de KILARA & VAN BUREN (1990)

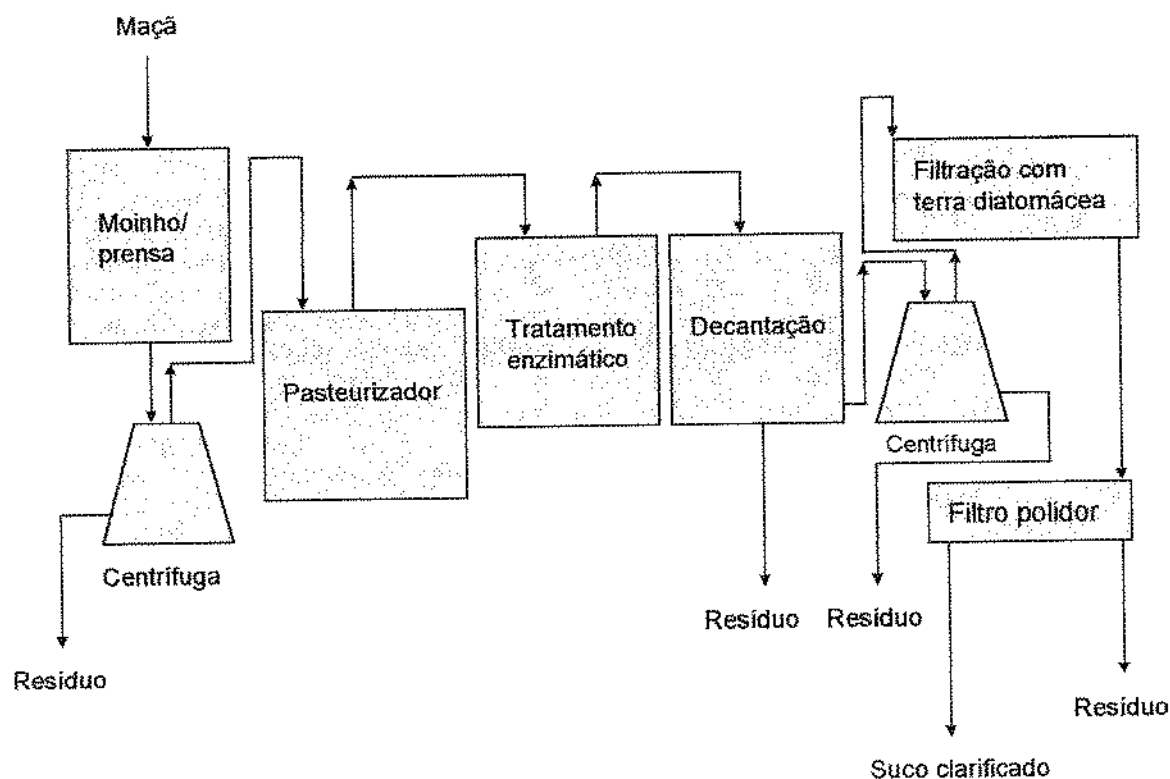


FIGURA 10 - Processo convencional para clarificação de suco de maçã

Fonte: Modificado de BLANK & EYKAMP (1986)

2.3.3- Clarificação do suco de maçã por ultrafiltração tangencial

A ultrafiltração é considerado um processo moderno de separação com membranas semi-permeáveis que foi introduzido nas indústrias de alimentos no início da década de 70 e mais largamente utilizado a partir da década seguinte. Comparativamente com outros processos de separação ele ainda é pouco utilizado, mas com um enorme potencial e um crescimento e difusão cada vez maiores. As membranas vêm se tornando muito mais baratas e resistentes aos agentes químicos de limpeza e têm uma vida útil maior em relação às primeiras que surgiram no mercado.

Segundo HACKERT (citado por KÖSEGLU et alii, 1990), na produção de 70.000 litros/dia de suco clarificado de maçã, a ultrafiltração pode economizar por ano cerca de U\$50.000 dólares devido principalmente à eliminação dos coadjuvantes de filtração, redução no uso de enzimas em 50%, aumento no rendimento em 5 a 7% e melhorando, ainda, a qualidade do produto final.

Com o uso da ultrafiltração, o processo de clarificação do suco é consideravelmente simplificado, como ilustrado na **FIGURA 11**.

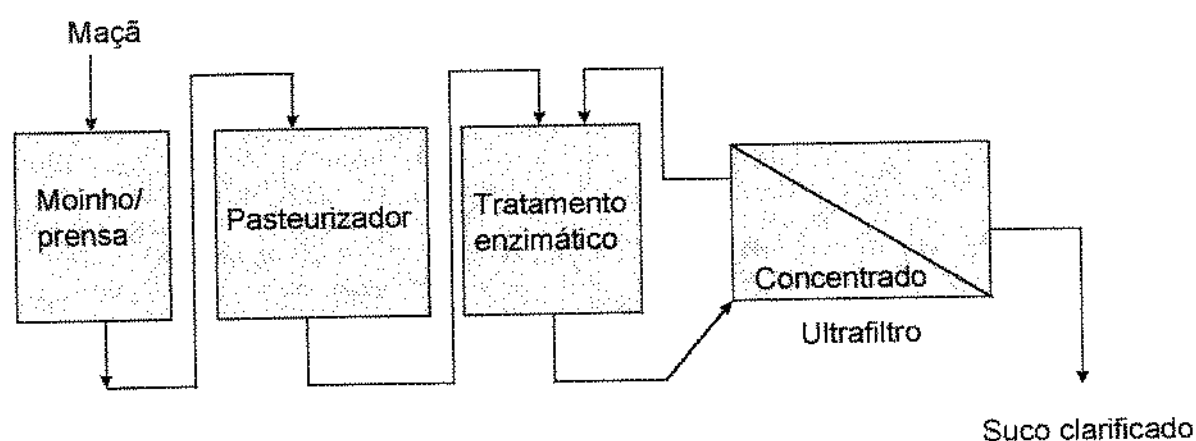


FIGURA 11 - Clarificação de suco de maçã por ultrafiltração tangencial

Fonte: Modificado de BLANCK & EYKAMP (1986)

Após extração, o suco é pasteurizado para se reduzir a contagem bacteriana, inativação das enzimas e gelificação da pectina e principalmente do amido. É submetido, em seguida, à ação de enzimas, como a pectinase, amilase e/ou celulase, durante 1-2 horas

a 50-55°C, e imediatamente ultrafiltrado. Um pequeno escurecimento no suco de maçã resultante da ação da polifenoloxidase (PPO) antes da pasteurização, com o aparecimento de uma coloração marrom clara (âmbar), é aceitável e comercialmente desejável.

O permeado (suco clarificado, bioquímica e biologicamente estabilizado), pode ser concentrado ou ser envasado assepticamente. Quando concentrado tem a vantagem de não produzir incrustações nos evaporadores, já que é livre de partículas em suspensão. A partir daí se produz um concentrado de excelente qualidade, com menor risco de turbidez durante a estocagem e sem risco de gelificação do produto mesmo quando utilizadas altas taxas de concentração, porque é isento de polissacarídios.

Uma investigação sobre a origem da turbidez em sucos ultrafiltrados de maçã e pera e posteriormente concentrados, foi feita por NAGEL & SCHOBINGER (1985). Foi constatado uma alta concentração de proantocianidinas, fenóis totais e fenóis condensáveis. Análise no precipitado, indicou a presença de polifenóis e proteínas. A interação entre estes componentes, catalisada possivelmente pela oxidação durante o processamento, foi considerada pelos autores, como sendo a responsável pela formação do precipitado.

O amido é um polissacarídio neutro e não pode ser precipitado durante a clarificação do suco pelos processos tradicionais. SCHMITT (1988), constatou que o amido está presente no suco de maçã na forma de grânulos microscópicos, que começam a se solubilizar a partir de 60°C. Após alguns dias ou semanas, as moléculas de amido formam agregados no suco ou no concentrado e se torna novamente insolúvel, ocorre uma retrogradação e uma turbidez indesejável é formada e este amido retrogradado é difícil de se hidrolisar enzimaticamente. Portanto, o suco deve estar, o quanto possível, livre de partículas de amido.

O araban, assim como partes da cadeia do amido, pode ser a causa da pós-turbidez do suco de maçã ultrafiltrado ou concentrado. Ele consiste exclusivamente de arabinose e é um elemento constituinte da parede celular e das sementes das frutas.

Da mesma forma que o amido, o araban não pode ser eliminado pelos agentes clarificantes e precipita durante estocagem refrigerada do concentrado na forma de

duplas esferas microscópicas (SCHMITT, 1985). Normalmente, a arabanase é adicionada às pectinases comerciais para reduzir ou eliminar este efeito.

A hemicelulose tem propriedades semelhantes à pectina. Normalmente soluções de pectinases com um complexo de hemicelulases, com atividade secundária, são utilizadas.

A celulose, com sua estrutura sólida, forma o esqueleto da fruta e está presente, também no suco recém-extraído. Alguns processos utilizam a celulolase durante a prensagem da fruta, para hidrolisá-la, mesmo que parcialmente e evitar problemas como redução de fluxo de permeado durante a ultrafiltração.

Normalmente, a clarificação do suco de maçã por ultrafiltração é conduzida utilizando-se o sistema de batelada e o volume inicial é reduzido em cerca de 50 vezes e constitui o material a ser descartado, ou seja, uma recuperação ou rendimento de 98% (DZIEZAK, 1990).

Membranas com ponto de corte baixo, na faixa de 18.000 daltons, praticamente garantem rejeição total de proteínas, até mesmo quando em dispersão coloidal. Neste caso, têm-se que considerar o aspecto econômico, já que membranas com baixo ponto de corte apresentam, quase sempre, baixa permeabilidade e, portanto, maior área filtrante será necessária para o processo.

Os polifenóis quando não se ligam às proteínas, passam para o permeado e durante a estocagem do suco podem se polimerizar a taninos e provocar o aparecimento de névoa, principalmente no suco concentrado.

Membranas de ultrafiltração com diferentes configurações, são disponíveis no mercado. Para suco de fruta, normalmente se utilizam membranas planas, tipo fibras ocas ou tubulares.

Uma comparação entre a micro e a ultrafiltração na clarificação de suco de maçã pré-tratado enzimaticamente, foi feita por WU et alii (1990).

Foram utilizadas membranas cerâmicas com diâmetro de poros da ordem de 0,1 micron na microfiltração e membranas de polissulfona na ultrafiltração. Os fluxos de permeado foram de 111,9 L/hm² e 28,5 L/hm², respectivamente, sob as mesmas condições de operação (não foram especificadas no trabalho). Tanto a turbidez lida a 650nm quanto a

intensidade de cor a 420nm, foram significativamente menores quando se utilizou a membrana de polissulfona.

Tratamentos convencionais à base de bentonita-gelatina e ultrafiltração foram aplicados ao suco de maçã com e sem tratamento enzimático, para se comparar a eficiência destes tratamentos na clarificação do produto. CONSTENLA & LOZANO (1995), constataram que após 30 semanas de estocagem a 37,5°C, a qualidade do suco ultrafiltrado foi melhor. No entanto, o tratamento com enzimas pectinolíticas antes da ultrafiltração aumentou, tanto a intensidade da cor, quanto a taxa de escurecimento. Não foram encontradas diferenças importantes nos valores de turbidez durante a estocagem do suco ultrafiltrado. Dados de fluxo de permeado não foram fornecidos.

Um trabalho muito interessante foi desenvolvido por WILL et alii (1990), que através de análise de permeação em gel, mostraram que mesmo sob ação das enzimas PE/PG (pectina metil esterase/poligalacturonase) purificadas, a pectina do suco de maçã não foi totalmente degradada. Da hidrólise resultam partes da cadeia macromolecular, com distribuição ampla em termos de massa molecular, variando de 1.000 a 300.000 daltons. Portanto, estes e outros fragmentos com massa molecular entre 3.000 e 15.000 daltons, deixam claro que uma mistura de colóides com diferentes massas moleculares, podem sobreviver à ação das pectinases, mesmo quando estas são utilizadas com alto grau de pureza.

RAO et alii (1987), estudaram a retenção de voláteis e aromas em suco de maçã, durante a clarificação por ultrafiltração. Foram utilizadas membranas de polissulfona e poliamida. Não foram constatadas diferenças importantes entre as duas membranas. O fluxo máximo de permeado foi de 105 L/hm², a 1,5 Kgf/cm². Este fluxo é semelhante ao conseguido por KIRK et alii (1983), para suco de pera à pressão de 1,57 Kgf/cm².

A taxa de fluxo de permeado (suco clarificado) num processo de ultrafiltração é de importância econômica. Processos com membranas de alto fluxo requerem menor área filtrante, para o mesmo volume de produção, o que reduz o custo do equipamento e tempo de processo. Isto se traduz em economia e melhoria na qualidade do produto.

A taxa de fluxo de permeado varia muito em função de diversos fatores. Os mais importantes são: tipo de membrana e sua porosidade global, ponto e zona de corte,

condições operacionais utilizadas no processo, zona de polarização, camada de gel e, sobretudo, o preparo adequado do produto antes da ultrafiltração.

Embora muito limitados, são encontrados na literatura, trabalhos que apresentam valores de fluxo de permeado para suco de maçã, variando entre 20 e 120 L/hm² em membranas de ultrafiltração.

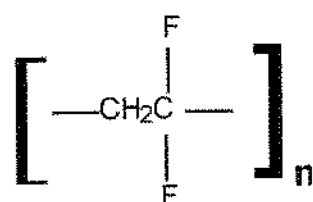
3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

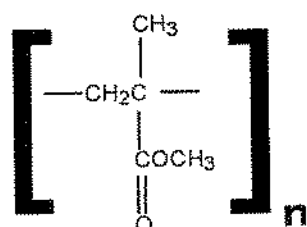
Os materiais poliméricos e reagentes, relacionados a seguir, foram utilizados no preparo das membranas, nas soluções para os ensaios de filtração, de limpeza e sanitização ou, ainda, como soluções teste para se verificar a resistência química das membranas.

3.1.1- Materiais poliméricos

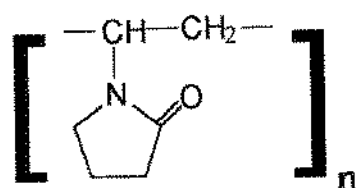
- PVDF - Polifluoreto de vinilideno - Aldrich código 18,270-2



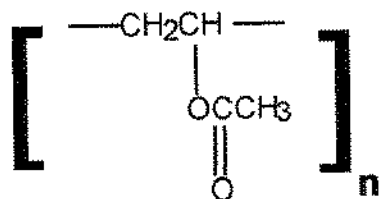
- PMMA - Polimetacrilato de metila - Aldrich código 18,224-9



- PVP - Polivinilpirrolidona - Aldrich código 85,656-8



- PVAc - Poliacetato de vinila - Aldrich código 18,248-6



- BSA - Albumina do soro bovino - Sigma código: A 4503
 - Poliéster-Polipropileno - Viledon filter - Carl Freudenberg (Alemanha)
- (FIGURA 12)

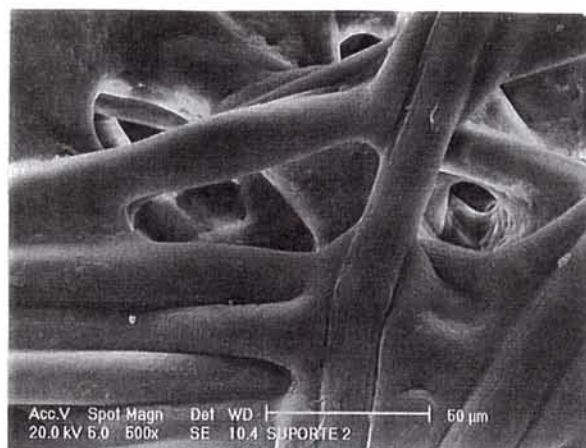


FIGURA 12 - Microfotografia da superfície do suporte de Poliéster-Polipropileno utilizado na preparação das membranas

3.1.2- Reagentes e enzimas

- DMA - N'N'Dimetilacetamida - C_4H_9NO - Merck art. 803235
- DMF - N'N'Dimetilformamida - C_3H_7NO - Merck art. 3034
- DMSO - Dimetilsulfóxido - $(CH_3)_2SO$ - Merck art. 802912
- Clorofórmio - $CHCl_3$ - Merck art. 21506
- Ácido nítrico - HNO_3 - Merck
- Cloreto de sódio - $NaCl$ - Merck
- Hipoclorito de sódio - $NaOCl$ - Vetec
- Água oxigenada - H_2O_2 - Vetec
- Cloreto de lítio - $LiCl$ - Merck
- P₃ Ultrazil 11 - Detergente alcalino com agentes emulsificantes e complexantes orgânicos e inorgânicos - Henckel
- AMG (amiloglucosidase) - amilase - Novo Nordisk

- NF43 (Novoferm43)-celulolases-pectinases-arabanases-Novo Nordisk
- NF 50 (Novoferm 50) - pectinases -Novo Nordisk

3.1.3- Suco de frutas

Utilizou-se uma única amostra de suco de maçã em todos os experimentos. Foram congelados, inicialmente, 180 litros de suco e mantidos à temperatura de -20°C em recipientes com capacidade para 5 litros, necessários para a realização de cada ensaio. O suco foi obtido a partir das variedades Fuji e Gold, na razão aproximada de 4:1 e gentilmente fornecido pela Empresa TECNOVIN DO BRASIL, sediada na cidade catarinense de Videira, onde parte deste trabalho foi realizado.

Em menor quantidade foram, também, clarificados por ultrafiltração os sucos de uva e de limão. O primeiro foi fornecido pela Cooperativa Central Oeste Catarinense, localizada, também, na cidade catarinense de Videira. O suco de limão foi obtido a partir de frutos maduros da variedade Taíti, adquiridos no comércio local e extraído em equipamento doméstico. Ambos os sucos foram imediatamente congelados e estocados a -20°C até o processamento.

3.1.4- Dispositivos e equipamentos utilizados nos ensaios de ultrafiltração

Dois diferentes dispositivos foram utilizados. Nos ensaios preliminares com a BSA (soluto teste), utilizou-se a célula de filtração mostrada na **FIGURA 13**, com capacidade para 250 cm^3 e confeccionada em aço inoxidável AISI 316. Ela foi projetada e construída especialmente para atender às exigências deste trabalho, onde o permeado e o retentado eram recolhidos simultaneamente, em intervalos regulares de tempo, para quantificação do fluxo de permeado e determinação dos níveis de retenção.

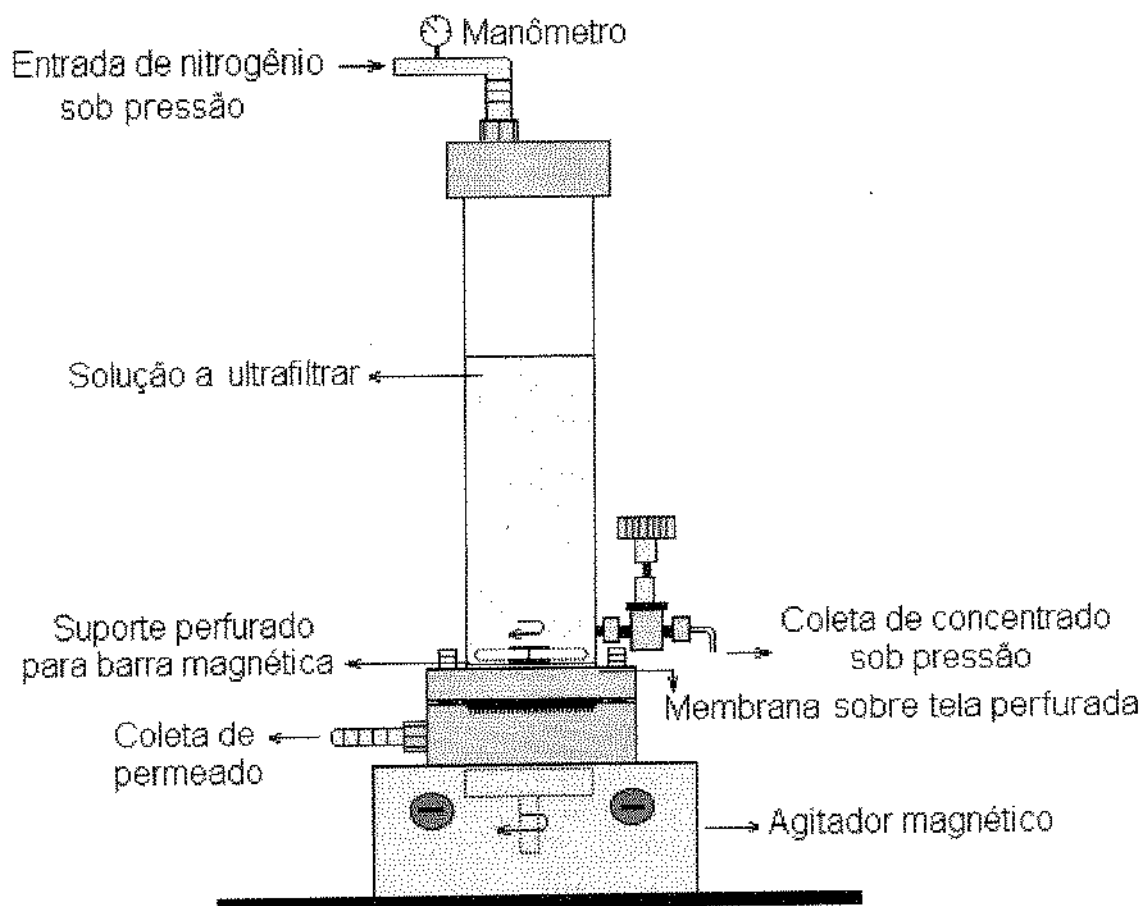


FIGURA 13 - Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios laboratoriais

Para os ensaios com os sucos de frutas, utilizou-se o equipamento representado na **FIGURA 14**, também projetado para atender às exigências deste trabalho e construído em aço inoxidável AISI 316. Fotografias do equipamento e da coleta do permeado, podem ser vistas no final deste trabalho (**Apêndice I**). A bomba helicoidal de deslocamento positivo foi acionada por um motor com variador de velocidade que, manipulado conjuntamente com a válvula micrométrica, permitiu trabalhar com velocidades tangenciais distintas a pressão constante e pressões distintas a velocidade tangencial constante. Um banho termostatizado com circulação de água, através da camisa do tanque de alimentação, manteve a temperatura de processo ao nível desejado. A célula de ultrafiltração, utilizada neste equipamento, foi confeccionada em acrílico transparente. Detalhes desta célula são mostrados na **FIGURA 15**.

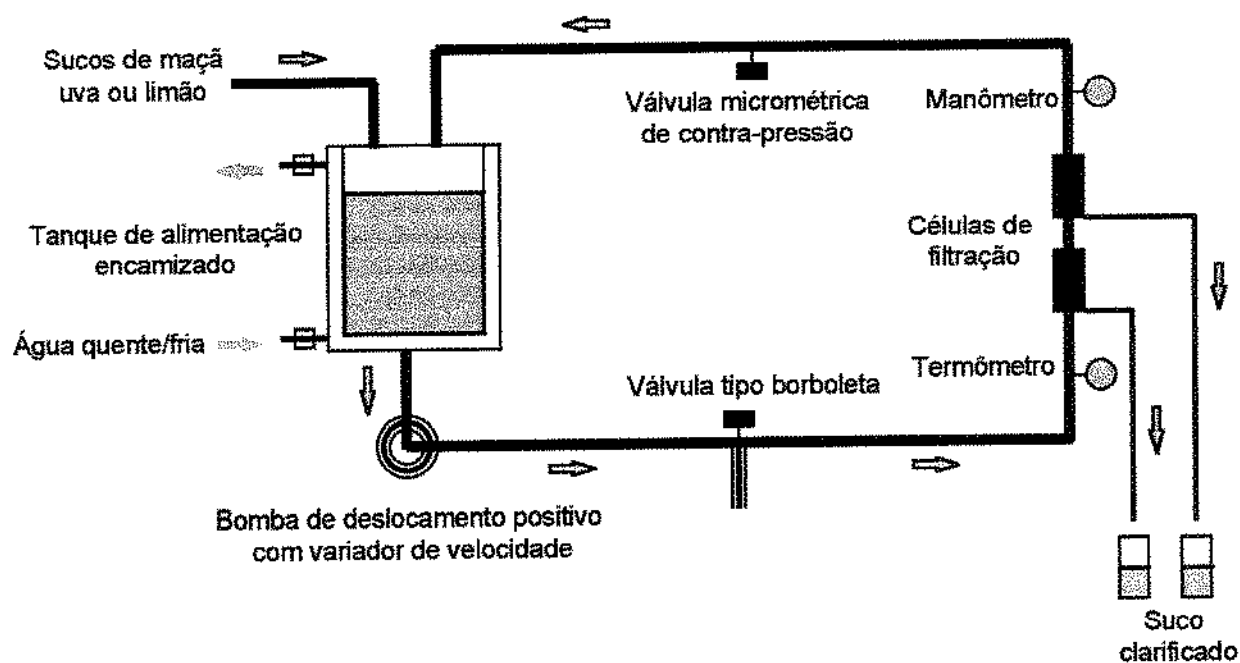


FIGURA 14 - Esquema do equipamento piloto de ultrafiltração utilizado na clarificação do suco de maçã, uva e limão

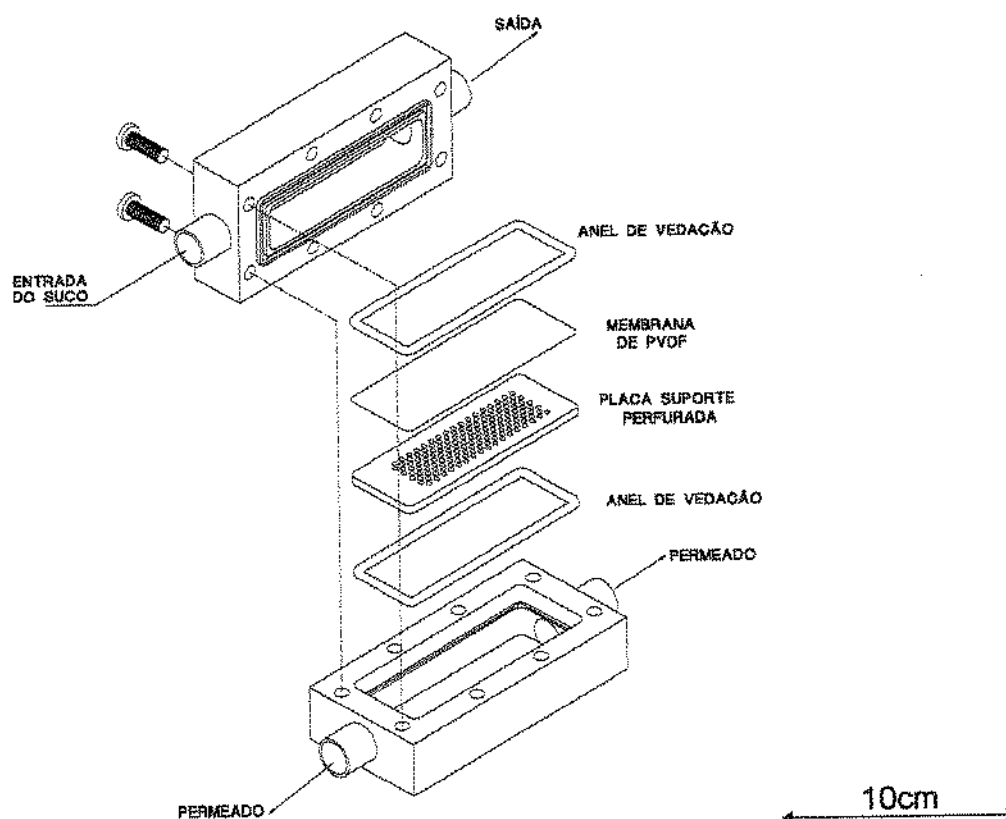


FIGURA 15 - Vista em explosão mostrando detalhes da célula de ultrafiltração

Em todos os ensaios no equipamento piloto, foram utilizadas 2 células idênticas de filtração, simultaneamente, e em série, com membranas de um mesmo lote, conforme mostrado na **FIGURA 16**. Amostras de permeado de cada célula foram coletadas e pesadas, separadamente, em balança analítica eletrônica, com precisão de 0,001g, para determinação do fluxo de permeado médio e para a realização das análises em duplicata. Desta forma, dados de permeação foram obtidos com maior confiabilidade, já que as condições de temperatura, pressão e velocidade tangencial eram praticamente as mesmas em cada célula.

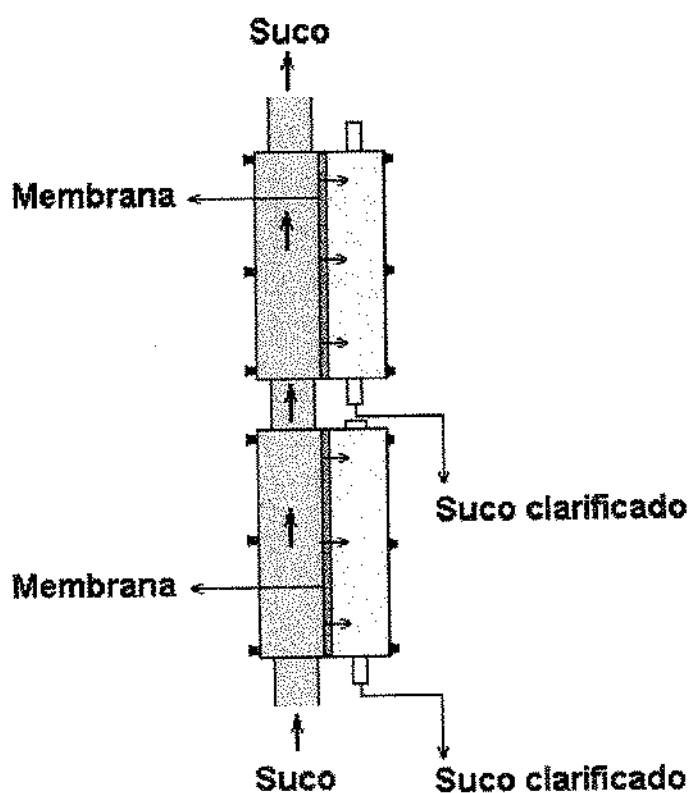


FIGURA 16 - Disposição das células de ultrafiltração no equipamento piloto

3.1.5- Equipamentos utilizados na realização das análises físico-químicas

- Microscópio eletrônico de varredura - MEV Phillips, modelo XL-30
- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR Perkin Elmer
- Espectrômetro de absorção atômica - Perkin Elmer
- DSC Shimadzu, modelo DSC-50
- Equipamento de filtração para água - "Milli-Q™ Water system" - Millipore
- Turbidímetro digital - Hach, modelo AP-100
- Refratômetro - Bausch & Lomb
- pHmetro - Micronal, modelo B 374
- Viscosímetro digital de cilindros concêntricos - Mettler RM 180 - Rheomat
- Rotavapor - Pemem, modelo BM-102-ER
- Banho termostatzado com circulação - Microquímica, modelo MQBTZ99-20
- Espectrofotômetro - Hewlett Packard-HP, modelo 8452-A

3.2- MÉTODOS

3.2.1- Preparação das membranas

Todas as membranas utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir de uma solução homogênea contendo o PVDF e outro(s) polímero(s) em diferentes concentrações (sempre peso/peso) e um solvente para estes (vide **FIGURA 8** e **FIGURA 17**). Foram adicionados aditivos não poliméricos como o LiCl e outros polímeros como o PMMA, PVP e PVAc em concentrações variadas, com o objetivo de melhorar o desempenho das membranas em termos de fluxo de permeado e retenção de macromoléculas.

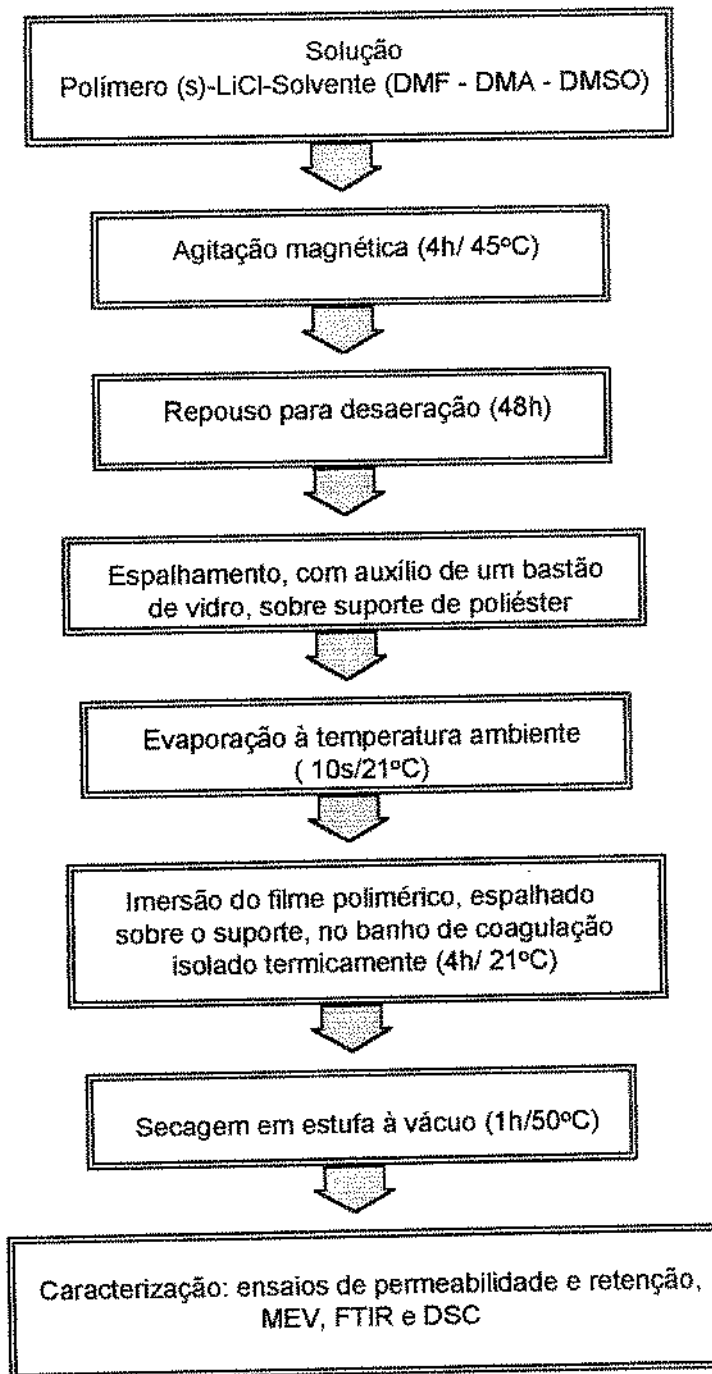


FIGURA 17 - Condições utilizadas no preparo das membranas

A densidade das soluções poliméricas foi determinada através de picnômetro e a viscosidade em reômetro digital de cilindros concêntricos à temperatura ambiente. Devido a grande variedade de membranas preparadas e elevado número de ensaios de filtração, sob diversas condições operacionais, optamos por apresentar a composição de cada membrana e a condições utilizadas nos ensaios, no capítulo dos resultados e discussão, no início de cada tópico que lhe são pertinentes.

3.2.2- Caracterização das membranas

A variação nas espessuras das membranas foi controlada através da espessura do fio de náilon utilizado como “guia” no espalhamento da solução polimérica sobre o suporte de poliéster. A caracterização das membranas foi feita para se obter informações sobre a suas propriedades físicas e características morfológicas, além do desempenho quanto à permeabilidade e retenção de solutos. As seguintes técnicas foram utilizadas:

3.2.2.1- Microscopia eletrônica de varredura

A limitação da microscopia ótica foi superada pelo uso do microscópio eletrônico de varredura, onde um feixe eletrônico de intensidade variada fez a varredura da superfície da amostra. Para observação da seção transversal das membranas ou dos filmes e para perfeita manutenção de suas estruturas internas, os materiais foram cuidadosamente fraturados em nitrogênio líquido. Todas as microfotografias das fraturas das membranas são apresentadas sem o suporte de poliéster-polipropileno, devido a impossibilidade de fraturá-lo, mesmo à temperaturas próximas a -160°C . Durante o congelamento, as membranas eram descoladas do suporte. A metalização foi feita pelo recobrimento da amostra com uma fina camada de ouro (± 350 Angstroms) para posterior observação e registro. As fotos foram obtidas através de impressora térmica e gravadas em “compact disc” para posterior análise mais detalhada, através de uma estação de tratamento de imagens.

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

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

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

Devido às características de baixa transmissão (opacidade) do material analisado, utilizou-se, neste trabalho, a espectroscopia por reflexão interna (FTIR-ATR). A técnica envolve o contato da amostra com um cristal com alto índice de refração e baixa absorção na região do infravermelho. Geralmente, a radiação atinge uma profundidade variando entre 0,1 a 5,0 micra, dependendo, principalmente, do ângulo de incidência e do comprimento de onda.

Foram feitas, sequencialmente, 10 leituras de cada amostra na região entre 400 e 2000 cm^{-1} (excepcionalmente entre 400 e 4000 cm^{-1}) e o espectro resultante representou a média destas medidas. Para compensar a variação na intensidade das bandas de cada espectro devido ao menor ou maior contato ou aperto da amostra junto ao cristal, nas medidas para análise quantitativa nas blendas, considerou-se a relação entre intensidades de bandas de componentes diferentes em um mesmo espectro.

Todas as amostras foram analisadas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.2.3- Termoanálise

Foi utilizada a calorimetria de varredura diferencial (DSC) para se obter informações sobre a estabilidade térmica das membranas e as interações entre os polímeros nas blendas formadas. Utilizaram-se temperaturas variando de 20 a 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto. As análises foram realizadas no laboratório de Físico-química do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.2.4- Efeito dos produtos químicos de limpeza e sanitização na manutenção da composição química das membranas

Após o uso, as membranas utilizadas industrialmente, precisam ser limpas e sanitizadas. A limpeza elimina a camada de gel e a colmatagem, restaurando o fluxo original, enquanto a sanitização elimina ou reduz drasticamente os microorganismos presentes na membrana e no equipamento.

Para se verificar a manutenção do segundo polímero (PMMA ou PVAc) na estrutura das membranas de PVDF, as membranas foram submersas por 24 horas a 30°C em clorofórmio, um ótimo solvente para o segundo polímero e também em diversas soluções

de limpeza a 30°C, por 72 horas, um tempo muito superior ao normalmente utilizado nos programas de limpeza e sanitização e o acompanhamento feito por FTIR. As soluções foram as seguintes:

- Solução de limpeza alcalina - NaOH 0.5% - pH 12,94
- Solução de limpeza ácida - HNO₃ 0.5% - pH 1,31
- Solução sanitizante de NaOCl 200 ppm - pH 10,26
- Solução sanitizante de H₂O₂ 200 ppm - pH 5,06

Em relação ao PVP, devido a sua solubilidade em água, a sua permanência na estrutura das membranas de PVDF foi verificada através da imersão das membranas em água a 35°C por 96 horas, sob agitação permanente e observação do espectro obtido na região do infravermelho.

O efeito da variação de alguns parâmetros como espessura das membranas, tempo de evaporação do solvente antes da coagulação do polímero, temperatura e composição do banho de coagulação, foi investigado. Algumas membranas foram, também, submetidas a um pós-tratamento pela imersão em clorofórmio. Os resultados foram avaliados em termos de fluxo de permeado e retenção de BSA pelas membranas.

3.2.2.5- Ensaios de Ultrafiltração

Foram realizados ensaios laboratoriais e em escala piloto, sob diferentes condições operacionais, conforme especificado a seguir:

3.2.2.5.a- Ensaios laboratoriais

Nestes ensaios foi utilizada a célula de ultrafiltração mostrada na **FIGURA 13**, e as membranas M1 a M18. Quando não especificado, as condições empregadas foram as seguintes:

- Temperatura: ambiente (20 - 23°C)
- Pressão: 2,0 Kgf/cm²
- Agitação: 400 rpm (rotações por minuto)

A permeabilidade das membranas foi determinada utilizando-se água ultra-pura (milli-Q™).

A BSA - Albumina do soro bovino, com massa molecular de 67.000 Daltons, foi utilizada como soluto teste nos ensaios para determinação do nível de retenção das membranas nos ensaios laboratoriais. Foram preparadas soluções salinas de BSA a 0,06% (600 ppm) em 0,5% de NaCl. Baixa concentração de BSA foi utilizada para se evitar a interação entre as moléculas desta proteína (interações intermoleculares) o que poderia aumentar artificialmente o seu diâmetro.

As amostras de permeado e concentrado foram coletadas, simultaneamente, após 1 hora do início da filtração, para que houvesse uma estabilização e fosse atingido o estado quasi-estacionário. As amostras de permeado foram pesadas em balança analítica eletrônica e os fluxos, após conversão, foram expressos em Kg/hm² (quilo de permeado obtido por hora e por metro quadrado de área filtrante útil). A área de cada membrana utilizada nestes ensaios foi de $10,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

A determinação do nível de retenção da BSA, foi feita através de leitura espectrofotométrica a 280nm, de amostras do concentrado e permeado e expressa como $R = (1 - \text{Concentração de BSA no permeado} / \text{Concentração de BSA no concentrado}) \times 100$. A absorbância foi transformada em concentração pelo uso de uma curva padrão absorbância x concentração da proteína.

3.2.2.5.b- Ensaios em unidade piloto

Nestes ensaios foi utilizado o equipamento e a célula de ultrafiltração, mostrados nas **FIGURAS 14 e 15** com membranas de área filtrante útil de $18 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. As membranas utilizadas nestes ensaios foram preparadas a partir das formulações empregadas anteriormente quando da realização dos ensaios laboratoriais, cujos resultados de permeabilidade e retenção foram considerados satisfatórios.

Após lavagem e seleção, as frutas foram trituradas em moinho de martelo, com abertura de 6mm. Após trituração, o material foi submetido à prensagem pneumática, pré-filtrado e pasteurizado a 90°C/1 min. O tratamento enzimático foi feito a 50°C/3h, utilizando-se, conjuntamente, as enzimas AMG200 (amiloglucosidase), NF50 (pectinases) e NF43

(celulolases-pectinases-arabanases) a 300, 200 e 75 ppm, respectivamente. O suco foi, então, recolhido e imediatamente congelado sem inativação das enzimas e estocado à temperatura de -20°C . Foram utilizadas as mesmas enzimas e nas mesmas concentrações para o tratamento dos sucos de uva e limão.

Imediatamente antes da ultrafiltração, o suco foi passado através de uma tela de náilon com abertura de 0.1 mm, para a retenção de macropartículas.

Foram realizados inúmeros ensaios de filtração com o suco de maçã, sob as seguintes condições operacionais (ou outras quando especificadas):

- Temperatura: 40°C
- Pressão: $2,0\text{ kgf/cm}^2$
- Velocidade tangencial do suco junto à membrana: $0,6\text{ m/s}$
- Circuito aberto (sem recirculação do permeado)

A velocidade tangencial foi calculada a partir de medidas de vazão do suco (retentado) por unidade de tempo e considerando-se a área da seção transversal da célula de filtração.

Dependendo da permeabilidade das membranas e do tempo de processamento utilizado foram obtidos, em cada processamento, volumes de suco clarificado variando de 1.0 a 2.0 litros.

Amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo e, para determinação do fluxo de permeado, foram pesadas em balança analítica eletrônica. Foram realizadas as seguintes análises:

- Turbidez nefelométrica
- Turbidez espectrofotométrica a 620 nm
- Cor espectrofotométrica a 440 nm
- Brix

Para o estudo da estabilidade sob estocagem, do suco de maçã e de limão, clarificados por ultrafiltração, amostras foram pasteurizadas a 90°C/2 min., em recipientes de vidro transparente, hermeticamente fechados. As amostras foram estocadas por 6 meses à temperatura ambiente, na presença de luz. Periodicamente, foram realizadas análises de turbidez nefelométrica e espectrofotométrica a 620 nm.

Amostras do mesmo suco de maçã, foram concentradas a 70°Brix em rotavapor, à temperatura máxima de 65°C e estocadas por igual período, à temperatura de refrigeração (6 - 8°C) e analisadas a cada 2 meses.

Os procedimentos durante a clarificação e as análises dos sucos de limão e uva, foram os mesmos utilizados para o suco de maçã.

3.2.3- Cálculo das resistências R_m (resistência da membrana), R_p (resistência da camada de polarização), R_g (resistência da camada de gel) e R_c (resistência da colmatagem), durante a ultrafiltração do suco de maçã

As resistências ao fluxo de permeado (suco clarificado), que se estabelecem durante a ultrafiltração foram determinadas, como se segue:

1. R_m pela determinação do fluxo de água ultra-pura:

$$J_0 = \Delta P / (\mu R_m)$$

equação 3.1

2. $R_m + R_g + R_c$ através dos ensaios de permeação à água ultra-pura, imediatamente após a ultrafiltração do suco. Portanto, a zona de polarização é inexistente e podemos, então, escrever:

$$J = \Delta P / \mu (R_m + R_g + R_c)$$

equação 3.2

Assumiu-se que a passagem de água não alterou significativamente as características físicas do gel adsorvido na superfície da membrana.

3. $R_m + R_c$ pela eliminação física do depósito formado pelo gel (através da limpeza cuidadosa da superfície da membrana com uma esponja), seguido de permeação à água ultra-pura, portanto:

$$J = \Delta P / \mu (R_m + R_c) \quad \text{equação 3.3}$$

3.2.4 - Determinação dos raios aparentes médios dos poros das membranas

Os raios aparentes médios foram determinados através da equação:

$$R: 100 (a / r) \quad \text{equação 3.4}$$

onde:

R: retenção percentual do soluto de massa molecular e diâmetro conhecidos

a: raio médio do soluto

r: raio médio dos poros da membrana

3.2.5- Análise sensorial do suco de maçã clarificado por ultrafiltração

Suco clarificado de maçã foi concentrado em rotavapor até 71° Brix e estocado por 6 meses em congelador à temperatura média de -12°C. Suco com 12° Brix foi preparado a partir deste concentrado e submetido a um painel de 42 provadores para o teste de aceitação realizado em cabines apropriadas para este fim, iluminadas com luz vermelha. A escala hedônica foi empregada para avaliação final do produto.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Efeito do tipo de solvente na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF

DMA-N,N'-Dimetilacetamida, DMF-N,N'-Dimetilformamida e DMSO-Dimetilsulfóxido, foram utilizados como solventes para o PVDF. Neste experimento, as membranas foram preparadas a partir de uma solução de PVDF a 15,0% e, como aditivo não polimérico foi utilizado o LiCl a 1,0%. Variou-se apenas o tipo de solvente e foram mantidas constantes todas as condições no preparo (Vide **FIGURA 17** - página 47).

Efeito na morfologia

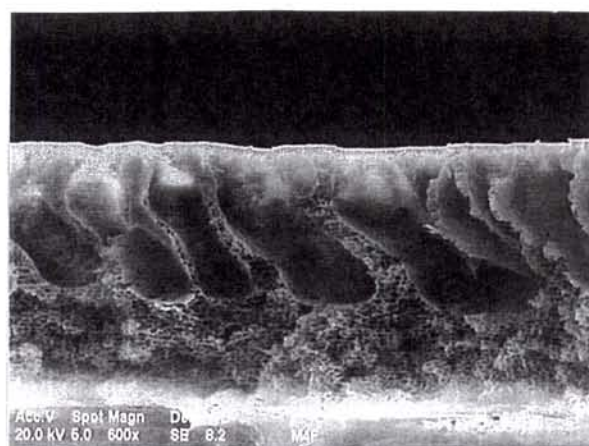
A **FIGURA 18**, mostra microfotografias das fraturas (cortes transversais) das membranas de PVDF, preparadas em DMF, DMA e DMSO.

Segundo KESTING (1985), uma premissa fundamental na ciência e tecnologia de membranas é a existência de uma relação muito estreita entre estrutura e funcionalidade das membranas em termos de permeabilidade e retenção de solutos.

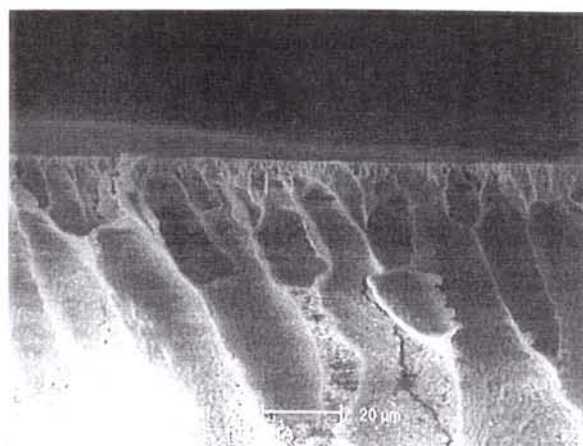
No presente trabalho, ficam evidentes, em todas as membranas, as estruturas assimétricas, com regiões apresentando grandes cavidades e regiões com estrutura tipo esponja. Esta última região foi pouco pronunciada quando se utilizou o DMSO como solvente. Nesta membrana, muitas das cavidades se iniciam sob a pele filtrante e se projetam em direção ao suporte por uma considerável distância de aproximadamente 65µm. De acordo com STENGAARD (1988), estas são estruturas típicas de membranas de PVDF, coaguladas em água.



DMF



DMA



DMSO

FIGURA 18 - Microfotografias das fraturas das membranas preparadas a partir de PVDF a 15,0% em DMF, DMA e DMSO, coaguladas em água

Sabe-se que a morfologia de uma membrana, está diretamente relacionada com a composição da solução polimérica, das condições de preparo, da termodinâmica e cinética da etapa de separação de fases e coagulação do polímero. Como foram mantidas as mesmas condições no preparo das membranas, os graus de interação entre polímero-solvente e solvente-não solvente, em sendo diferentes, foram responsáveis pelas distintas morfologias.

Portanto, a estrutura da membrana onde se utilizou o DMSO como solvente, pode indicar um retardamento importante na coagulação do polímero na superfície da membrana (pele

filtrante), permitindo que maiores quantidades de não-solvente, penetrasse no filme da solução polimérica, gerando as grandes cavidades. Ou ainda, um processo de difusão e contra-difusão muito rápido devido a uma maior interação existente entre solvente-não solvente (DMSO-água).

Contrariamente, quando se empregou o DMA e o DMF, o polímero na superfície da membrana coagulou antes que as cavidades, que são regiões pobres em polímero e ricas em não solvente, se projetasse inteiramente em direção ao suporte. A coagulação das camadas inferiores se dá, então, mais lentamente o que favorece a formação da estrutura esponjosa, verificada nestas membranas.

Membranas de polissulfona com morfologias bem distintas foram obtidas por YANAGISHITA et alii (1994) a partir da variação dos solventes NMP (N-Metil-2-pirrolidona), DMA ou γ -BL (γ -Butiro-lactona) e coaguladas em etanol a 99,5%. Aquelas preparadas com NMP e DMA, apresentaram estruturas internas mais fechadas. Uma pele filtrante mais espessa foi observada na membrana preparada com γ -BL, indicando uma gelificação muito lenta, devido ao calor de mistura deste solvente com o etanol ser muito endotérmico.

Desempenho das membranas

Enquanto a morfologia da subestrutura de uma membrana porosa é importante para a sua resistência mecânica, tem pouca importância na resistência ao fluxo de massa, comparativamente com a pele filtrante e não tendo praticamente nenhum efeito na retenção de solutos. Portanto, a pele filtrante é a barreira seletiva na retenção de solutos e a maior resistência ao fluxo de massa. Dados de fluxo para a água e para a solução de BSA e sua retenção, são mostrados nas **FIGURAS 19 e 20**. As condições operacionais utilizadas são aquelas apresentadas no item **3.2.2.5.a**.

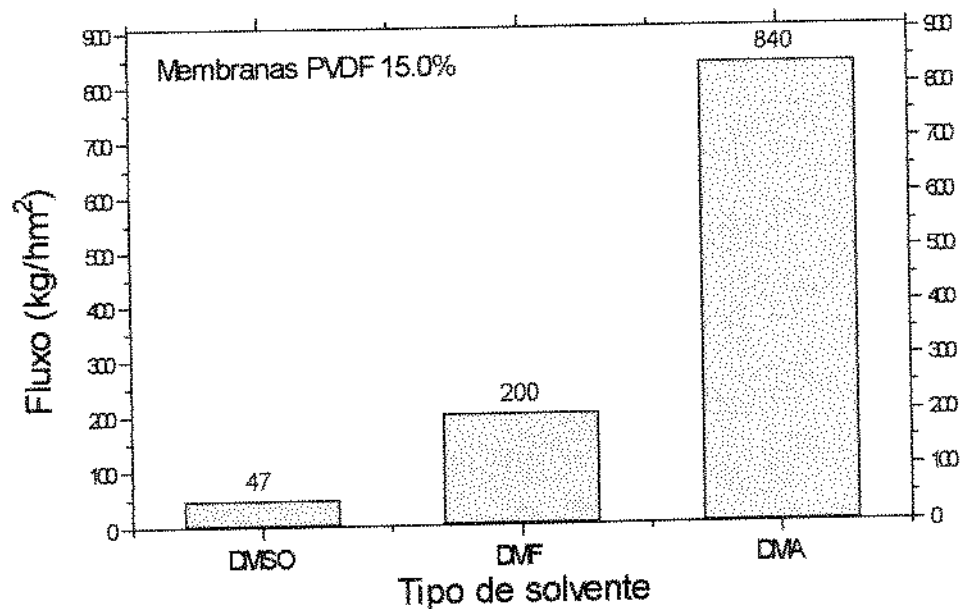


FIGURA 19 - Fluxo de água através das membranas de PVDF em função do tipo de solvente utilizado em sua preparação

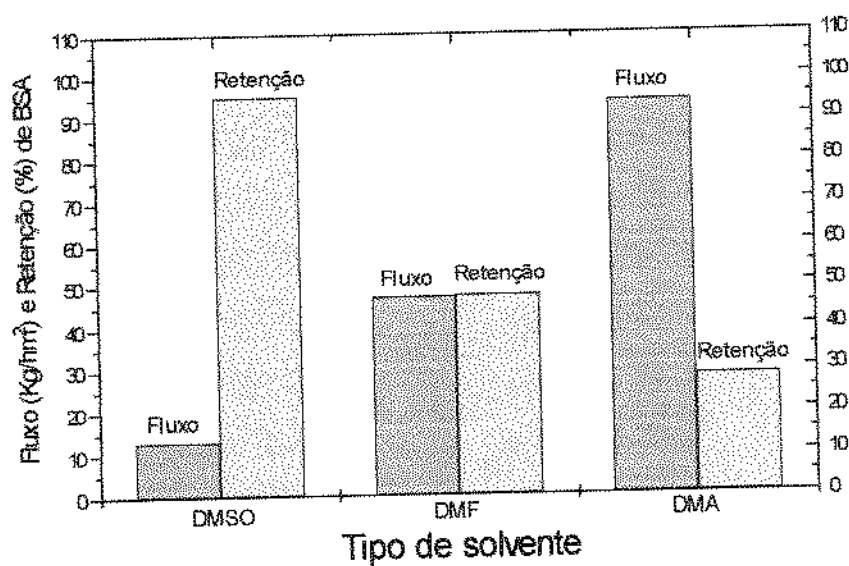


FIGURA 20 - Fluxo de solução de BSA e sua retenção pelas membranas em função do tipo de solvente utilizado em sua preparação

Existe, na maioria das vezes, uma relação inversa entre densidade de fluxo de permeado e retenção de solutos. Neste experimento isto fica em evidência, quando se verifica que maiores fluxos, tanto de água como de solução de BSA, em uma membrana, leva a uma menor retenção desta proteína. Desta forma, acredita-se que os poros na superfície destas membranas apresentaram um diâmetro médio crescente quando se utilizou DMSO, DMF e DMA.

Portanto, o tipo de solvente utilizado, resultou em diferenças nas características morfológicas e principalmente no nível de permeabilidade e retenção das membranas. Em termos gerais, o uso do DMF resultou em membranas com melhor desempenho quando se considera a relação entre fluxo e retenção da BSA.

A retenção da BSA e o mecanismo de formação da camada de gel, foram estudados por KELLY & ZYDNEY (1995), utilizando membrana de polietersulfona. Eles consideraram 2 mecanismos distintos e interligados. O primeiro consiste na deposição física de proteínas agregadas sobre a superfície ou na entrada dos poros. O segundo consiste na atração química entre as proteínas agregadas e depositadas na superfície e as proteínas livres. A interação química parece ocorrer via formação de uma ligação dissulfeto. Foi verificado que o acúmulo destes agregados leva à formação de uma camada de gel com resistência ao fluxo e conseqüente aumento na taxa de retenção.

4.2- Efeito da concentração de LiCl na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF

Não é muito claro, ainda, como os aditivos não poliméricos agem sobre as propriedades reológicas da solução polimérica e na cinética de coagulação do(s) polímero(s). Resultados contraditórios são encontrados na literatura (WIENK et alii, 1996; HWANG & SEFTON, 1995; BOON et alii, 1994).

Neste experimento foram utilizadas membranas preparadas a partir de soluções a 15,0% de PVDF em DMA, variando-se apenas a concentração de LiCl entre 0,0 e 6,0% e mantidas constantes todas as condições durante o preparo (vide **FIGURA 17** - página 47).

Efeito na Morfologia

Um aumento de LiCl teve efeito na porosidade da subestrutura, principalmente quando se utilizou uma concentração de 6,0%, que resultou num aumento das cavidades e, consequentemente, também na espessura da membrana. As estruturas das membranas são mostradas na **FIGURA 21**.

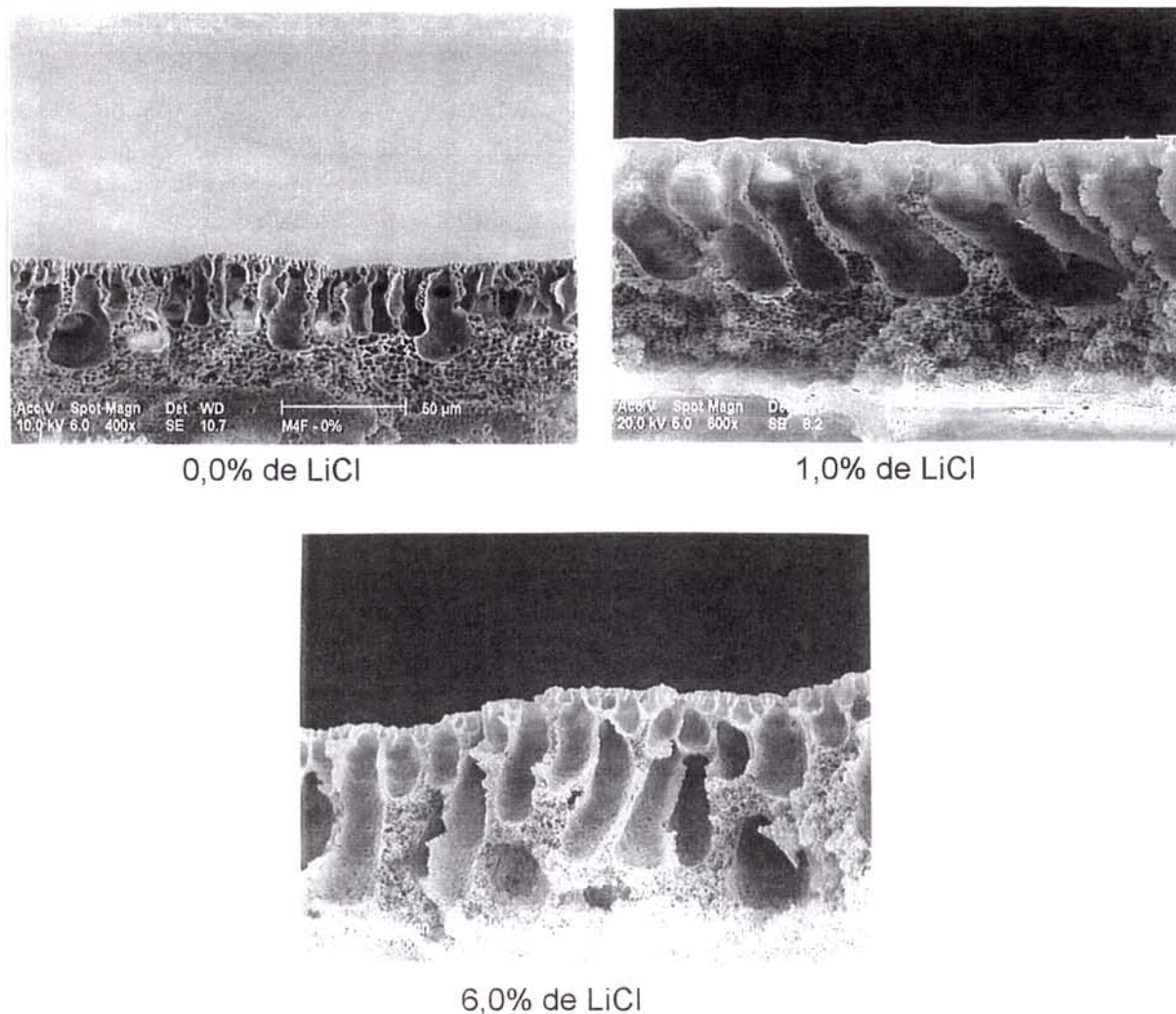


FIGURA 21- Microfotografias das fraturas das membranas, mostrando o efeito da concentração de LiCl na morfologia das membranas de PVDF a 15,0%

A solubilidade do LiCl (uma dos sais mais hidrofílicos e higroscópicos) é maior na água do que no DMA, o que pode ter favorecido uma maior difusão do não-solvente (água) para o filme polimérico. Esta alteração na taxa de difusão leva à formação de maiores

cavidades na subestrutura das membranas, com conseqüente aumento em suas espessuras.

A presença do LiCl na solução polimérica reduziu a quantidade de água necessária para iniciar o processo de coagulação do PVDF. Soluções homogêneas deste polímero a 1.0% em DMA e a diferentes concentrações de LiCl foram tituladas com água. A titulação foi feita lentamente e sob agitação, adicionando-se a solução titulante gota a gota em intervalos de 1 minuto, até o aparecimento de partículas coaguladas. Os resultados são mostrados na **FIGURA 22**.

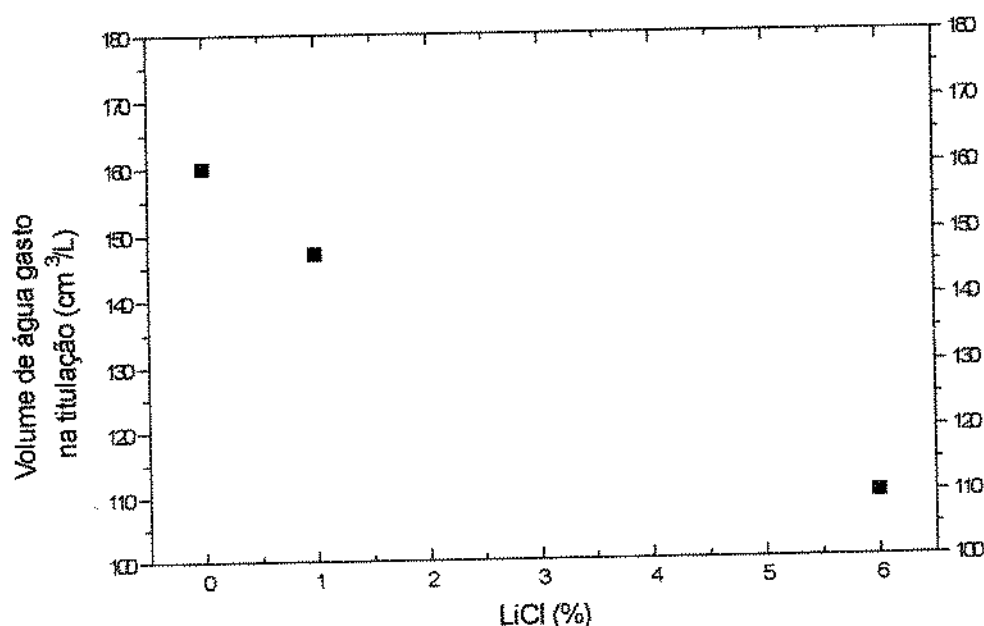


FIGURA 22 - Volume de água necessário para coagular o PVDF em DMA em função da concentração de LiCl na solução polimérica

HINKE & Staude (1991), constataram que a adição de LiCl, como aditivo inorgânico, na solução polimérica de polissulfona, resulta em membranas com maior espessura e maior ponto de corte.

Naquele trabalho, foram utilizadas concentrações de LiCl variando entre 3,5% e 5,5% e os efeitos nas características morfológicas e nas propriedades funcionais foram proporcionais a este aumento de concentração.

HUANG & FENG (1995), trabalhando com o sistema PEI (Polieterimida) - DMA -Água e LiNO_3 , demonstraram, através de ensaios de separação de fases, que a presença de 2,0% de LiNO_3 na solução polimérica, fez reduzir em um terço a quantidade de água necessária para coagular o polímero. Desta forma, a adição de LiNO_3 à solução polimérica, reduziu a sua tolerância para a água e pode ser uma indicação do decréscimo do poder de dissolução do DMA frente à Polieterimida. Ainda, segundo os autores, o LiNO_3 pode se difundir para o banho de coagulação durante a preparação da membrana, contribuindo para a geração dos poros. Eles concluíram que o LiNO_3 realmente atuou mais como um "controlador de poros", do que um "formador de poros", como são conhecidos os sais de lítio na literatura.

A taxa de saída do LiCl para o banho de coagulação, durante a etapa de preparação da membrana, foi monitorada através de absorção atômica e é apresentada na **FIGURA 23**.

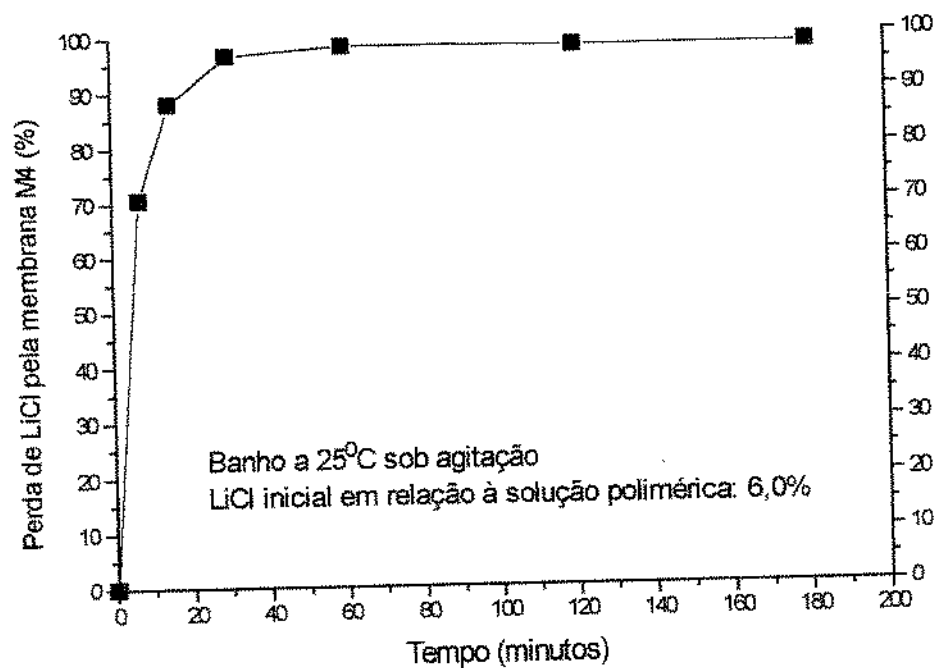


FIGURA 23 - Saída do LiCl da membrana para o banho de coagulação

Nos primeiros 15 minutos é alta a taxa de saída do LiCl e após 120 minutos ele se difundiu quase que completamente para o banho de coagulação.

Como, durante a preparação, as membranas permanecem no banho de coagulação por 4 horas, provavelmente um percentual muito pequeno do LiCl inicial, permanece no interior da membrana.

A **FIGURA 24**, mostra um espectro na região do infravermelho de membranas com e sem LiCl, após permanecerem por 4 horas no banho de coagulação.

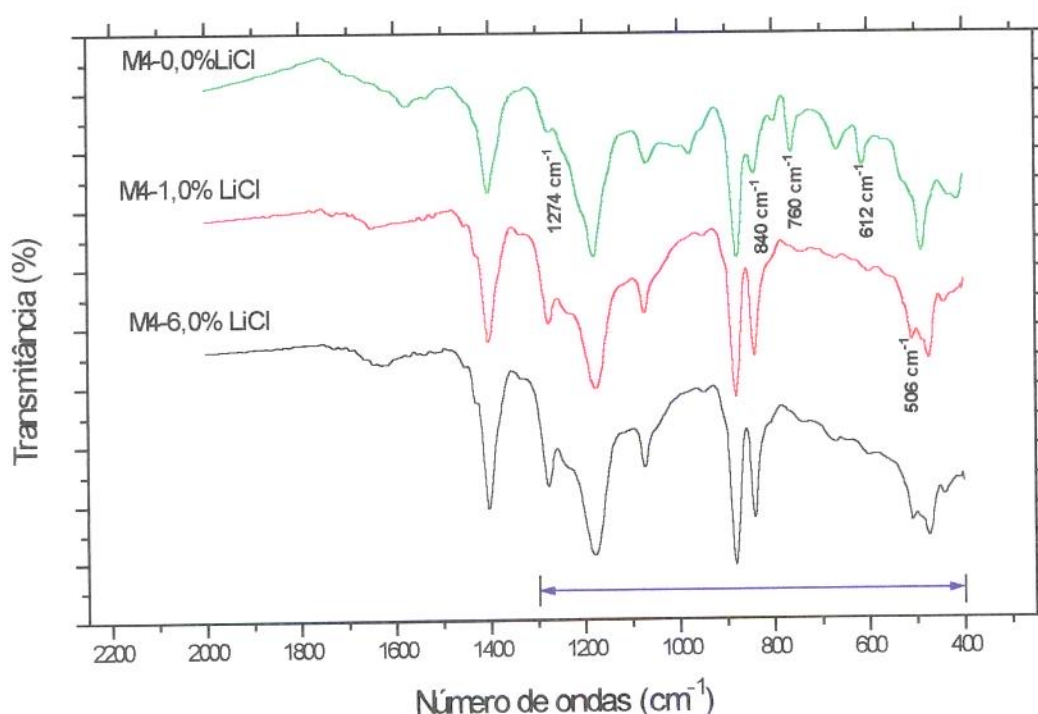


FIGURA 24- Espectros no infravermelho de membranas preparadas com e sem adição de LiCl, após permanência de 4 horas no banho de coagulação.

Através dos espectros, observam-se alterações importantes nas intensidades das bandas localizadas, principalmente, entre os números de ondas 400 a 1300 cm^{-1} . Estas alterações, possivelmente, são resultado da interação do lítio com o PVDF, devido à eletronegatividade do radical fluoreto.

Desempenho das membranas

As condições utilizadas neste experimento são aquelas apresentadas no item 3.2.2.5.a., tanto para os ensaios de permeabilidade com a água como para a solução de BSA e o nível de retenção desta proteína pelas membranas.

O aumento na concentração de LiCl foi acompanhado por um aumento acentuado no fluxo de água (**FIGURA 25**).

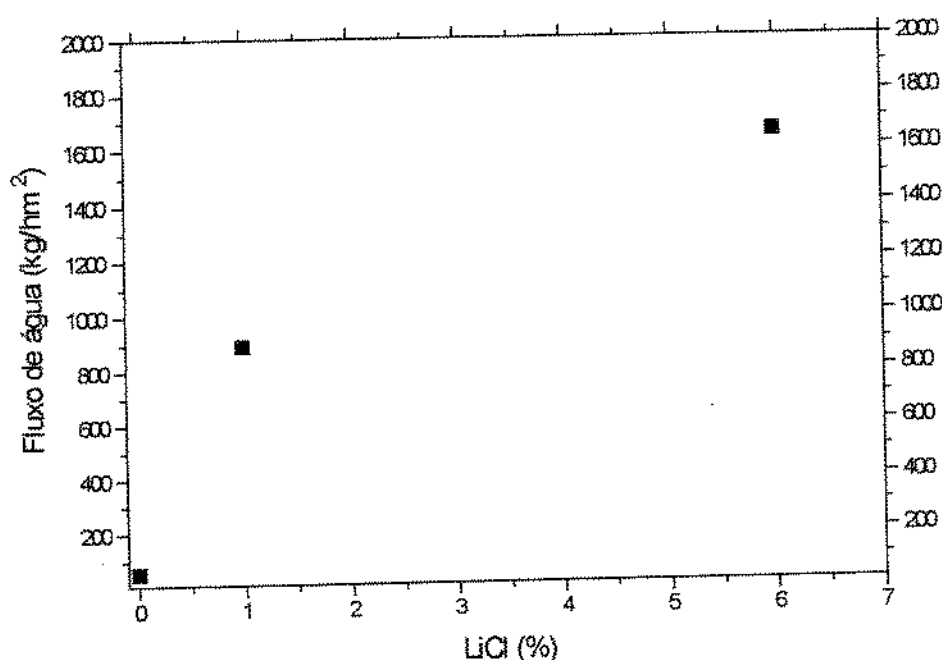


FIGURA 25 - Fluxo de água através das membranas de PVDF em DMA em função da concentração de LiCl na solução polimérica

Um aumento no fluxo de água através de uma membrana pode ser devido a diversos fatores, agindo em separado ou conjugados, tais como: aumento no número ou no diâmetro médio dos poros da superfície, maior interconectividade entre os poros da subcamada ou aumento da hidrofiliicidade da membrana.

Como o LiCl não permanece na estrutura da membrana, senão em níveis muito baixos, como mostrado anteriormente, acredita-se não haver alteração em suas propriedades hidrofílicas-hidrofóbicas devido à presença deste sal. Atribue-se, então, o aumento no fluxo de água a um ou a mais fatores dentre aqueles anteriormente citados.

Pelo menos em nível de superfície da membrana, o aumento na concentração de LiCl, altera as propriedades de transporte e de retenção em ensaios de filtração na presença de soluto macromolecular (BSA), como mostrado na **FIGURA 26**.

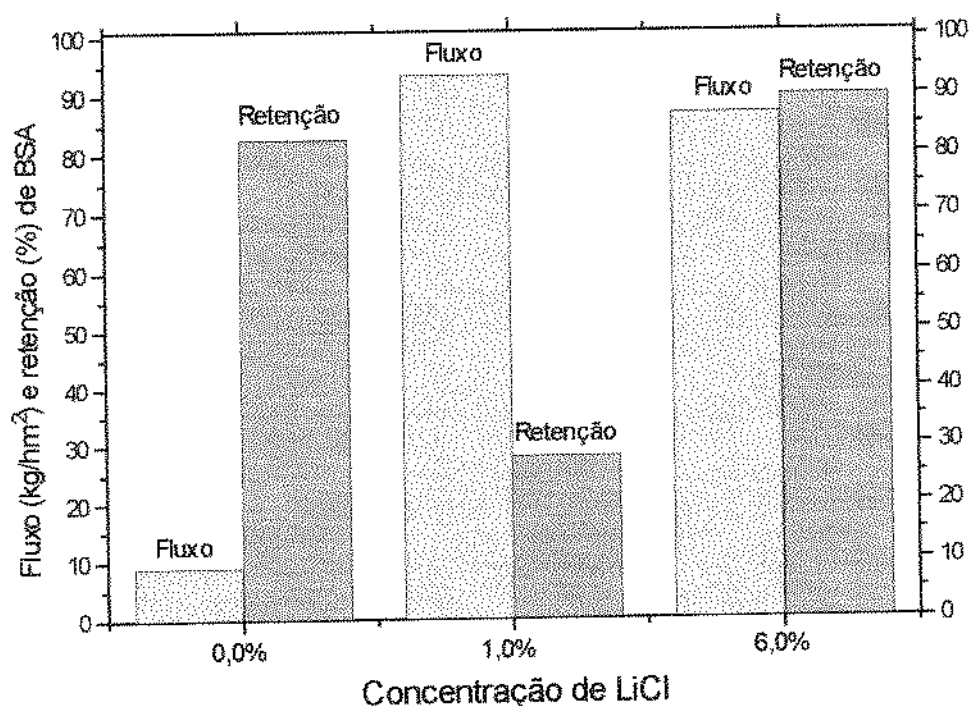


FIGURA 26 - Fluxo de solução de BSA e sua retenção em membranas preparadas com diferentes concentrações de LiCl

Melhores resultados de fluxo e de retenção foram obtidos com 6.0% de LiCl na solução polimérica e acredita-se haver um aumento no diâmetro médio dos poros na superfície da membrana, quando se utilizou 1,0% de LiCl. Em nível de 6,0% ocorreu, provavelmente, uma redução no diâmetro dos poros, compensado pelo aumento no seu número na superfície, justificando a manutenção do alto fluxo de permeado.

Portanto, o LiCl parece influir na cinética de coagulação do PVDF, resultando em importantes alterações morfológicas e nas propriedades de fluxo e retenção.

4.3- Efeito da concentração de PVDF e do tipo de solvente na morfologia e desempenho das membranas

Nestes experimentos, foram preparadas membranas a partir de soluções com diferentes concentrações de PVDF em DMF ou DMA, conforme mostrado na **TABELA 3**.

TABELA 3 - Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo e retenção para a BSA em membranas de PVDF

Membrana	PVDF(%)	Solvente	LiCl (%)	Viscosidade (pa.s)	Fluxo água (Kg/hm ²)	Fluxo solução BSA (Kg/hm ²)	Retenção BSA (%)	Espessura* (µm)
M1	15,0	DMF	1,0	1,33	200	47	47	70
M2	17,5	DMF	1,0	2,45	115	39	79	80
M3	20,0	DMF	1,0	4,73	34	18	86	100
M4	15,0	DMA	1,0	1,84	890	93	28	80
M5	17,5	DMA	1,0	2,86	28	37	57	80
M6	20,0	DMA	1,0	5,09	7	11	39	105

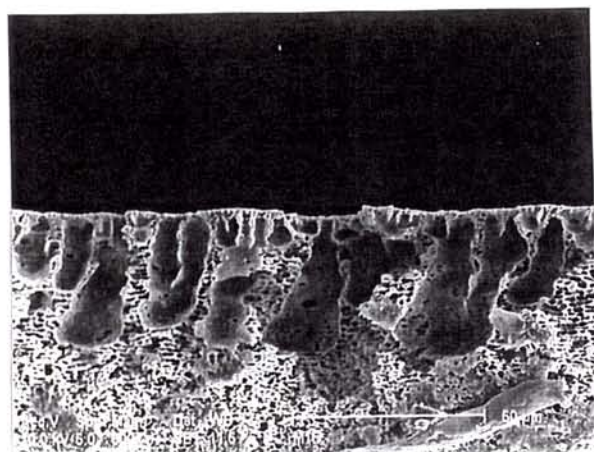
* Sem o suporte de poliéster-polipropileno

Efeito na morfologia

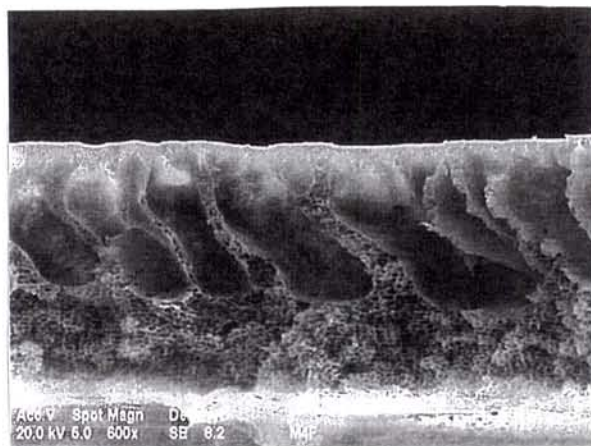
As morfologias das membranas preparadas a partir das soluções apresentadas na tabela anterior, podem ser vistas na **FIGURA 27**.

Para todas as concentrações de PVDF, as membranas apresentaram diferentes morfologias em função do tipo de solvente utilizado.

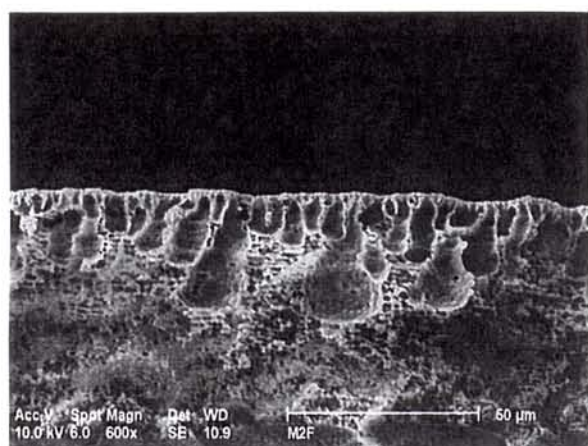
O aumento na concentração de PVDF, indiferentemente do solvente, tende sempre a aumentar a viscosidade da solução (**TABELA 3**). Durante a preparação de uma membrana, uma maior viscosidade da solução polimérica, retarda o processo de difusão do solvente e contra-difusão do não-solvente durante a etapa de separação de fases e coagulação do polímero. A uma maior concentração de polímero, a solução se encontra mais próxima da coagulação e menores quantidades de solvente e não solvente precisam se difundir para que este estado seja alcançado.



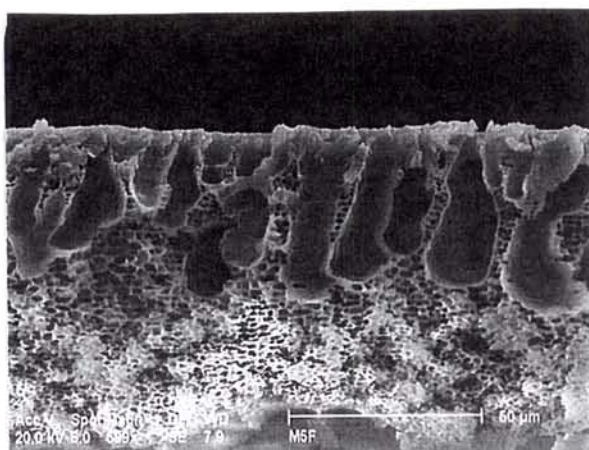
M1 - 15,0% PVDF-DMF



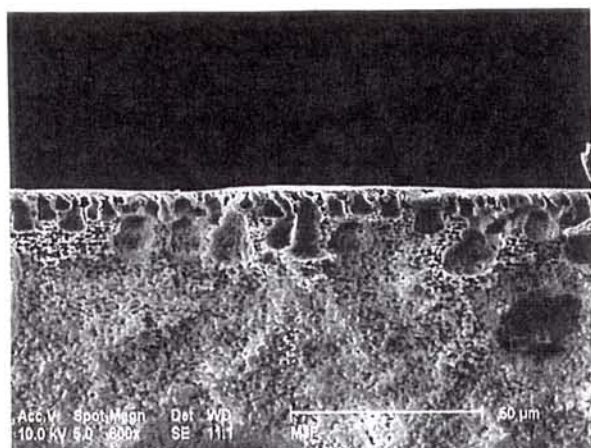
M4 - 15,0% PVDF-DMA



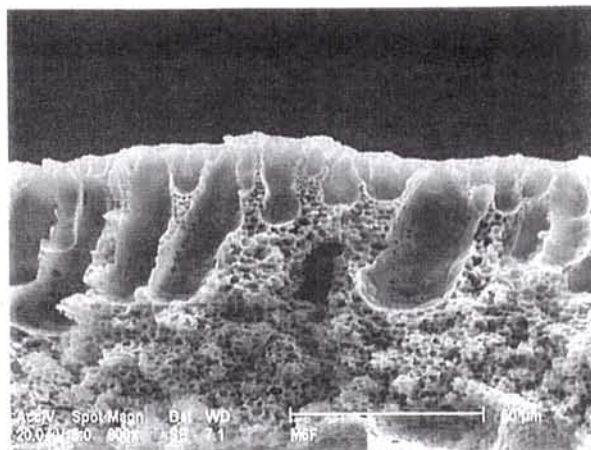
M2 - 17,5% PVDF-DMF



M5 - 17,5% PVDF-DMA



M3 - 20,0% PVDF-DMF

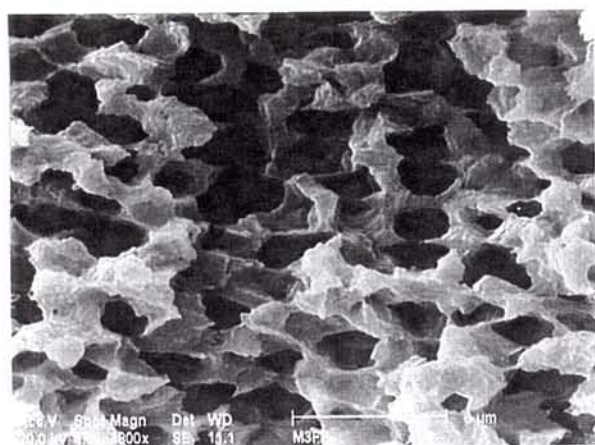


M6 - 20,0% PVDF-DMA

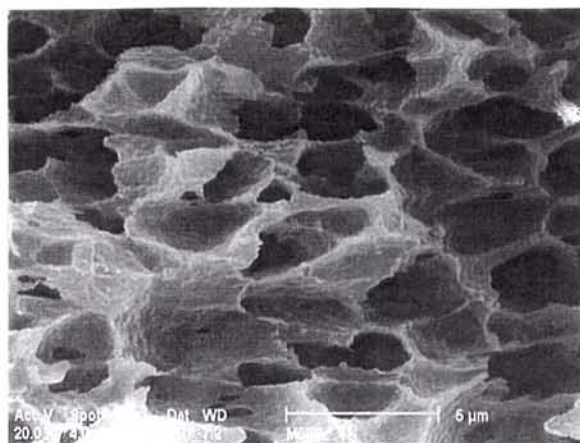
FIGURA 27 - Microfotografias das fraturas de membranas preparadas a partir de diferentes concentrações de PVDF em DMF e DMA

Portanto, a coagulação do polímero ocorre mais rapidamente na superfície quando comparado às soluções do mesmo polímero e solvente, menos concentradas.

Uma coagulação mais rápida da superfície filtrante, limita o processo de difusão do solvente e não solvente nas subcamadas do filme polimérico, gerando pequenas cavidades e favorecendo a formação de regiões tipo esponja, conforme mostrado na **FIGURA 28**.



Membrana M3



Membrana M6

FIGURA 28 - Microfotografias das fraturas das membranas M3 e M6, mostrando detalhes das regiões esponjosas

Verificam-se células menores e mais abertas na subestrutura da membrana M3 do que nas encontradas na Membrana M6.

Nesta caso, para cada solvente, existe uma faixa de valores de concentração de polímero, onde ocorre a alternância da região com cavidades para região com predominância da região com estrutura tipo esponja. Esta região de transição na morfologia das membranas, ficou evidente quando se utilizou o PVDF numa concentração entre 15,0 e 20,0%, em DMF. Este efeito foi muito menos pronunciado para o DMA, mesmo sendo as soluções poliméricas mais viscosas para todas as concentrações de PVDF (vide **FIGURA 27** e **TABELA 3**). Acredita-se, ter ocorrido um retardamento na coagulação do polímero na superfície do filme, permitindo uma entrada

de grande quantidade de não solvente, gerando, assim, as grandes cavidades. Portanto, a faixa de concentração de PVDF, em DMA, necessária para inibir a formação destas cavidades, está acima de 20,0%, possivelmente devido a maior interação polímero-solvente (refletido na maior viscosidade das soluções), necessitando, desta forma, de maior quantidade de não solvente (água), para desestabilizar a solução e coagular o polímero, como mostrado na **FIGURA 29**.

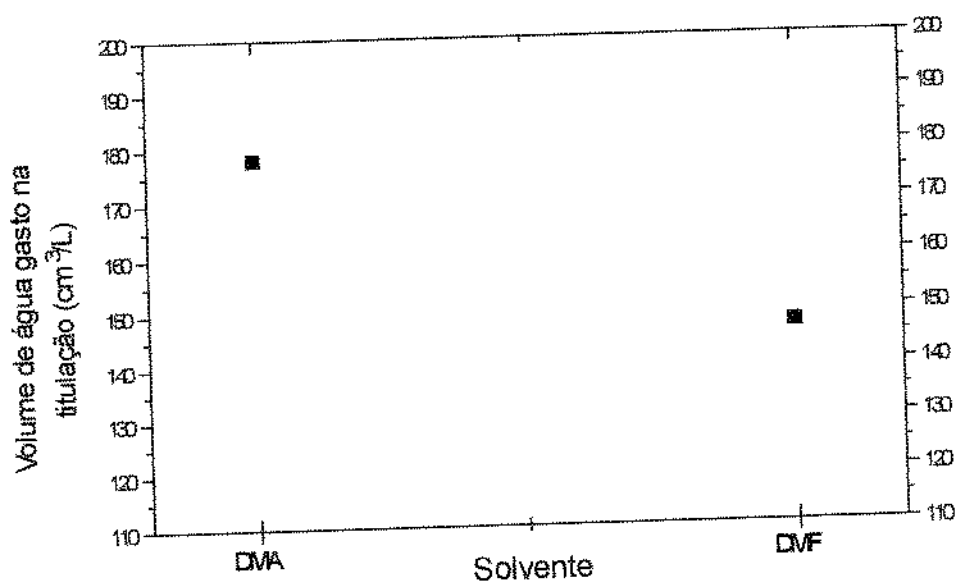


FIGURA 29 - Volume de água necessário para coagular o PVDF em solução a 1,0% dissolvido em DMA e DMF

Deve-se levar em conta, também, o maior calor de mistura entre a água (não-solvente) - DMA do que entre a água - DMF (YANAGISHITA et alii, 1994). Um maior calor de mistura entre o solvente e o não-solvente pode ter contribuído para gerar as grandes cavidades observadas nas membranas M4, M5 e M6, devido a rápida separação de fases, mesmo ocorrendo retardo na coagulação, que leva a formação destas estruturas. Resultados semelhantes foram encontrados por YANAGISHITA et alii (1994), utilizando a polissulfona, onde maiores diferenças entre o calor de mistura do solvente e do banho de coagulação, geraram membranas com morfologias apresentando maiores cavidades.

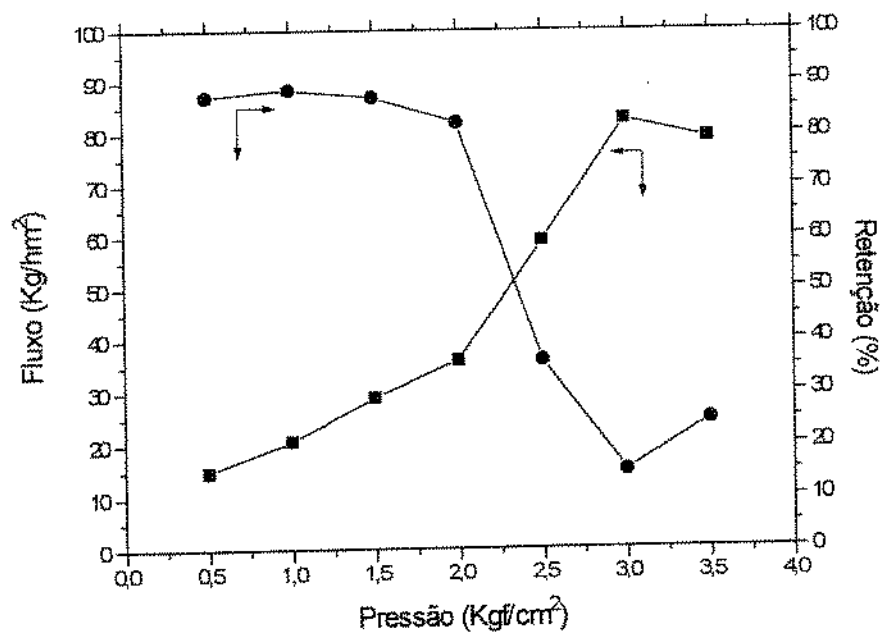
Desempenho das membranas

As propriedades destas membranas quanto ao fluxo de permeado e retenção de BSA, estão relacionadas na **TABELA 3**. Um aumento na concentração de PVDF, independente do solvente utilizado, resulta numa redução tanto no fluxo de água, quanto de solução de BSA e um aumento no nível de retenção desta proteína. Exceção para a membrana M6 que apresentou baixa retenção a baixos níveis de fluxo.

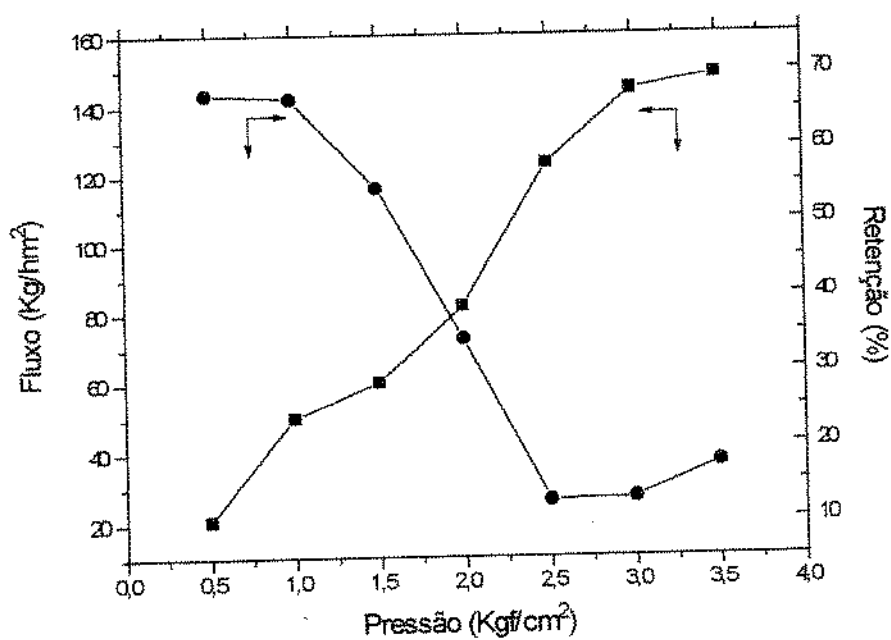
A coagulação do filme a altas concentrações de polímero, gera uma superfície filtrante com uma rede polimérica mais fechada (as cadeias poliméricas estão mais próximas), com tendência à formação de poros menores. Portanto, membranas com menores fluxos de permeado e maiores níveis de retenção são formadas a partir de soluções mais concentradas. Ressalta-se, aqui, que o fluxo e, principalmente a retenção de uma macromolécula, estão diretamente relacionados com a pressão, conforme mostrado na **FIGURA 30**.

Maiores pressões deformam a estrutura globular da BSA, permitindo a sua passagem em maior quantidade através dos poros da superfície das membranas. A partir de 3,0 Kgf/cm², ocorre uma ligeira redução na taxa de fluxo de permeado devido, possivelmente ao efeito mais pronunciado da compactação da membrana e da camada de gel que se forma em sua superfície.

SHIRATO et alii (1991), demonstraram a compressibilidade do gel formado a partir de soluções de BSA, durante experimentos de ultrafiltração, utilizando membranas de polissulfona com ponto de corte de 30.000 daltons.



a



b

FIGURA 30 - Fluxo de permeado para a solução de BSA e sua retenção em função da pressão para as membranas M2 (a) e M5 (b).

Maiores valores de fluxos e retenção, para as membranas M2 e M5, foram encontrados à pressões em torno de 1,5 a 2,0 Kgf/cm². A partir destes dados, os ensaios laboratoriais subsequentes foram todos realizados a uma pressão de 2,0 Kgf/cm².

Neste experimento fica evidente, também, que os fluxos de água não estão relacionados diretamente com a morfologia da subcamada das membranas de PVDF (TABELA 3). A maior ou menor resistência a este fluxo é estabelecida, fundamentalmente na pele filtrante, por ser mais densa e possuir poros de menor diâmetro.

4.4 - Efeito da adição de PMMA (Polimetacrilato de metila) na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF

Estes dois polímeros são bem conhecidos por serem compatíveis no estado fundido em todas as concentrações e apresentam uma fase homogênea, mesmo em nível molecular (HAHN, 1987). Neste experimento foram preparadas membranas a partir de soluções contendo 17,5% e 20,0% de PVDF em DMF e 1,0% de LiCl, variando-se a concentração de PMMA conforme mostrado na TABELA 4. São apresentados, também, dados referentes às membranas preparadas sem adição de PMMA, para efeito de comparação.

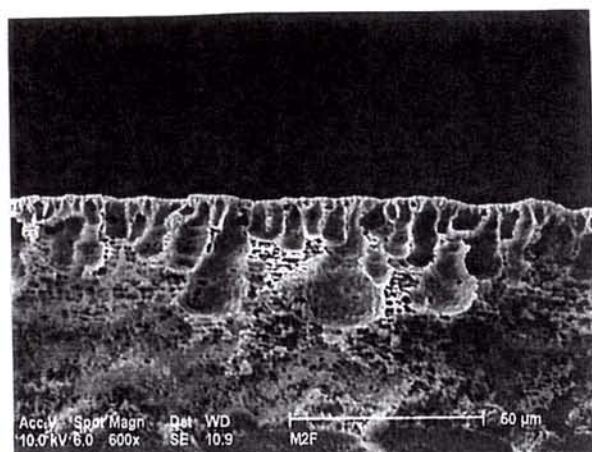
TABELA 4 - Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo e retenção para a BSA em membranas de PVDF e PVDF/PMMA

Membranas	PVDF (%)	PMMA (%)	Fluxo água (Kg/hm ²)	Fluxo solução BSA (Kg/hm ²)	Retenção (%) BSA	Espessura* (µm)
M2	17,5	0,0	115	39	79	80
M7	17,5	1,0	90	48	53	90
M8	17,5	2,0	130	55	64	100
M9	17,5	4,0	345	63	78	105
M3	20,0	0,0	34	18	86	100
M10	20,0	1,0	46	26	83	100
M11	20,0	2,0	51	36	95	115
M12	20,0	4,0	110	41	94	120

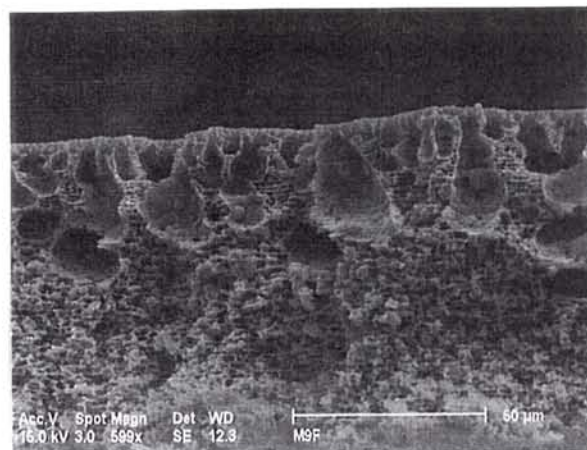
*Sem o suporte de poliéster-polipropileno

Efeito na morfologia

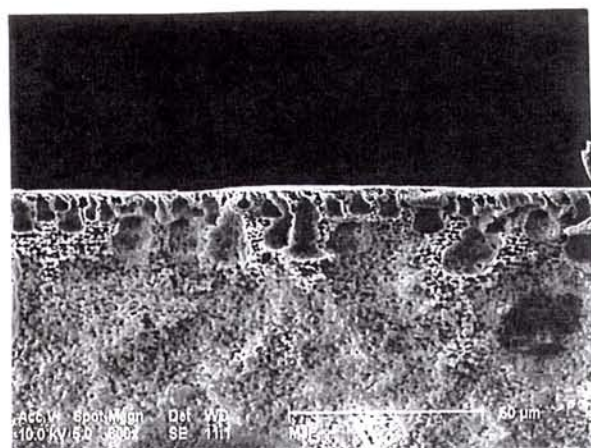
Um aumento na concentração de PMMA resultou num aumento na porosidade global e espessura das membranas tanto com 17,5% e 20,0% de PVDF, principalmente a 4,0% de PMMA. Fraturas das membranas M2-M9 e M3-M12 são mostradas na **FIGURA 31**.



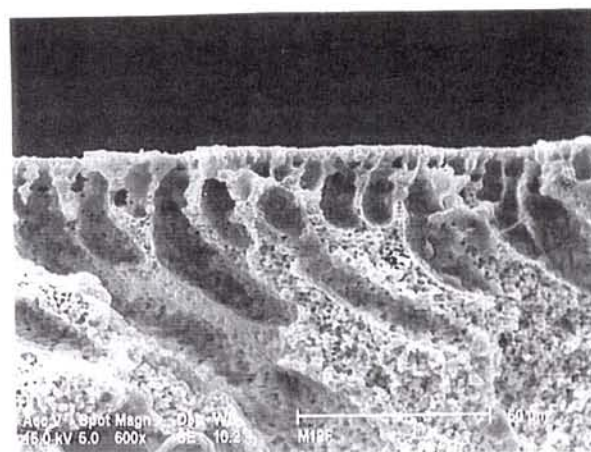
M2- 17,5 % PVDF/0,0 % PMMA



M9- 17,5% PVDF/4.0% PMMA



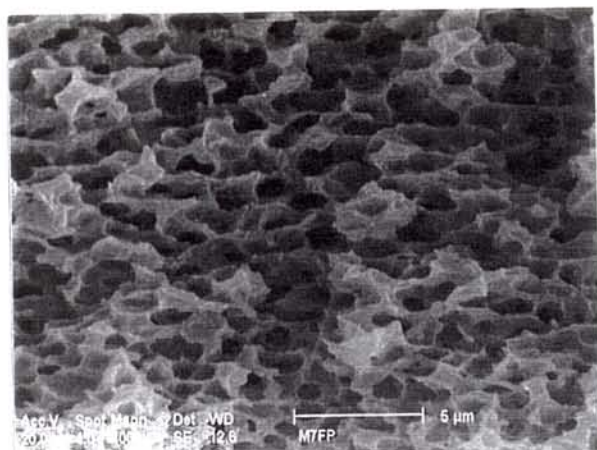
M3 - 20,0% PVDF/0,0% PMMA



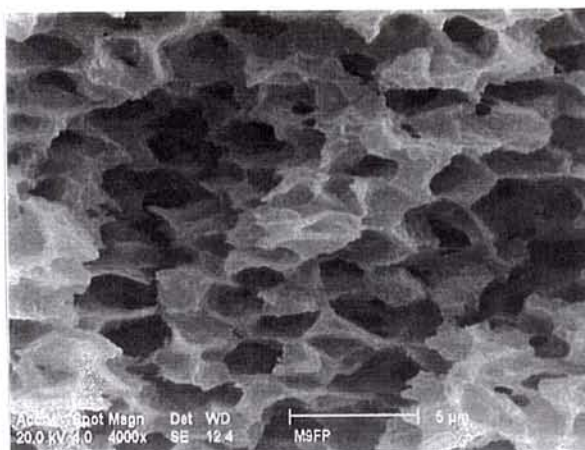
M12 - 20,0% PVDF/4.0% PMMA

FIGURA 31- Microfotografias das fraturas das membranas preparadas a partir de PVDF e PMMA em diferentes concentrações

Atribue-se à menor hidrofobicidade do PMMA (comparativamente ao PVDF), a alteração na taxa de difusão e contra-difusão durante a preparação das membranas, gerando regiões com células maiores e mais abertas, conforme mostrado em detalhes na **FIGURA 32**.



M7- PVDF 17,5% - PMMA 1,0%



M9- PVDF 17,5% - PMMA 4,0%

FIGURA 32 - Microfotografias das fraturas das membranas M7 e M9, mostrando detalhes das regiões esponjosas

Esta estrutura, oferece uma menor resistência ao fluxo de solvente, como apresentado na **TABELA 4**.

Trabalho realizado por NUNES & PEINEMANN (1992), relacionou a ocorrência e o tamanho das cavidades em membranas de PVDF/PMMA, ao balanço entre a taxa de entrada da água no filme polimérico e a taxa de saída do solvente. Segundo os autores, a presença do PMMA, um polímero mais hidrofílico, pode ter favorecido um transporte mais rápido de água para dentro do filme com a formação de grandes cavidades. É considerada, também, a hipótese do PMMA ter reduzido a tensão interfacial entre a superfície do filme e o banho de coagulação (teoria mais recente), facilitando, ainda mais, a rápida difusão da água para o interior do filme.

Desempenho das membranas

A adição de PMMA na solução polimérica não só alterou a morfologia, mas teve efeito pronunciado nas propriedades de transporte e retenção das membranas. Um aumento na concentração de PMMA, para todas as concentrações de PVDF, foi acompanhado de um maior fluxo de água e de solução de BSA. Os níveis de retenção, entretanto, só foram aumentados quando se utilizou PVDF a 20,0% e PMMA a 2,0% e 4,0% (**TABELA 4**).

Sendo o PMMA um polímero amorfo, a sua adição na solução polimérica, permite a obtenção de membranas com maior região amorfa e com características mais hidrofílicas, quando comparadas com àquelas membranas preparadas somente com o PVDF.

Membranas mais hidrofílicas e com maior região amorfa são características importantes para se obter altos fluxos. A hidrofiliicidade torna a membrana mais "molhável" e nas regiões amorfas, mais desorganizadas estruturalmente e, portanto, mais flexíveis, o fluxo é superior àqueles obtidos entre as regiões com domínios cristalinos, bem organizados e impermeáveis.

Os termogramas obtidos através de DSC (Calorimetria de varredura diferencial), de diferentes composições da blenda PVDF/PMMA, são mostrados na **FIGURA 33**.

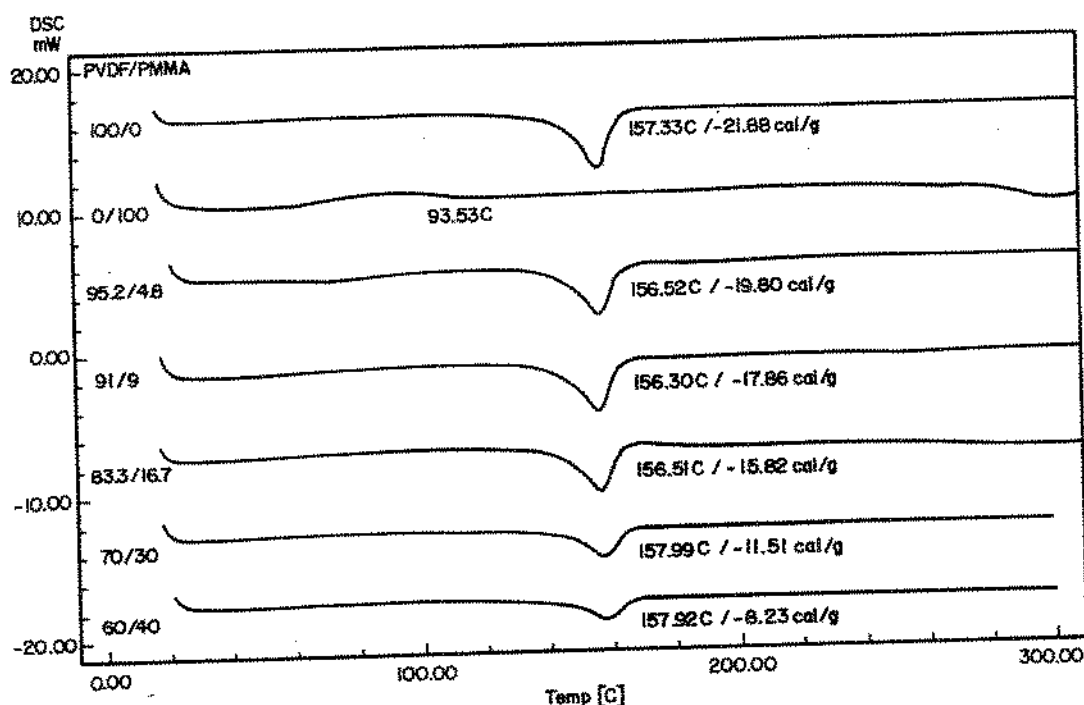


FIGURA 33 - Calorimetria de varredura diferencial para diferentes composições da blenda PVDF/PMMA

A adição de um polímero amorfo a um polímero semi-cristalino, como o PVDF, tende a diminuir a T_m (temperatura de fusão) deste último ou apenas reduzir o seu grau de cristalinidade, como ocorreu neste caso.

De acordo com FLORY (citado por PAUL & ALTAMIRANO, 1990), cálculos termodinâmicos baseados na teoria convencional de misturas, que levam em conta a redução do potencial químico que ocorre na mistura, indica que um diluente miscível, com a massa molecular do PMMA, não pode produzir uma depressão significativa na T_m do PVDF. É provável que o maior efeito seja morfológico, isto é, regiões com imperfeições nos cristais ou de menor cristalinidade.

A **FIGURA 34**, mostra a redução na cristalinidade relativa do PVDF, frente a adição do PMMA. Estes dados foram obtidos a partir dos termogramas apresentados na **FIGURA 33**, conhecendo-se a relação em peso entre os 2 polímeros, o peso da amostra e a diferença entre a entalpia de fusão esperada e a entalpia de fusão encontrada. Embora o PVDF, um polímero semi-cristalino, apresente regiões amorfas, considerou-se a cristalinidade inicial como sendo igual a 1,0.

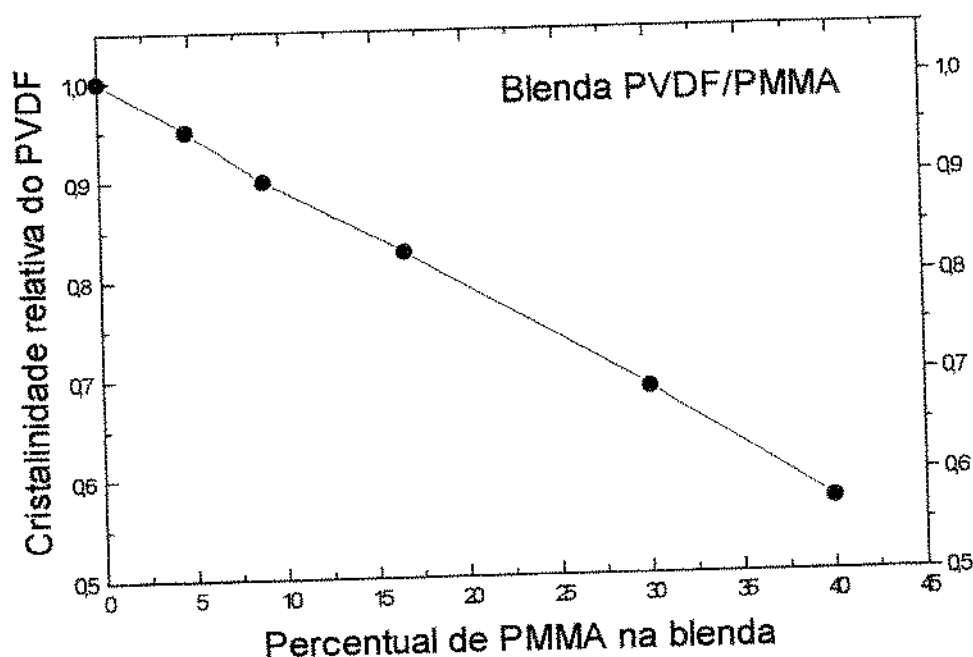
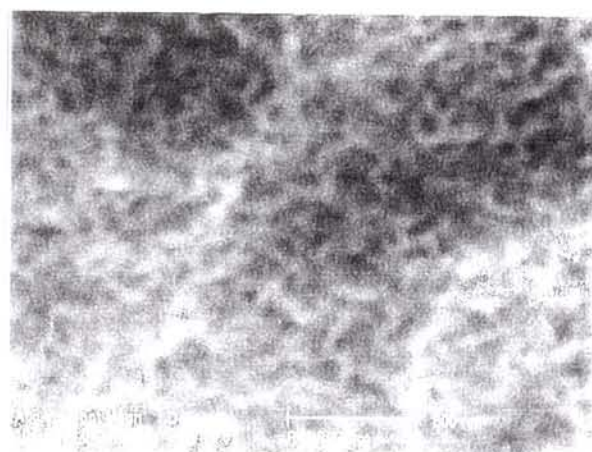


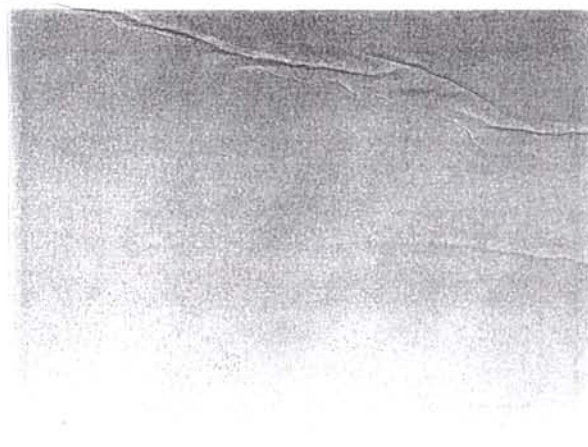
FIGURA 34 - Cristalinidade relativa do PVDF em função da concentração de PMMA na blenda

Trabalho realizado por HAHN (1987), evidenciou que blendas PVDF/PMMA, obtidas a partir do estado fundido, não apresentam nenhuma cristalinidade quando contêm menos do que 60% de PVDF.

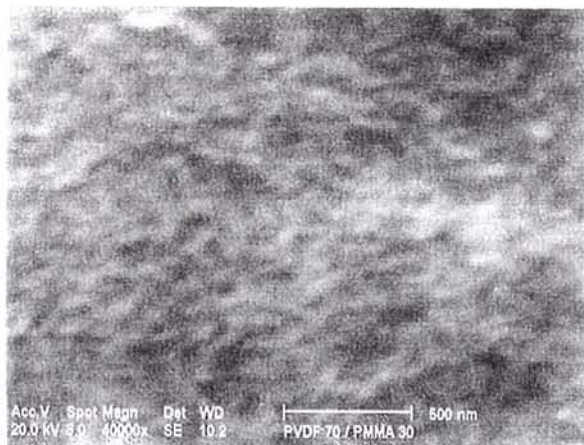
Blendas miscíveis são homogêneas microscopicamente, não apresentando domínios. A **FIGURA 35**, mostra microfotografias obtidas no microscópio eletrônico dos filmes preparados a partir dos polímeros puros e da blenda PVDF/PMMA. Não são observados domínios, mesmo para 40% de PMMA em peso na blenda.



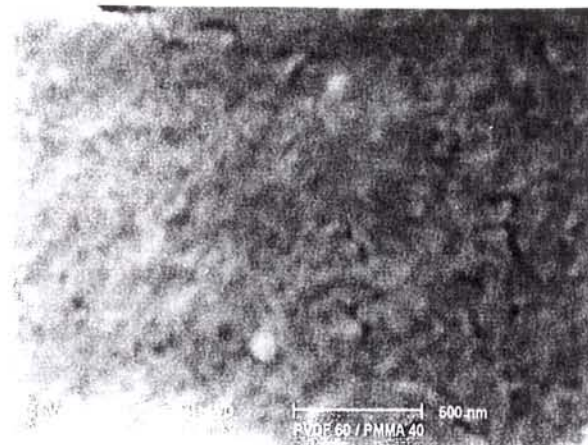
PVDF puro



PMMA puro



PVDF 70%/PMMA 30%



PVDF 60%/PMMA 40%

FIGURA 35 - Microfotografias da superfície dos filmes de PVDF, PMMA e das blendas formadas em diferentes proporções

Portanto, a dissolução do PVDF e do PMMA em DMF, um solvente comum aos dois polímeros, permitiu a formação de blendas miscíveis, da mesma forma que no estado fundido, citado na literatura (HAHN, 1987).

A permanência ou não de um segundo polímero ou de um aditivo na estrutura de uma membrana após a sua formação, deve ser investigada. Este componente sendo lixiviado pode contaminar o filtrado e a sua saída da estrutura da membrana pode provocar alterações importantes em sua funcionalidade.

Neste trabalho, membranas foram preparadas a partir de solução contendo 17,5% de PVDF, 2,0% de PMMA e 1,0% de LiCl (89,75% de PVDF e 10,25% de PMMA em relação ao peso total dos polímeros). Membranas foram mantidas submersas por 24 horas à temperatura ambiente ($22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) em clorofórmio, um ótimo solvente para o PMMA.

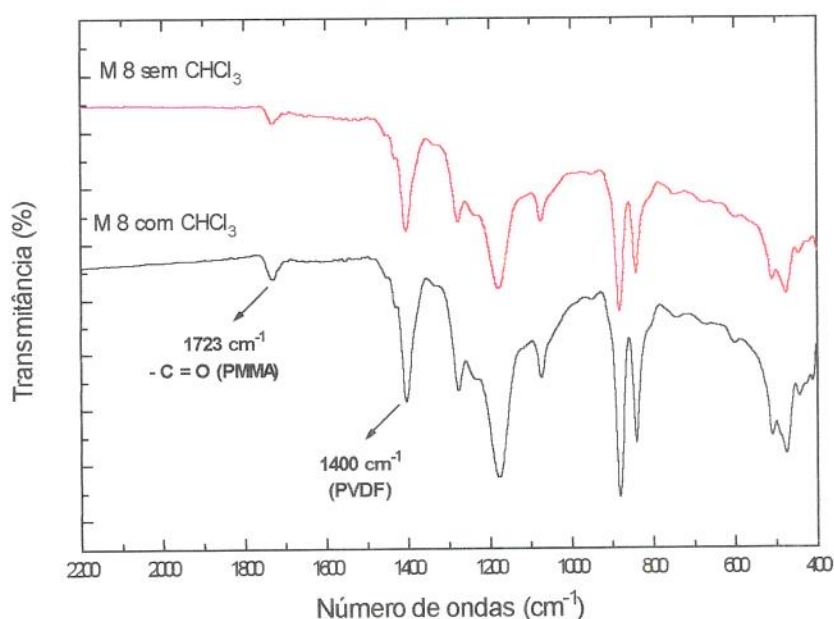


FIGURA 36 - Espectros no infravermelho de membranas preparadas a partir da blenda PVDF/PMMA e o efeito do pós-tratamento com clorofórmio

O espectro na região do infravermelho, mostra que o PMMA permaneceu na estrutura das membranas, pelo menos ao nível em que se encontrava logo após terminada a sua preparação (**FIGURA 36**). Não houve variação na relação entre as bandas em 1723 e 1400 cm^{-1} , relativas ao PMMA e ao PVDF, respectivamente.

O PMMA pode, então, ser utilizado como aditivo polimérico, conferindo às membranas de PVDF, uma melhoria em suas características de permeabilidade em todos os níveis de concentração utilizados.

4.5- Efeito da adição de PVP (Polivinilpirrolidona) na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF

O PVP é um polímero hidrossolúvel, química e termicamente inerte, é miscível com muitos polímeros e solventes orgânicos e tem sido amplamente utilizado como aditivo polimérico. Foi verificado que a adição de PVP na solução polimérica, aumenta a porosidade global e melhora a interconectividade dos poros da subcamada das membranas (WIENK et alii, 1996). Por ser hidrossolúvel o PVP se difunde para o banho de coagulação, mas parte dele permanece integrando a matriz polimérica, aumentando as suas propriedades hidrofílicas (BORGES et alii, 1993).

HWANG & SEFTON (1995), adicionaram PVP na solução de Hidroxietil metacrilato-metil metacrilato. Constatou-se um incremento na permeabilidade das membranas e, aparentemente, um aumento na densidade de poros na superfície (definida como o número de poros por unidade de área), sem desvio significativo no tamanho e na distribuição destes poros.

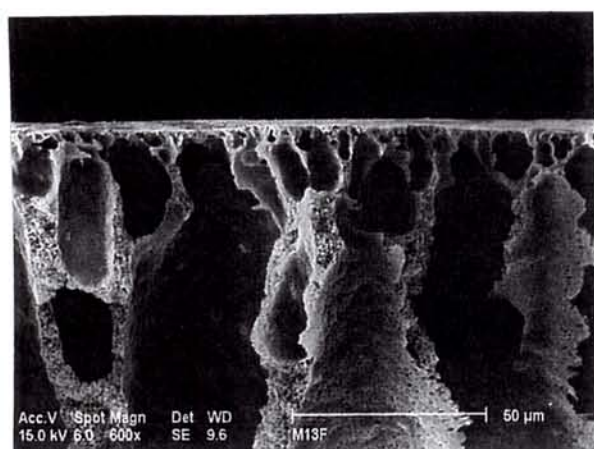
Com vistas a melhorar o desempenho das membranas de PVDF, preparadas anteriormente, diferentes quantidades de PVP foram adicionadas à solução polimérica, conforme mostrado na **TABELA 5**.

TABELA 5- Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo e retenção para a BSA em membranas de PVDF/PMMA/PVP

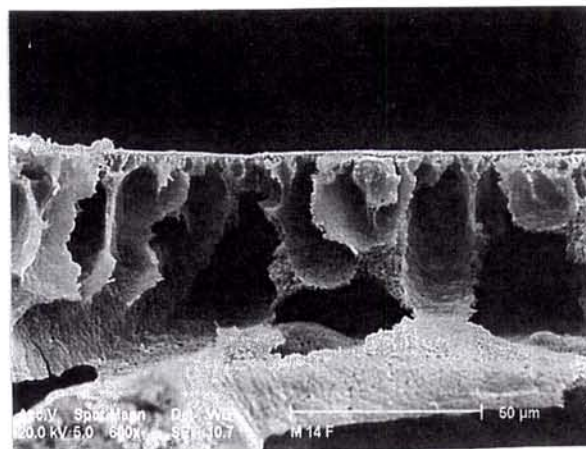
Membranas	PVDF (%)	PMMA (%)	PVP (%)	Fluxo água (Kg/hm ²)	Fluxo solução BSA (Kg/hm ²)	Retenção (%)
M3	20,0	0,0	-	34	18	86
M11	20,0	2,0	-	51	36	95
M13	20,0	2,0	0,1	403	81	93
M14	20,0	2,0	0,5	700	83	93
M15	20,0	2,0	1,0	1,025	97	87

Efeito na morfologia

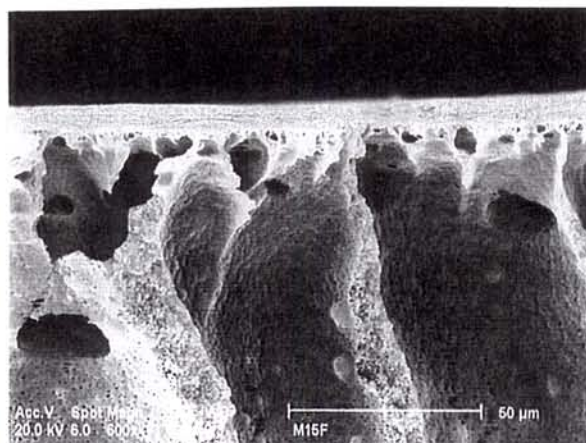
A adição de PVP na solução polimérica, resultou num aumento acentuado no tamanho das cavidades das membranas, conforme mostrado na **FIGURA 37**.



M13- 20%PVDF/2,0%PMMA/0,1%PVP



M14- 20%PVDF/2,0%PMMA/0,5%PVP



M15- 20%PVDF/2,0%PMMA/1,0%PVP

FIGURA 37- Microfotografias das fraturas das membranas preparadas com diferentes concentrações de PVP.

O PVP é um polímero com fortes propriedades hidrofílicas e a sua presença, mesmo em quantidades muito pequenas, como aditivo polimérico, teve um efeito importante na morfologia das membranas. A região esponjosa foi praticamente inibida, restringindo-se, apenas ao interior das paredes das grandes cavidades. Esta estrutura morfológica, está

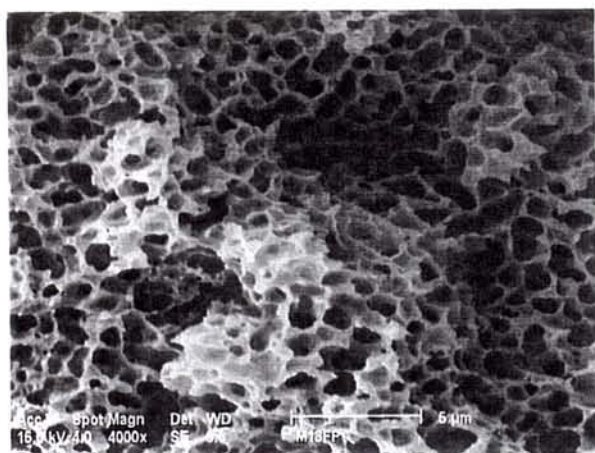
sempre associada à taxa de precipitação do polímero na superfície filtrante, que está em contato direto com o banho de coagulação.

Segundo BORGES et alii (1993), a adição de PVP na solução polimérica torna o processo de separação de fases instantâneo, com velocidade de precipitação (coagulação) menor se comparado com a solução sem PVP.

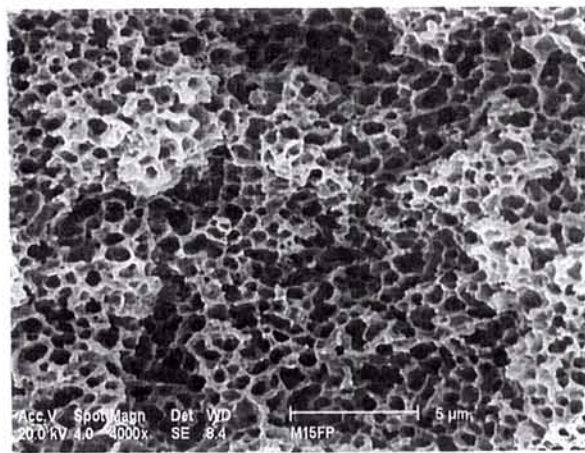
Parece que o PVP retardou a solidificação da superfície da membrana e permitiu que grande quantidade de água penetrasse o filme polimérico, gerando as grandes cavidades.

Segundo STRATHMANN, citado por SHIH et alii (1990), existe uma correlação entre estrutura da membrana e a taxa de precipitação do(s) polímero(s). Em geral, sistemas com rápida separação de fases, tendem a formar estruturas com grandes cavidades, o que aconteceu neste experimento, enquanto sistemas com separação de fases mais lenta tendem a formar estruturas tipo esponja.

Para um aumento na concentração de PVP, as células da região esponjosa, localizada no interior das paredes das cavidades, se tornaram menores, conforme mostrado na **FIGURA 38**, indicando uma menor taxa de coagulação.



M13 - 20%PVDF/2,0%PMMA/0,1%PVP



M15 - 20PVDF/2,0%PMMA/1,0%PVP

FIGURA 38 - Microfotografias das fraturas das membranas M13 e M15, mostrando detalhes das regiões esponjosas

BOON et alii (1994), trabalhando com o sistema Polietersulfona - PVP - NMP (N-Metil-2-pirrolidona) - água, verificaram que, devido à baixa difusidade do PVP na solução polimérica concentrada, ele não se difunde totalmente da membrana, durante o seu preparo. Portanto, parte dele fica retida na matriz do polímero. Ainda, segundo o autor, a presença de um aditivo polimérico hidrossolúvel como o PVP, intensifica a difusão da água no filme polimérico, a partir da interface.

MIYANO et alii (1990), demonstraram, através da espectroscopia no infravermelho, que parte do PVP, indiferente de sua concentração ou peso molecular, permanece na membrana de polietersulfona, mesmo quando submetida à permeação à água por um período superior a 24 horas.

A hipótese formulada por ROESINK, citado por BORGES et alii (1993), é de que o PVP é retido na matriz polimérica por efeito de entrelaçamento de cadeia e que este efeito depende da velocidade de precipitação. Quanto mais rápida a coagulação, maior a quantidade de PVP retido na membrana.

Neste trabalho, acredita-se que a separação de fases foi instantânea, devido à presença do PVP, mas com retardo na coagulação do PVDF, reduzindo a possibilidade de entrelaçamento deste com o PVP. Contribui para esta hipótese, a difusão de praticamente todo o PVP, quando a membrana já formada e pronta para uso, foi submergida em água, conforme será mostrado a seguir. Portanto, o PVP, retarda a coagulação do PVDF e isto facilita a sua própria difusão para a região pobre em polímero e desta para o banho de coagulação.

WIENK et alii (1996), trabalhando com o sistema Polietersulfona - NMP (N-Metil-2-pirrolidona) - PVP - água, levantaram a hipótese de que durante a imersão do filme polimérico no banho de coagulação, tanto o NMP (N-Metil-2-pirrolidona) como o PVP se difundem a partir da fase rica em polímero em direção à fase pobre em polímero (formadora dos poros). Esta fase com PVP, forma as grandes cavidades na subestrutura da membrana. Como a difusão do solvente é maior do que a do PVP, a concentração deste último aumenta na fase rica em polietersulfona (parte sólida da membrana).

Esta teoria parece justificar porque parte do PVP permanece na estrutura da membrana de PVDF.

Através da caracterização por análise elementar, BORGES et alii (1993), demonstraram que em membranas de polieterimida, tipo fibra oca, o PVP que permanece na membrana, não está uniformemente distribuído, concentrando-se mais em sua superfície.

DI LUCCIO et alii (1994), mostraram que quando PVP é adicionado à solução de policarbonato, há um decréscimo na taxa de coagulação deste polímero. Também foi observado que quanto maior a massa molecular do PVP, menor a taxa de coagulação, indiferente de sua concentração na solução polimérica.

A PVP por ser hidrofílico e solúvel em água foi lixiviado quase que totalmente quando a membrana foi imersa em água por 96 horas, conforme mostram os espectros obtidos na região do infravermelho, apresentados na **FIGURA 39**. Neste experimento uma maior quantidade de PVP foi adicionada à blenda, para melhor evidenciar este fenômeno.

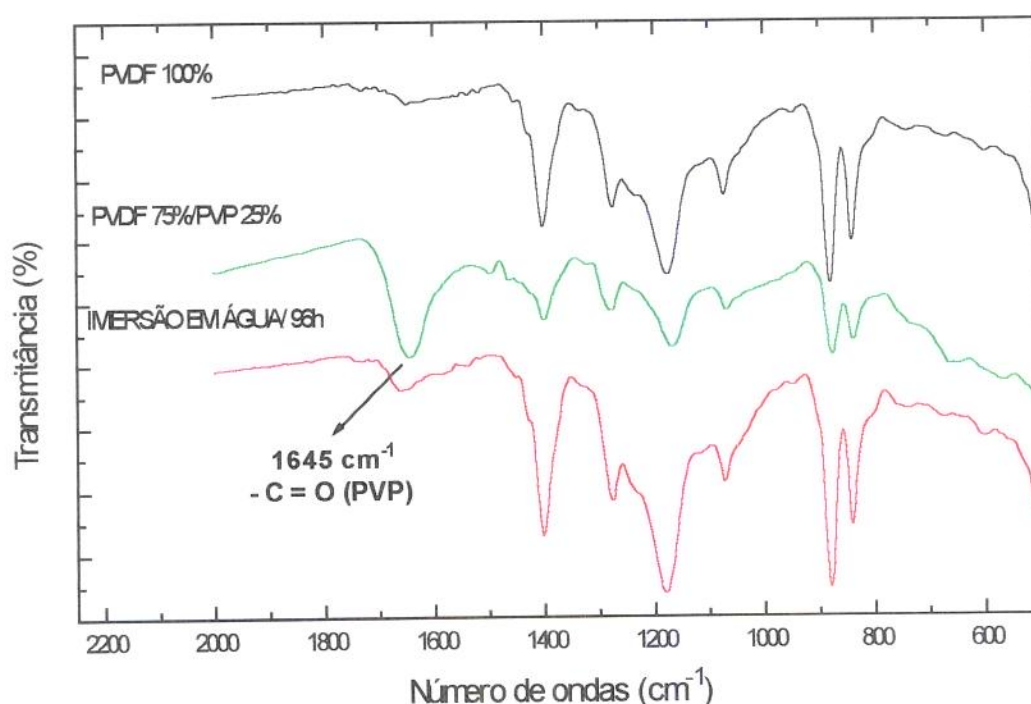


FIGURA 39 - Espectros no infravermelho de membranas preparadas a partir de PVDF/PVP

A intensidade da banda a 1645 cm^{-1} , característica do grupo carboxílico do PVP, é sensivelmente reduzida após a membrana permanecer submersa em água, indicando que parte considerável deste polímero, é lixiviada pela água.

Desempenho das membranas

Neste trabalho, a adição de apenas 0,1% em peso de PVP na solução polimérica, aumentou drasticamente os fluxos de solução de BSA e principalmente de água, sem perda no nível de retenção da proteína (**TABELA 5**). O aumento na concentração de PVP foi acompanhado também por um aumento nos fluxos, sem ocorrer perdas importantes nos níveis de retenção.

Segundo KESTING (1985), um retardo na formação da pele filtrante, contribui para aumentar a permeabilidade das membranas.

Mesmo com este retardo na coagulação da pele filtrante, a sua solidificação deve ter gerado uma rede polimérica mais fechada, mas muito porosa, com alta densidade de poros com pequenos diâmetros médios para justificar os altos níveis de retenção.

Parece que o PVP tem efeito na cinética de coagulação do PVDF e não mais ou muito pouco, após a formação da membrana. Apenas a alteração provocada por ele nas morfologias das membranas permanece, conferindo a elas um melhor desempenho tanto na permeabilidade, quanto nos níveis de retenção de BSA.

4.6- Efeito da adição de PVAc (Poliacetato de vinila) na morfologia e no desempenho das membranas de PVDF

Neste experimento foram preparadas membranas a partir de soluções contendo PVAc a 5.0% e diferentes concentrações de PVDF em DMF, contendo 1.0% de LiCl como aditivo não polimérico, conforme mostrado na **TABELA 6**.

TABELA 6 - Composição das soluções poliméricas e dados de fluxo e retenção para a BSA em membranas de PVDF/PVAc

Membranas	PVDF (%)	PVAc (%)	Fluxo água (Kg/hm ²)	Fluxo BSA (Kg/hm ²)	Retenção (%)
M2	17,5	0,0	115	39	79
M16	17,5	5,0	1600	36	92
M17	20,0	5,0	1320	28	96
M18	22,5	5,0	1050	26	99

Efeito na morfologia

A principal característica morfológica das membranas com adição de PVAc, são as grandes cavidades que crescem em comprimento e diâmetro no sentido transversal, em direção à pequena região esponjosa e a uniformidade no perfil de distribuição dos poros na superfície. Na **FIGURA 40** são mostradas a fratura da membrana M16 e detalhes de sua superfície e da região esponjosa localizada entre as paredes das cavidades.

Da mesma forma que a PVP, o PVAc parece ter retardado a taxa de coagulação do PVDF, favorecendo a entrada de grande quantidade de água, antes que houvesse solidificação da pele filtrante gerando, então, grandes cavidades.

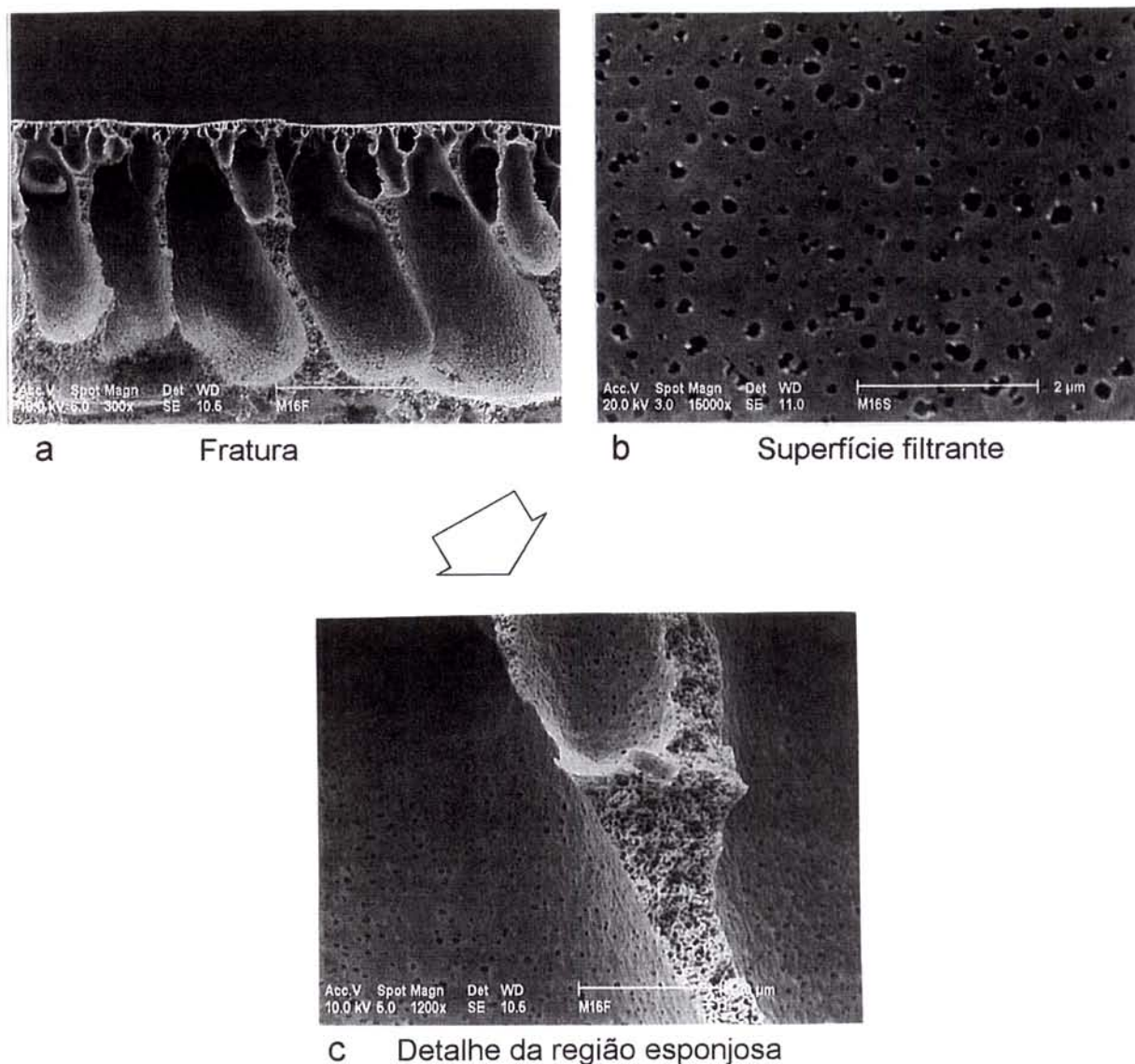


FIGURA 40 - Microfotografias da membrana M16 (17,5%PVDF/5,0%PVAc). Fratura (a), superfície (b) e detalhe da região esponjosa entre as cavidades (c)

Desempenho das membranas

Na presença de PVAc, um aumento na concentração de PVDF resultou numa redução nos fluxos de solução de BSA e principalmente de água, mas estes valores são muito superiores àqueles obtidos sem o PVAc e, também, um aumento importante na retenção da proteína, foi verificado. Os valores elevados para o fluxo de água em todas as membranas com PVAc, indiferente da concentração de PVDF, e os baixos valores de fluxo para a solução de BSA, podem significar forte colmatagem dos poros superficiais

das membranas. Esta situação é favorecida quando uma membrana apresenta distribuição de diâmetro de poros muito próxima ao diâmetro da(s) macromolécula(s) presente(s) na solução, neste caso a BSA. O elevado fluxo de água das membranas M16, M17 e M18, pode ser devido, também, à perturbação na cristalização do PVDF na presença do PVAc, um polímero amorfo. Um polímero menos cristalino sofre um menor encurtamento durante a coagulação e solidificação, gerando, neste caso, uma maior porosidade global da membrana, o que teria contribuído para um maior fluxo de água.

O PVDF e o PVAc formam uma blenda miscível, como mostrado no termograma da **FIGURA 41**, a partir dos filmes destes polímeros. Houve um deslocamento muito importante na T_m (temperatura de fusão) do PVDF, devido às interações entre radicais dos polímeros, como pode ser visualizado nos espectros obtidos na região do infravermelho, apresentados na **FIGURA 42**, principalmente, pelo deslocamento da banda a 1725 cm^{-1} para 1735 cm^{-1} , característica do grupo carboxílico do PVAc.

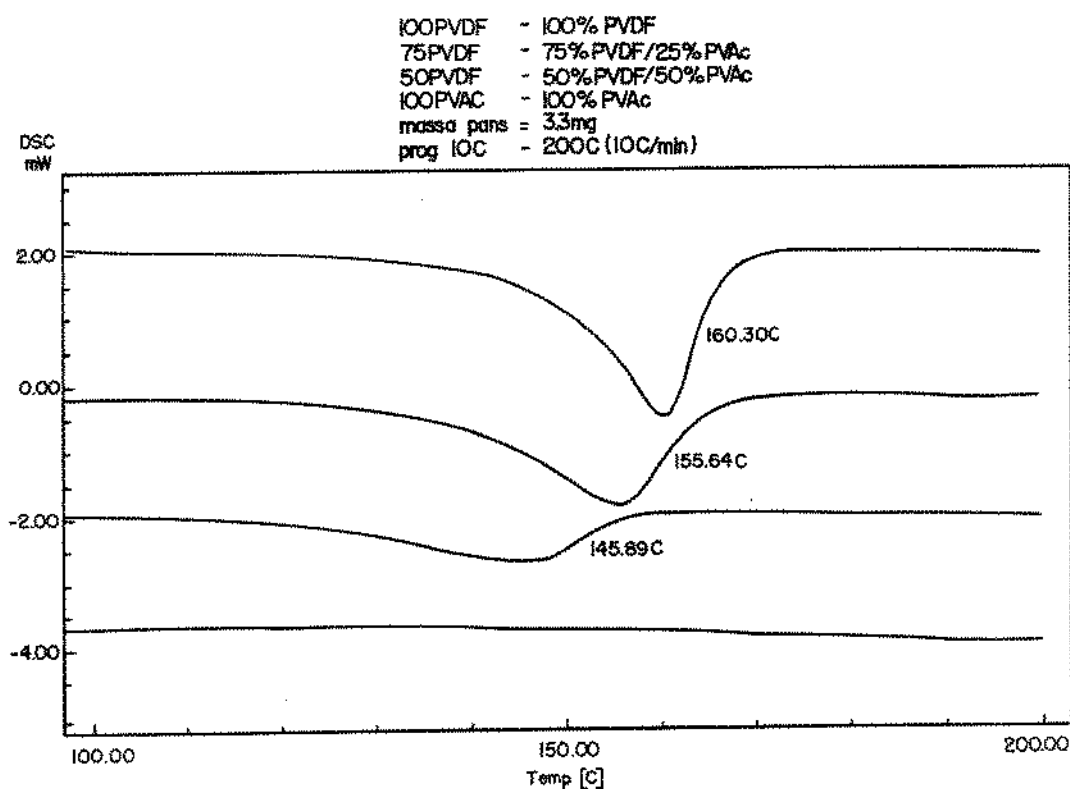


FIGURA 41 - Calorimetria de varredura diferencial para diferentes composições da blenda PVDF/PVAc

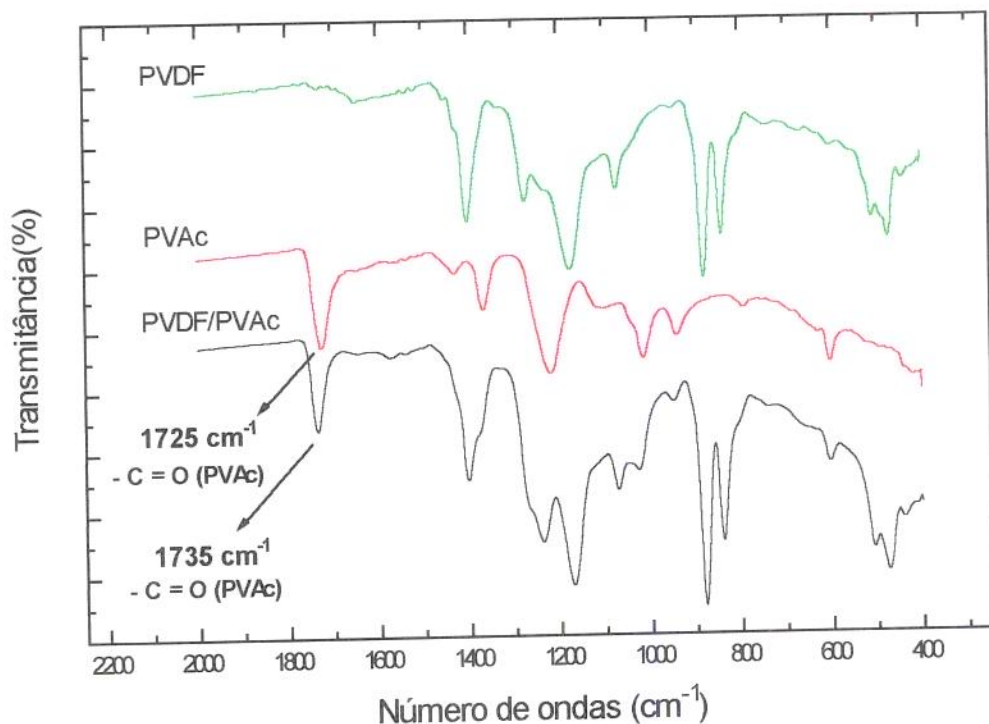


FIGURA 42 - Espectros no infravermelho do PVDF, PVAc e da blenda resultante

Membranas foram mantidas submersas por 24 horas em clorofórmio, um ótimo solvente para o PVAc. O espectro na região do infravermelho, mostrado na **FIGURA 43**, evidencia que o PVAc permaneceu na estrutura das membranas, pelo menos ao nível em que se encontrava logo após terminada a sua preparação. Não houve alteração na relação entre as bandas 1735 e 1400 cm⁻¹, relativas ao PVAc e ao PVDF, respectivamente

Este experimento mostrou que o PVAc aumenta drasticamente a permeabilidade das membranas de PVDF, mesmo quando este último é utilizado a concentrações de 22.5%. Os fluxos de solução de BSA foram baixos e um alto nível de retenção de BSA foi obtido.

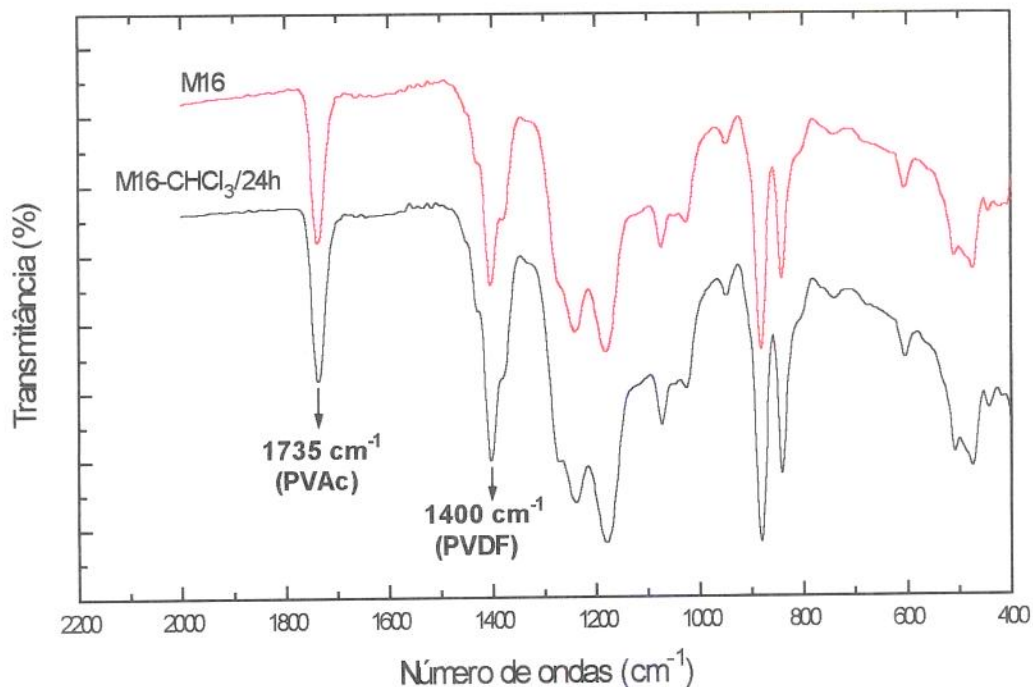


FIGURA 43 - Espectros no infravermelho de membranas preparadas a partir da blenda PVDF/PVAc e efeito do pós - tratamento com clorofórmio

4.7- Raios aparentes médios dos poros das membranas

Através da retenção da BSA (raio médio de 40 Angstroms), foram calculados os raios médios dos poros de cada membrana, de acordo com a **equação 3.4**. Os resultados são apresentados na **FIGURA 44**.

Uma dispersão muito grande no raio dos poros é observada, em função do tipo de membrana. A presença dos aditivos poliméricos reduziu o tamanho médio dos poros, como pode ser verificado a partir da membrana M6. É importante ressaltar que estes dados foram obtidos nas condições especificadas no item **3.2.2.5.a**. A alteração destas condições, certamente levará a um outro perfil de distribuição no tamanho dos poros das membranas.

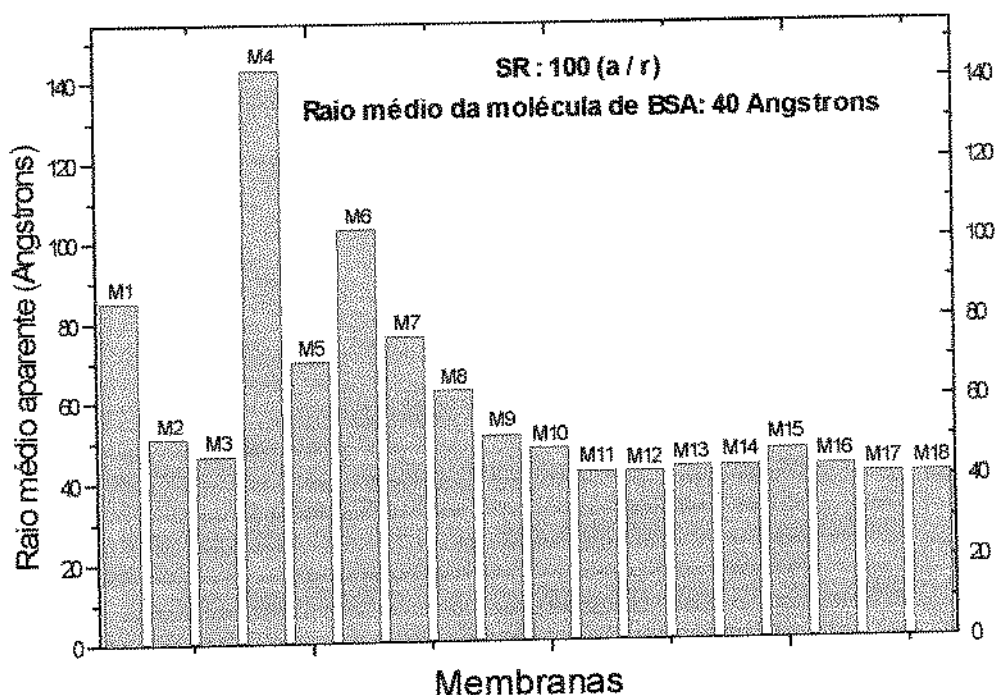


FIGURA 44- Raio médio dos poros das membranas M1 a M18

4.8- Variação nas condições de preparo das membranas e pós-tratamento com clorofórmio

A técnica e as condições utilizadas no preparo das membranas, são fundamentais no estabelecimento de suas características morfológicas e de suas propriedades funcionais.

As alterações morfológicas e as propriedades funcionais das membranas de PVDF foram estudadas em função da variação de alguns parâmetros durante e após o seu preparo. Estas alterações são desejáveis, principalmente quando melhoram o desempenho das membranas em relação à permeabilidade e seletividade.

Foram estudados os seguintes parâmetros: espessura das membranas, tempo de evaporação do solvente antes da coagulação do polímero, temperatura do banho de coagulação, composição do banho de coagulação e finalmente, como pós-tratamento, a imersão das membranas em clorofórmio.

4.8.1- Variação na espessura das membranas

Foram preparadas membranas com diferentes espessuras, variando-se a espessura do fio de náilon utilizado como espaçador, mantendo-se constante todos os outros fatores que poderiam influenciar em suas propriedades. A composição destas membranas é a mesma empregada na Membrana M10. Dados relativos às suas propriedades são apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 - Dados de fluxo e retenção da BSA em membranas preparadas a partir de 20,0% PVDF/1,0% PMMA, preparadas em DMF, em função de suas espessuras

Membranas	Espessura sem suporte (µm)	Fluxo água (kg/hm ²)	Fluxo solução BSA (kg/hm ²)	Retenção BSA (%)
M10-40	40 (± 5µm)	56	41	94
M10-60	60 (± 5µm)	36	35	94
M10-90	90 (± 5µm)	31	30	92
M10-100	100 (± 5µm)	46	26	83

O aumento nas espessuras das membranas não resultou em alterações morfológicas importantes na subestrutura. As fraturas das membranas M10-40 e M10-90, são mostradas na FIGURA 45.

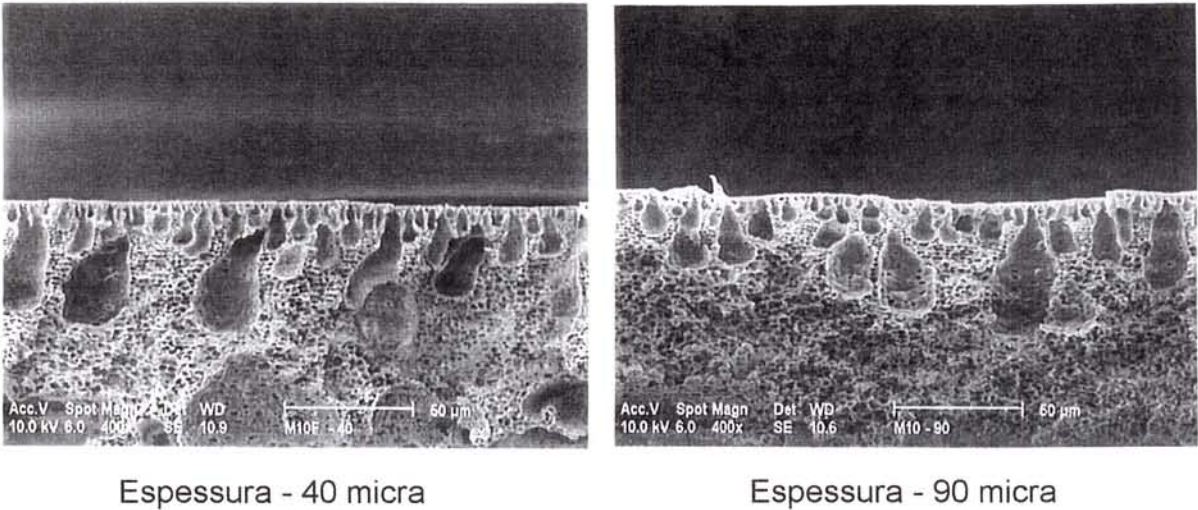


FIGURA 45 - Microfotografias das fraturas das membranas a partir de 20% PVDF/1,0% PMMA em função de suas espessuras.

Os fluxos de permeado tanto de água quanto de solução de BSA, foram reduzidos com o aumento da espessura, não ocorrendo variação importante nos níveis de retenção. De acordo com a **equação 2.3**, a espessura da membrana é um fator ponderável em relação ao fluxo de massa. Acredita-se, que quanto maior a predominância da região esponjosa, principalmente com células pequenas, maior será o efeito negativo da espessura sobre o fluxo de massa. A região esponjosa, normalmente se encontra na parte inferior da membrana, onde justamente é menor a pressão no permeado, devido, fundamentalmente, a elevada perda de carga sofrida na superfície filtrante. Considera-se, também, que na subestrutura da membrana, próxima à superfície filtrante, o transporte de massa se dá em maior quantidade na região esponjosa, localizada no interior das paredes das cavidades.

Experimentos realizados por GOTOH et alii (1993), mostraram que quando a espessura de uma membrana de Polivinilbutiral foi aumentada de 100 para

200 μ m, o fluxo de solução de dextrana, decresceu em 60% e não foi significativa a variação no nível de retenção deste polímero.

4.8.2- Variação do tempo de evaporação do solvente

Neste experimento, membranas foram preparadas variando-se o tempo entre o espalhamento da solução polimérica sobre o suporte e a imersão no banho de coagulação. As condições foram: temperatura ambiente 22°C, umidade relativa do ar 65%. A composição destas membranas é a mesma empregada na membrana M10. Dados relativos às suas propriedades são apresentados na **TABELA 8**.

TABELA 8 - Dados de fluxo e retenção da BSA em membranas de PVDF em função do tempo de evaporação do solvente (DMF)

Membranas	Tempo evaporação(min.)	Fluxo água (Kg/hm ²)	Fluxo solução BSA (Kg/hm ²)	Retenção(%)
M10-1	1	46	33	94
M10-2	2	48	29	94
M10-3	3	47	30	93

Devido à baixa volatilidade (baixa pressão de vapor) do DMF, aliado à baixa temperatura e tempo reduzido utilizados neste experimento, acredita-se não ter havido evaporação significativa do DMF na superfície do filme. Desta forma, a concentração do polímero na superfície não variou o suficiente para alterar as suas propriedades de permeabilidade e retenção, como mostrado na **TABELA 8**. Portanto, a temperatura e o tempo utilizados neste experimento não alteraram de forma importante a morfologia e tampouco as características de filtração das membranas.

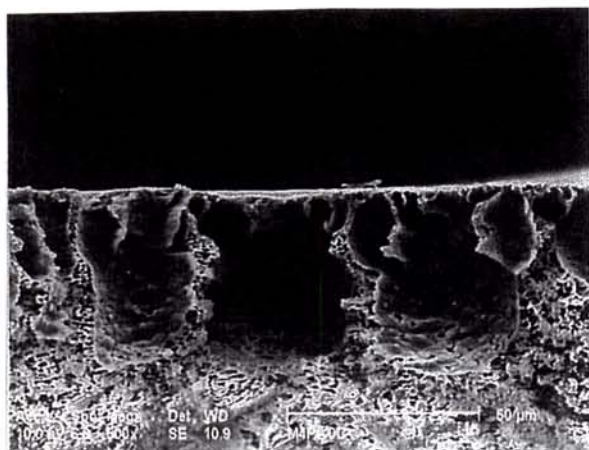
4.8.3- Variação na temperatura do banho de coagulação

Membranas foram preparadas com a mesma composição química da membrana M4 (15% PVDF/DMA), utilizando-se as mesmas condições no preparo, com exceção da temperatura do banho de coagulação. As temperaturas utilizadas, o fluxo de permeado e a retenção, são mostradas na **TABELA 9**.

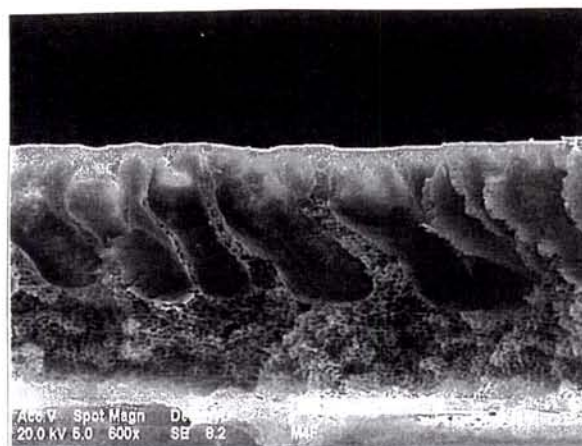
TABELA 9 - Dados de fluxo e retenção da BSA em membranas de PVDF em função da temperatura do banho de coagulação

Membranas	Temperatura do banho coagulação	Fluxo água (Kg/hm ²)	Fluxo solução BSA (Kg/hm ²)	Retenção (%)
M4-0	0°C	1165	151	17
M4-21	21°C	890	93	28
M4-34	34°C	8	30	79

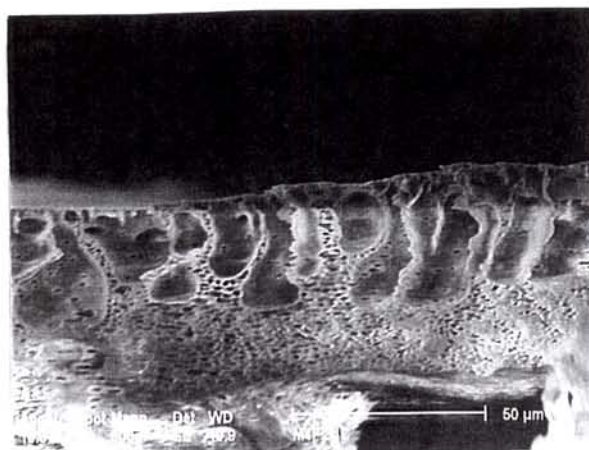
Diferenças importantes são observadas na morfologia das membranas, como mostrado na **FIGURA 46**. O aumento da temperatura do banho de coagulação reduziu o tamanho das cavidades. Acredita-se que à temperaturas mais altas, a coagulação do filme polimérico ocorre mais rapidamente e, com a formação da pele filtrante, a difusão do solvente para o banho de coagulação e do não solvente para o interior do filme polimérico é controlada. Assim, como a coagulação das subcamadas é mais lenta, é favorecida a formação de regiões esponjosas em detrimento das grandes cavidades.



Membrana coagulada a 0°C



Membrana coagulada a 21°C



Membrana coagulada a 34°C

FIGURA 46 - Microfotografias das fraturas das membranas de PVDF coaguladas a diferentes temperaturas

Os fluxos para água e solução de BSA foram drasticamente reduzidos com o aumento da temperatura do banho de coagulação. Portanto, temperaturas mais baixas tendem a aumentar a permeabilidade e reduzir a taxa de retenção das membranas de PVDF.

4.8.4- Variação na composição do banho de coagulação

Membranas de composição idêntica a M18, foram preparadas, variando-se apenas a composição do banho de coagulação. Foram preparados banhos com água pura e com 25% de etanol.

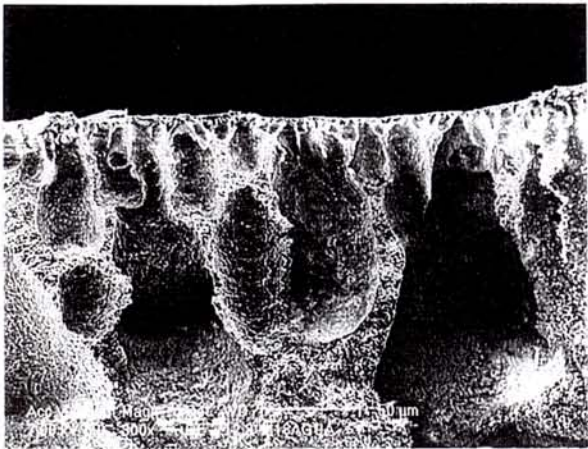
As propriedades das membranas são mostradas na **TABELA 10**.

TABELA 10 - Dados de fluxo e retenção de BSA em membranas de PVDF em função da composição do banho de coagulação

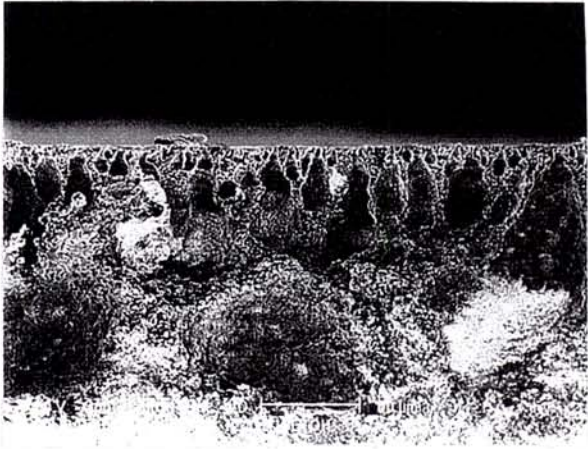
Membranas	Banho coagulação	Fluxo água (Kg/hm ²)	Fluxo BSA (Kg/hm ²)	Retenção BSA (%)
M18-H ₂ O	Água	1300	31	98
M18-HE	Água/EtOH (3:1)	26	16	86

A presença do etanol no banho de coagulação, reduziu a diferença do potencial químico deste frente ao solvente. Consequentemente, o processo de difusão foi mais lento, reduzindo-se o tamanho das cavidades, conforme mostrado na **FIGURA 47**.

O calor de mistura entre o DMF - água é cerca de 5 vezes maior do que entre o DMF-solução aquosa a 30% de etanol (YANAGISHITA et alii, 1994). Esta diferença no calor de mistura faz com que a interação entre o DMF e a água seja maior. Portanto, a separação de fases ocorre mais rapidamente, gerando as grandes cavidades.



Coagulada em água



Coagulada em água/etanol 3:1

FIGURA 47 - Microfotografias das fraturas das membranas de PVDF, mostrando o efeito da composição do banho de coagulação em suas morfologias

Membranas de polissulfona preparadas por YANAGISHITA et alii (1994), utilizando o NMP (N-Metil-2-pirrolidona) como solvente, apresentaram distintas morfologias quando se utilizou a água, o metanol ou o etanol no banho de coagulação. Membranas coaguladas pela água apresentaram estrutura interna com grandes cavidades. Aquelas onde o metanol ou o etanol foram utilizados, preponderantemente prevaleceu as regiões esponjosas com células mais fechadas na subestrutura.

Os fluxos de solução de BSA e, principalmente de água, foram reduzidos indicando que a presença de etanol no banho de coagulação reduziu não somente o tamanho das cavidades, mas também, a porosidade (densidade de poros) na superfície e houve uma redução no nível de retenção.

4.8.5- Efeito do pós-tratamento com clorofórmio

Algumas membranas, dentre aquelas que durante os experimentos anteriores apresentaram elevados fluxos com água ou que tiveram um bom desempenho na retenção de BSA, foram selecionadas. Estas membranas estão relacionadas na TABELA 11.

TABELA 11 - Dados de fluxo e retenção de BSA em membranas de PVDF, submetidas ao pós-tratamento com clorofórmio.

Membrana	Fluxo água (Kg/hm ²) sem CHCl ₃	Fluxo água (Kg/hm ²) com CHCl ₃	Fluxo solução BSA (Kg/hm ²) sem CHCl ₃	Fluxo solução BSA (Kg/hm ²) com CHCl ₃	Retenção BSA (%) sem CHCl ₃	Retenção BSA (%) com CHCl ₃
M1	200	250	47	38	47	88
M4	890	830	94	36	28	79
M8	130	150	47	24	64	91
M10	46	40	26	22	83	89
M13	403	470	81	18	93	97
M17	1330	1450	28	20	98	97

As membranas permaneceram submersas em clorofórmio por 24 horas à temperatura ambiente e, posteriormente, submetidas aos ensaios de filtração. Houve uma variação nas taxas de fluxo de permeado, principalmente para a solução de BSA, que reduziu em todos os tratamentos. Foi verificado que o clorofórmio provocou um encolhimento médio

de 3,0% na área das membranas, que pode ter contribuído para a redução do diâmetro dos poros superficiais, aumentando-se o nível de retenção. Este aumento foi maior quanto menor era a taxa de retenção das membranas antes do experimento.

O termograma da **FIGURA 48**, não evidencia nenhuma alteração importante na cristalização do PVDF, frente à ação do clorofórmio.

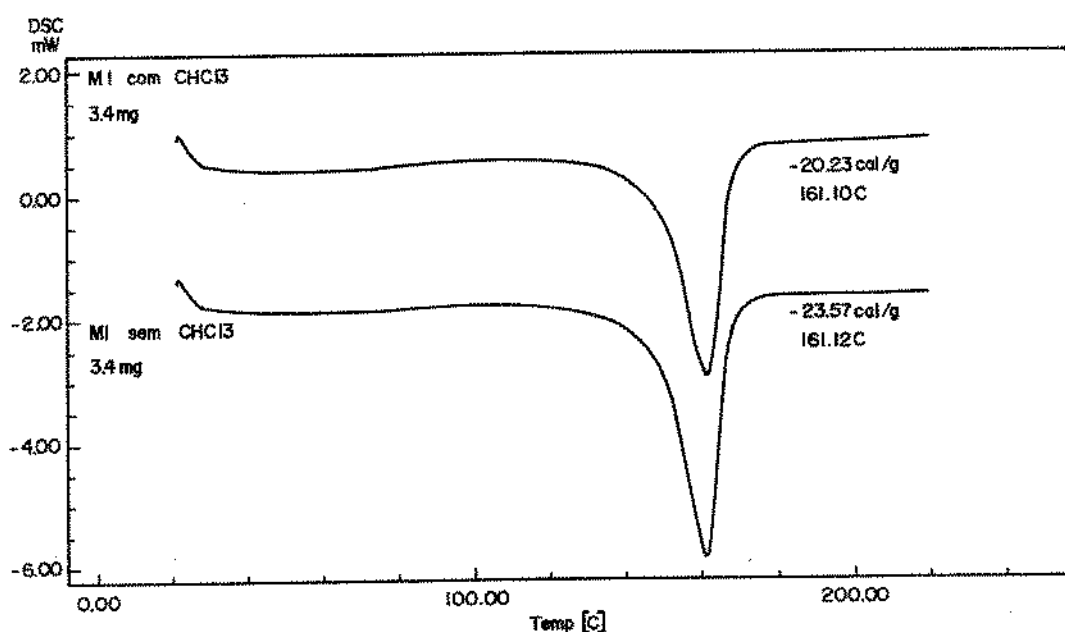


FIGURA 48 - Calorimetria de varredura diferencial de membranas de PVDF com e sem CHCl_3

Estas análises reforçam a tese de que o encolhimento das membranas foi o principal agente promotor das alterações em suas características, principalmente no nível de retenção. Portanto, o clorofórmio pode ser utilizado como agente no pós-tratamento, para aumentar o nível de retenção de membranas de PVDF, principalmente, quando este for inicialmente baixo.

4.9- Ensaio de ultrafiltração de suco de maçã

4.9.1- Desempenho das membranas

Todos os ensaios foram realizados no equipamento piloto, mostrado na **FIGURA 14** (página 44) e utilizando a célula de ultrafiltração representada na **FIGURA 15** e, salvo quando indicado em contrário, tiveram uma duração de 8 horas, procurando, desta forma, simular ou pelo menos se aproximar das condições utilizadas em escala industrial, em relação ao tempo de processamento.

Análises realizadas nos sucos de maçã e limão, antes dos processamentos, são apresentadas nas **TABELA 12**.

TABELA 12 - Resultados das análises realizadas nos sucos antes da clarificação

ÍNDICES	SUCO DE MACÃ	SUCO DE LIMÃO
Brix	11,1	7,5
*Acidez	0,20	não determinada
pH	3,88	2,28
Turbidez - NTU	155	183
Turbidez - 620 nm	1,46	3,28
Cor - 440 nm	3,12	3,89
Brix/Acidez ("Ratio")	55,5	não determinado

* Expressa em percentual de ácido málico

Primeiramente, foi realizado um experimento para confirmar se o comportamento de uma membrana de PVDF/PVAc (M16), preparada a partir de uma solução com 6,0% de LiCl, como aditivo não polimérico, seria o mesmo daquele apresentado para as membranas preparadas a partir de PVDF/DMA, conforme **FIGURA 26** (página 65), frente ao processamento com o suco de maçã. O LiCl foi adicionado à solução polimérica nas concentrações de 3,0% e 6,0%. Os resultados apresentados na **FIGURA 49**, mostram que o fluxo de permeado (suco de maçã clarificado), foi menor quando se utilizou o LiCl a 6,0%, com uma colmatagem mais forte nas primeiras 2 horas de filtração.

Esta diferença, em parte, pode ser atribuída à distribuição dos diâmetros das partículas do suco e os poros na superfície da membrana.

A colmatagem por partículas, principalmente aquelas presentes numa solução complexa como o suco de maçã, parece ser devida a 2 mecanismos aparentemente independentes, mas que ocorrem simultaneamente.

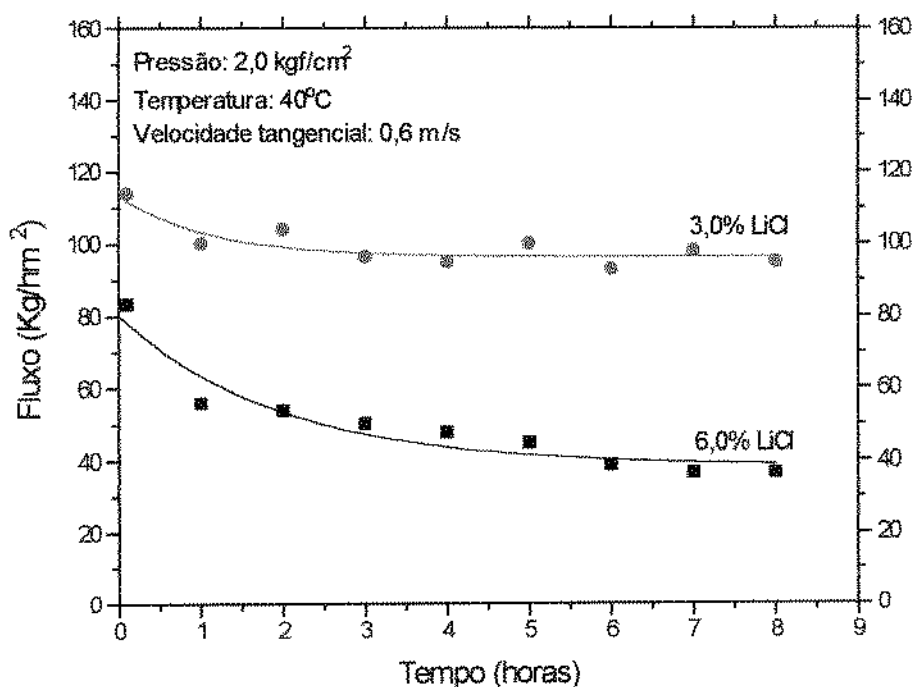


FIGURA 49- Efeito da concentração de LiCl utilizado na preparação das membranas, no fluxo de permeado (suco de maçã clarificado) através das membranas de PVDF/PVAC (M16)

O primeiro é refletido na forma característica da curva de fluxo e é reversível durante o processo e devida à rápida (quase instantânea) deposição e penetração de pequenas partículas dentro dos poros superficiais e aí retidas por fenômenos de adsorção. Este é um processo aleatório, dependente das condições hidrodinâmicas na entrada do poro. O segundo mecanismo é parcialmente reversível e leva à formação da camada de gel sobre a superfície da membrana que comumente é referida como sendo uma membrana dinâmica (TARLENTON & WAKEMAN, 1993).

Baseando-se neste e em todos os outros resultados anteriores, foram preparadas membranas de PVDF com diferentes aditivos poliméricos, já que a presença deles na solução polimérica, resultou sempre num aumento de fluxo de permeado através das membranas. As formulações das soluções poliméricas são apresentadas na **TABELA 13**. Foram utilizadas as seguintes condições no preparo das membranas:

- Espessura do fio de náilon utilizado como controlador das espessuras dos filmes poliméricos espalhados sobre o suporte: 0,3 mm
- Suporte para a membrana: poliéster-polipropileno com espessura de 0,22mm
- Tempo de evaporação do solvente: 30 segundos
- Temperatura do banho de coagulação(água): $15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$
- Temperatura média do ar: $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Umidade relativa do ar: $60\% \pm 5\%$
- Permanência das membranas no banho de coagulação: 4 horas

TABELA 13- Composição das soluções poliméricas utilizadas na preparação das membranas para clarificação do suco de maçã

Membrana	PVDF (%)	LiCl (%)	PMMA (%)	PVP (%)	PVAc (%)	Solvente
M26-A	17,5	3,0	-	-	-	DMF
M24-B	17,5	3,0	1,0	-	-	DMF
M26-B	17,5	3,0	-	0,2	-	DMF
M26	17,5	3,0	-	-	5,0	DMF

Com exceção da membrana M26-A (100% PVDF), os fluxos de permeado praticamente se estabilizaram num mesmo patamar após 6 horas de processo, como observado na **FIGURA 50**. Houve variações durante o estado transiente entre as membranas devido às suas características e propriedades distintas.

Todos os aditivos poliméricos utilizados melhoraram o desempenho das membranas de PVDF durante a clarificação do suco de maçã.

Considerando-se que um suco com turbidez nefelométrica inferior a 2,0 é considerado como sendo de excelente qualidade, todas as membranas apresentaram um alto

desempenho na clarificação do suco de maçã, resultando em produtos transparentes e altamente cristalinos, com turbidez sempre inferior a 0,8 NTU (Nephelos Turbidity Units) e livre de toda e qualquer partícula em suspensão.

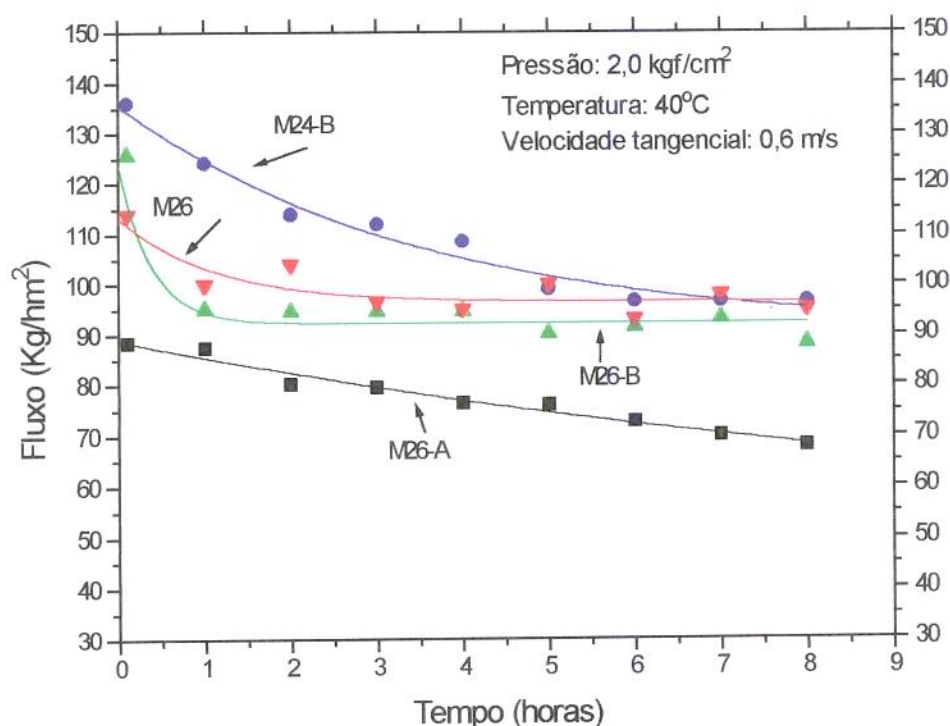


FIGURA 50 - Fluxo de permeado (suco clarificado de maçã) através das membranas apresentadas na TABELA 13

A clarificação do suco de maçã por microfiltração foi estudada por COCA et alii (1994) onde durante o processo foi testada a eficiência do fluxo inverso em intervalos regulares de tempo. Foi utilizada uma membrana cerâmica de óxido de zircônia, com diâmetro de poros da ordem de 0,2µm. Um aumento de até 30% no fluxo de permeado foi obtido, mas nenhuma referência foi feita sobre turbidez do suco clarificado. Sem utilização do fluxo inverso, o fluxo de permeado se estabilizou, após 1 hora de filtração, em 50 L/hm². O experimento foi conduzido a 50°C e uma pressão de 3,5 Kg/cm², utilizando-se velocidade de circulação tangencial de 1,5m/s.

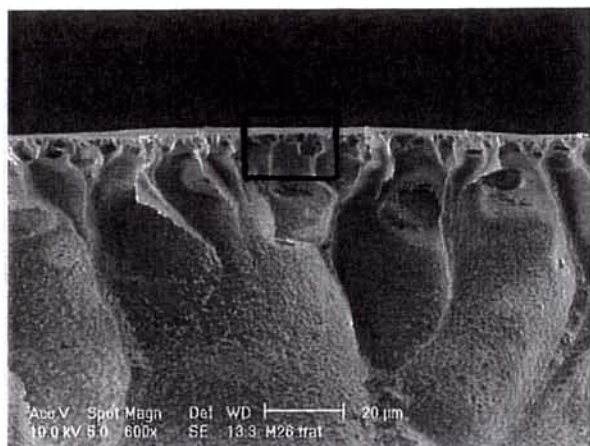
Utilizando membranas de polissulfona com diferentes pontos de corte, PADILLA & McLELLAN (1989), verificaram que na clarificação de suco de maçã, maiores fluxos foram conseguidos com maiores pontos de corte, em detrimento da qualidade do suco. Membranas com ponto de corte de 10.000 e 50.000 Daltons, apresentaram fluxo de permeado, após a estabilização, de 60 e 105 L/hm², respectivamente, à temperatura de 35°C e pressão de 1,72 Kgf/cm².

CAPANNELLI et alii (1983), verificaram que membranas com diferentes composições químicas, pontos de corte e porosidade global, tiveram comportamento semelhante durante a ultrafiltração de sucos cítricos. Este comportamento foi atribuído ao gel formado na superfície da membrana, que passou a ser, segundo os autores, responsável pela clarificação dos sucos e que a membrana agiu meramente como um suporte microporoso. Um depósito de gel com espessura de algumas micras foi encontrado pelos autores na superfície das membranas, após a ultrafiltração.

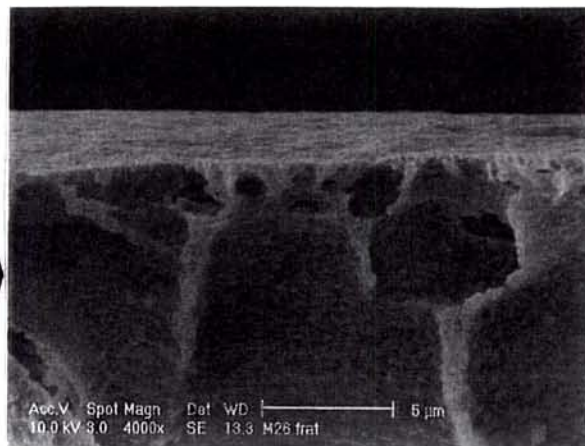
Através da utilização da membrana M26, foram obtidas uma maior uniformidade de fluxo e menor colmatagem inicial. Estas características são importantes numa membrana semi-permeável, pois facilitam o seu processo de limpeza e pode garantir o restabelecimento do fluxo de permeado após cada processamento. Além disso, as membranas M26 se mostraram morfologicamente mais uniformes em suas superfícies. Portanto, membranas com esta formulação foram preparadas em maior quantidade e utilizadas em todos os experimentos seguintes.

Nas condições apresentadas no item **3.2.2.5.b**, a membrana M26 apresentou uma retenção de BSA de 92,0%, após 2 horas de filtração. Foi considerada, portanto, como tendo um ponto de corte da ordem de 70.000 daltons.

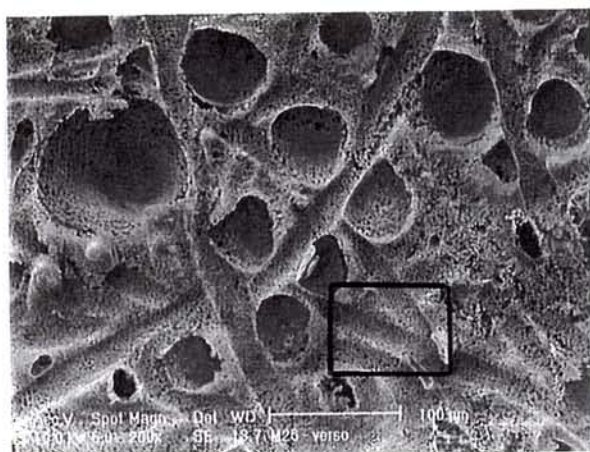
Microfotografias da membrana M26 são apresentadas na **FIGURA 51**. Observa-se que, apesar das cavidades com as paredes altamente porosas, na subestrutura da membrana, a região próxima à superfície é mais densa, como mostrado no detalhe, garantindo-lhe uma maior resistência. São mostrados, ainda, detalhes do suporte e da parte reversa da membrana que fica a ele aderida. Nesta região as reentrâncias observadas, foram provocadas pelas fibras do suporte que foi retirado. Esta região é bastante porosa e, certamente, oferece muito pouca resistência ao transporte de permeado. Portanto, esta estrutura parece garantir à membrana M26, preparada à partir de PVDF/PVAc, características adequadas para o propósito deste trabalho.



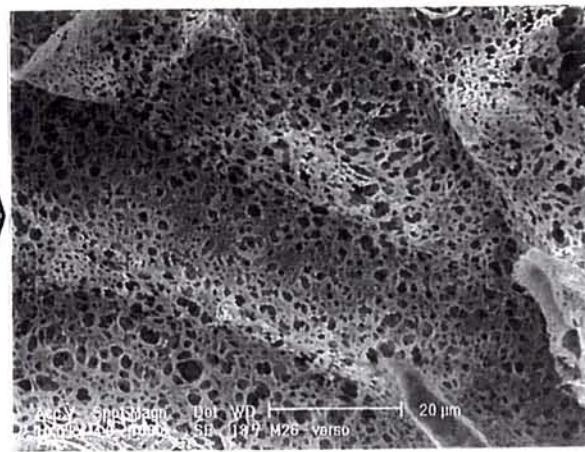
a - Fratura



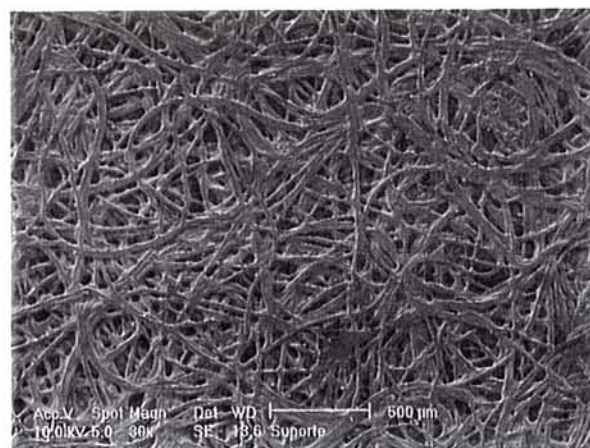
b - Detalhe da fratura



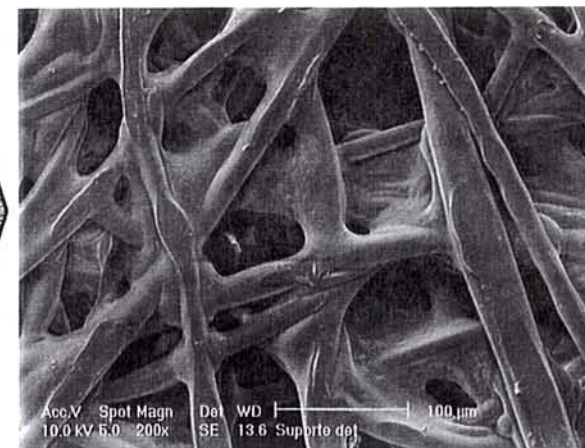
c - Verso da membrana sem suporte



d - Detalhe do verso da membrana



e - Suporte



f - Detalhe do suporte

FIGURA 51 - Microfotografias da membrana M26 e do suporte mostrando detalhes de suas estruturas

Esta membrana apresenta um alto fluxo de água, mesmo a pressões muito baixas, como mostrado na **FIGURA 52**.

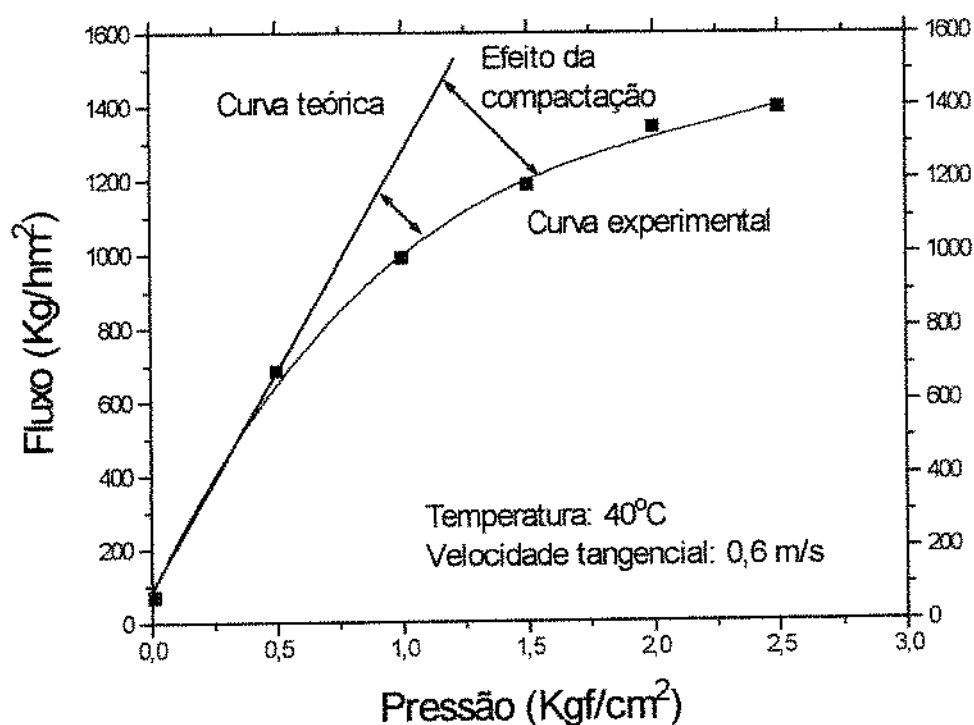


FIGURA 52 - Efeito da pressão sobre o fluxo de água através da membrana M26

Observa-se que a partir de maiores valores de pressão, o fluxo de água deixa de ser diretamente proporcional à pressão (**equação 2.5**), devido à compactação da membrana. Este fenômeno, que é comum em membranas poliméricas, provoca uma maior resistência ao fluxo de massa devido a um aumento em sua densidade, com a conseqüente redução em sua porosidade global.

Este mesmo tipo de compactação foi observada por RAO et alii (1987), com membranas de polissulfona a partir de 1,0 kgf/cm², representando um desvio do fluxo predito pela equação de Hagen-Poiseuille.

Testou-se, também, para efeito de comparação, o desempenho da membrana M26 na clarificação de suco de uva e de limão, previamente tratados enzimaticamente, com as

mesmas enzimas e nas mesmas concentrações utilizadas no suco de maçã, cujos resultados são apresentados na **FIGURA 53**.

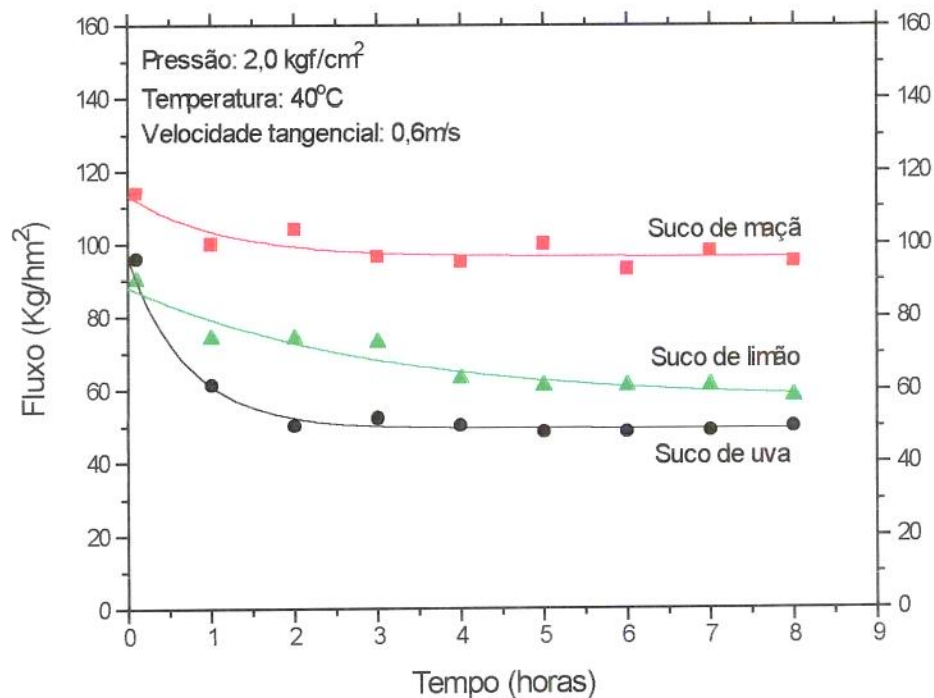


FIGURA 53 - Fluxos de permeado para os sucos de maçã, limão e uva através da membrana M26

Os fluxos de permeado foram menores para ambos os sucos, comparativamente com o de maçã. Atribue-se a isto, fenômenos de colmatagem devidos às características próprias de cada suco, principalmente tipo e forma do material coloidal (polissacarídeos e gomas), e do pH. Indiferente da intensidade de fluxo, os sucos clarificados apresentaram turbidez muito baixa, principalmente o suco de limão, com 0,45 NTU.

Sucos de laranja e limão foram clarificados por CAPANNELLI et alii (1992), através de membranas de polissulfona e PVDF e membranas cerâmicas de α -alumina. Após 8 horas de processo, os fluxos de permeado para a membrana de PVDF com ponto de corte de 80.000 Daltons, se estabilizaram em 41 L/hm² e 28 L/hm² para os sucos de laranja e de limão, respectivamente.

DOKO et alii (1991), estudaram a colmatagem provocada pelo suco de abacaxi, utilizando uma membrana de polissulfona, com ponto de corte de 10.000 Daltons e pressão de 4,0 Kgf/cm². O suco foi previamente filtrado em membranas cerâmicas. O maior fluxo obtido foi de 82 L/hm², quando o suco foi previamente filtrado em membranas com 0,1 micron. Não foram apresentados dados sobre a turbidez do suco clarificado.

O efeito da colmatagem de membranas de polissulfona, utilizada na clarificação de suco de maracujá previamente tratado enzimaticamente e centrifugado, foi estudo por JIRARATANANON & CHANACHAI (1996). Foi constatado que a resistência oferecida pela camada de gel, controlou a intensidade de fluxo de permeado. Maiores fluxos foram obtidos a 40°C e 1,17 Kgf/cm² de pressão.

A composição do suco de maçã antes e após a ultrafiltração em termos de compostos responsáveis pelo aroma, principalmente os voláteis, foi verificada por THOMAS et alii (1986), através de cromatografia gasosa. Pequenas diferenças foram observadas e a perda máxima foi de 14%, para alguns componentes voláteis, vaporizados durante o processo, devido à temperatura próxima a 50°C. Foram verificadas, também, que as taxas de glicose, frutose e sacarose não se alteraram com a ultrafiltração.

Suco de maçã microbiologicamente estável foi obtido por BAREFOOT et alii (1989), pela ultrafiltração através de membrana metálica. Uma redução de até 8 ciclos logarítmicos foi obtida na população microbiana, previamente adicionada ao suco.

Um pré-tratamento adequado do suco antes da ultrafiltração, principalmente quando se utilizam enzimas polissacarídicas, parece contribuir para um aumento de fluxo de permeado. Foi, então, investigado o efeito das enzimas pectinases, amilases e celulases, utilizadas conjuntamente, sobre o rendimento do processo na clarificação dos sucos de maçã e uva. Os resultados são apresentados na **FIGURA 54**.

O efeito foi mais pronunciado para o suco de maçã. As enzimas hidrolizam uma boa parte dos polissacarídios, reduzindo a viscosidade do suco e evitando a formação de um gel mais denso na superfície da membrana, porque tanto a viscosidade quanto a estrutura do gel formado, agem diretamente na taxa de fluxo.

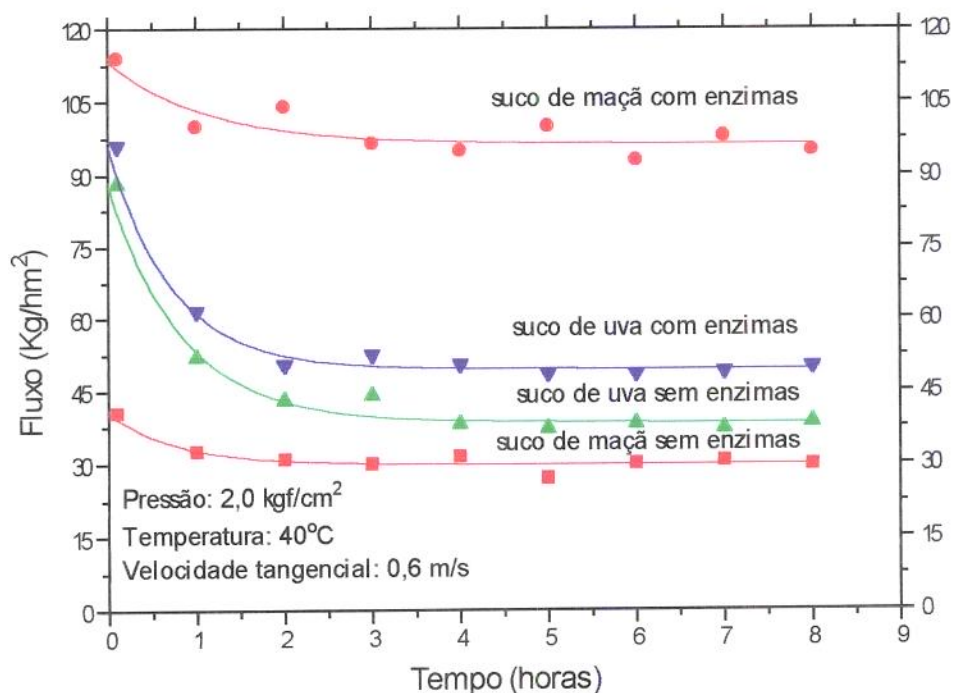


FIGURA 54 - Ação das enzimas sobre o fluxo de permeado para os sucos de maçã e uva através da membrana M26

Como citado anteriormente, a hidrólise dos polissacarídeos nunca é completa. Mesmo assim, a diferença na intensidade de fluxo mostrada na **FIGURA 54**, parece ser devida à estrutura do gel formado na superfície da membrana. O gel formado a partir dos polissacarídeos não hidrolisados parecem possuir uma estrutura mais densa e, portanto menos permeável, o que justificaria o baixo fluxo, principalmente para o suco de maçã.

4.9.2. Variação nas condições operacionais

4.9.2.1. Efeito da pressão no fluxo de permeado

A pressão é a força promotora da separação nos processos de micro e ultrafiltração.

Não fosse o efeito da compactação da membrana e da camada de gel e a colmatagem dos poros, um aumento na pressão resultaria num aumento diretamente proporcional no fluxo de permeado.

A **FIGURA 55**, mostra a dependência do fluxo de permeado (suco clarificado) em relação à pressão, para a membrana M26.

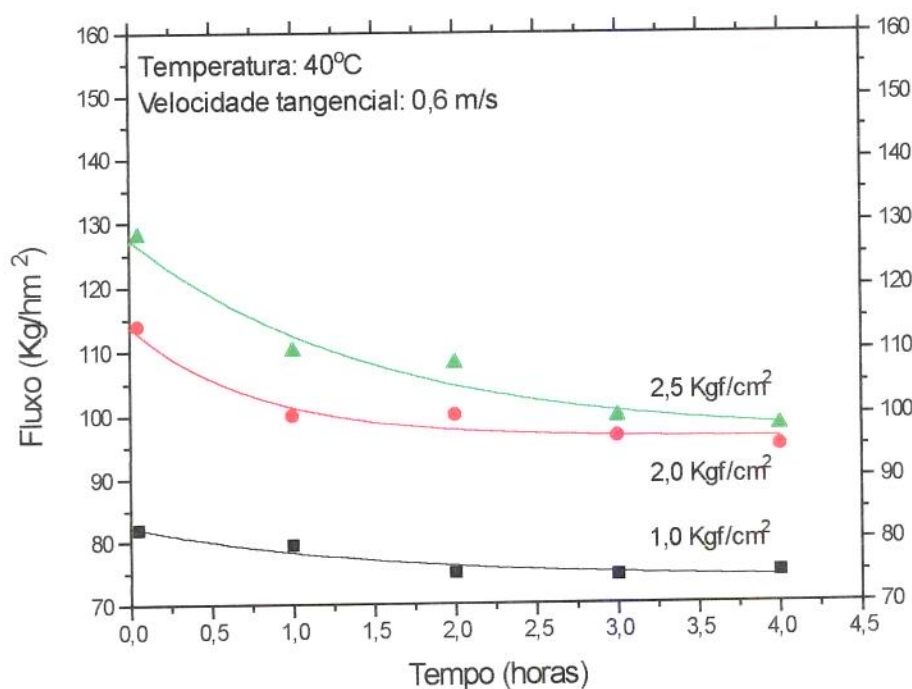


FIGURA 55 - Efeito da pressão sobre o fluxo de permeado para o suco de maçã através da membrana M26

Embora não haja proporcionalidade direta, maiores pressões se traduzem em maiores fluxos. No entanto, observa-se que para maiores pressões é maior o tempo necessário para estabilização do fluxo. Segundo MURASE et alii (1995), maiores pressões, além do efeito de compressão mecânica (compactação) sobre a membrana e a camada de gel, forçam mais as partículas ou macromoléculas retidas na superfície da membrana, podendo provocar entupimento gradativo dos poros superficiais, retardando a estabilização do fluxo.

Utilizando membranas de polissulfona na clarificação de suco de maçã tratado enzimaticamente, RAO et alii (1987), verificaram que pressões superiores a 1,5 Kgf/cm², se traduzia numa redução acentuada de fluxo de permeado e a 1,65 Kgf/cm² o fluxo era reduzido à metade.

Portanto, as membranas de PVDF, utilizadas neste trabalho, respondem melhor ao efeito da pressão, comparativamente às membranas de polissulfona utilizadas no trabalho de RAO et alii (1987).

4.9.2.2. Efeito da temperatura no fluxo de permeado

O aumento da temperatura reduz a viscosidade do suco e aumenta a sua difusidade através da camada de gel e da própria membrana. Portanto, da mesma forma que a pressão e dentro de certos limites, o aumento da temperatura tem efeito positivo na taxa de fluxo de permeado, como mostrado na **FIGURA 56**.

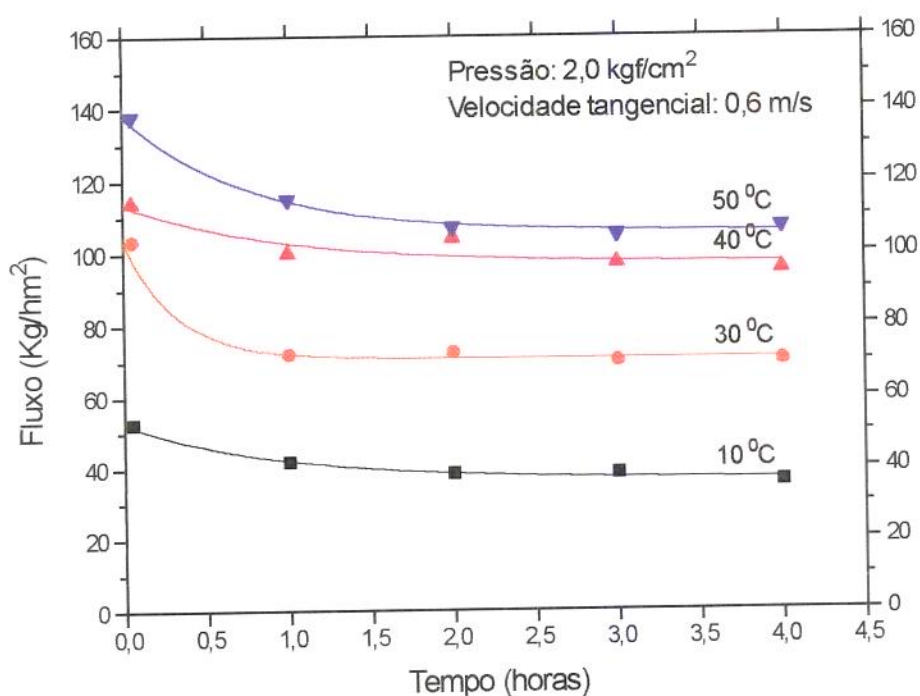


FIGURA 56 - Efeito da temperatura sobre o fluxo de permeado para o suco de maçã através da membrana M26

Verifica-se que a partir de 40°C, um aumento de temperatura, não correspondeu mais a um aumento importante no fluxo de permeado.

THOMAS et alii (1986), verificaram que para membranas metálicas de ultrafiltração o fluxo máximo de permeado do suco de maçã foi conseguido a 55°C. O limite de temperatura deve ser sempre estabelecido em função da resistência da membrana e da termossensibilidade do produto, além dos aspectos econômicos inerentes ao consumo de energia. Normalmente se utilizam temperaturas na faixa de 30 a 50°C.

4.9.2.3. Efeito da velocidade tangencial no fluxo de permeado

A turbulência junto à superfície filtrante, seja em filtração perpendicular ou tangencial, controla de maneira importante a formação da zona de polarização e da espessura da camada de gel (vide **FIGURA 5**).

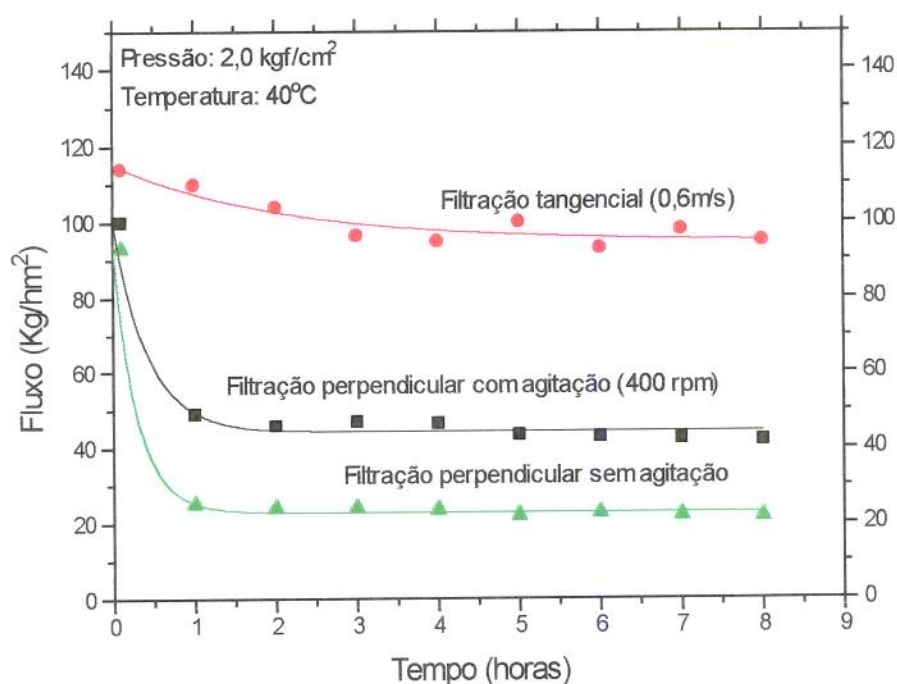
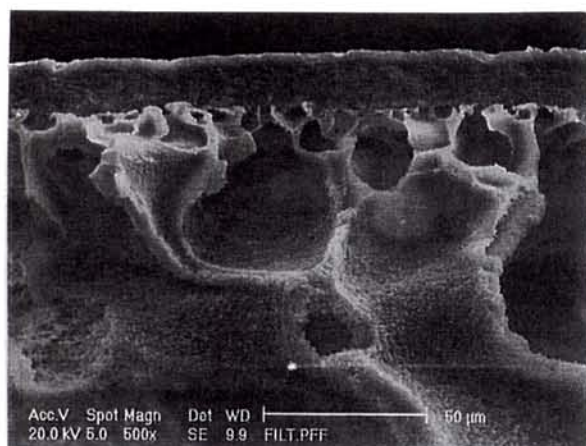


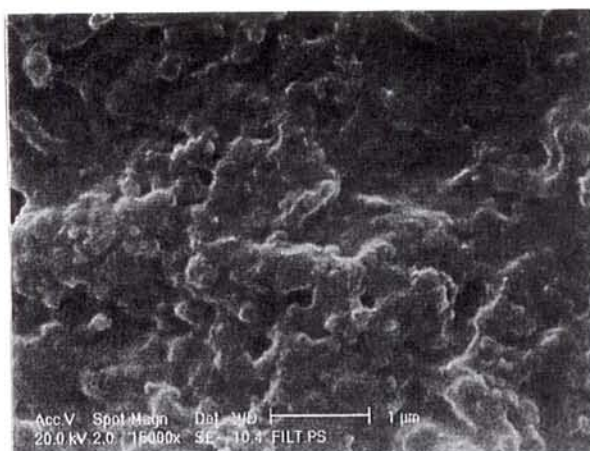
FIGURA 57 - Efeito da turbulência sobre o fluxo de permeado para o suco de maçã através da membrana M26

Este efeito da turbulência é mais pronunciado na filtração tangencial, onde o suco escoava a alta velocidade junto à superfície filtrante, conforme se verifica pela **FIGURA 57**. É verificada uma menor taxa de queda no fluxo de permeado na 1ª hora de filtração à

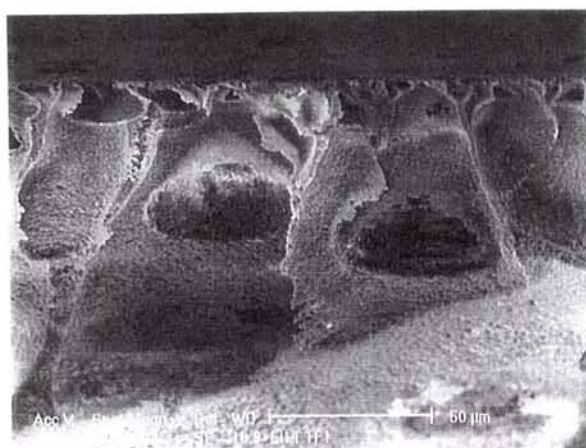
medida que se aumenta a turbulência, através da agitação, principalmente quando se utiliza o fluxo tangencial. Consequência disto é o controle da formação da camada de gel, conforme mostrado na **FIGURA 58**.



a- fratura mostrando a camada de gel



b- superfície da camada de gel



c- fratura da membrana após filtração tangencial

FIGURA 58- Microfotografias da membrana M26, após filtração do suco de maçã por 8 horas. a- fratura mostrando a camada de gel formada após filtração perpendicular; b- detalhe da superfície do gel; c- fratura da membrana após filtração tangencial (0,6m/s)

Antes do preparo para a análise microscópica, as membranas foram enxaguadas em água destilada corrente, por 30 segundos para retirada do material não adsorvido,

conforme recomendado por VETIER et alii (1988), e submetida imediatamente a secagem a 80°C/2h.

Pode ser observado que o material retido (gel), com espessura de aproximadamente 18 micra (após a secagem), ficou limitado à superfície da membrana, caracterizando uma filtração de superfície. A alta densidade deste gel (**FIGURA 58.b**), oferece uma resistência importante ao fluxo de massa, que é refletido no baixo fluxo de permeado. Quando se utiliza a filtração tangencial, o depósito na superfície da membrana é muito inferior (**FIGURA 58.c**), resultando num maior fluxo de permeado. Portanto, a velocidade de circulação do suco na unidade de ultrafiltração é de fundamental importância na taxa de fluxo de permeado, conforme mostrado na **FIGURA 59**.

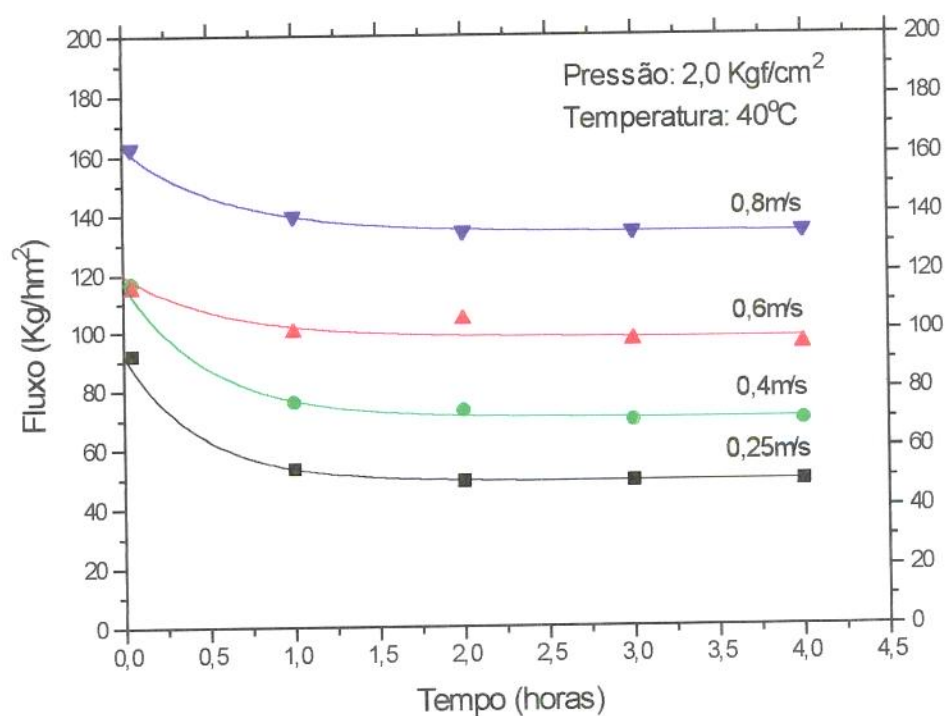


FIGURA 59 - Efeito da velocidade tangencial do suco de maçã no fluxo de permeado através da membrana M26

Pelo menos, no intervalo utilizado neste trabalho, o fluxo de permeado foi proporcional à velocidade tangencial do suco na unidade de ultrafiltração.

Membranas de polissulfona foram utilizadas por JIRARATANANON & CHANACHAI (1996), na clarificação de suco de maracujá por ultrafiltração. Foi observado que um aumento de 2 vezes na velocidade tangencial do suco, promoveu um incremento de 3 vezes na intensidade do fluxo de permeado.

Da mesma forma que a pressão e a temperatura, a velocidade tangencial deve ser estabelecida segundo critérios que contemplem a qualidade do produto e o consumo de energia já que, para altas velocidades de fluxo, são requeridas bombas de alta potência, portanto, com alto consumo de energia.

4.10 - Estudo comparativo entre fluxos de permeados na clarificação de suco de frutas

Apesar do número limitado de trabalhos na literatura, sobre a clarificação de suco de maçã através de membranas semi-permeáveis e a não especificação de todas as condições operacionais durante o processo, uma comparação é feita com dados do presente trabalho. Dados de fluxo de permeado de outros sucos, também foram incluídos e são mostrados na **TABELA 14**.

Observa-se uma variação importante na intensidade de fluxo de permeado em função do tipo de membrana e mesmo para membranas com pontos de corte semelhantes. Estas variações, também, são devidas, naturalmente, às condições operacionais utilizadas em cada experimento e, finalmente, ao tipo de suco processado.

Mesmo levando-se em conta estas variações, a membrana M26, teve um bom desempenho, considerando-se a baixa velocidade tangencial utilizada.

TABELA 14- Dados de literatura para fluxo de permeado durante a clarificação de suco de frutas e as condições operacionais utilizadas. Comparação com os dados do presente trabalho

Membrana- Ponto de corte	Suco	Pressão (Kgf/cm ²)	Tempera- tura (°C)	Velocidade tangencial (m/s)	Fluxo (L/hm ²)	Referência
Poliamida 0,2 µm	maçã	0,5	n.e	2,3	15 ^b (1)	HADJ-SAID & BEM AIM (1989)
^c PS 50.000	maçã	1.0	50	n.e	21	HEATHERBELL et alii (1977)
PVDF - 80.000	limão	^a n.e	40	n.e	28 (2)	CAPPANELLI et alii (1992)
PS 20.000	maçã	10	50	n.e	30 (1)	KIM et alii (1989)
PVDF - 80.000	laranja	n.e	40	n.e	41 (2)	CAPPANELLI et alii (1992)
PS 100.000	tangeri- na	1,94	25	3,5	45	CHAMCHONG & NOOMHORM (1991)
PS 50.000	maçã	5.0	50	n.e	56,7	SHEU et alii (1987)
PS 0,1µm	tangeri- na	1,94	25	3,5	80 (2)	CHAMCHONG & NOOMHORM (1991)
PS 10.000	Abaca- xi	4,0	n.e	n.e	82	DOKO et alii (1991)
PS 50.000	maçã	1,5	n.e	n.e	105 (0,5)	RAO et alii (1987)
PS 50.000	maçã	1.72	35	n.e	105 (0)	PADILLA & McLELLAN (1989)
Cerâmica 0,2µm	maçã	2,0	50	3	105	AMAR et alii (1990)
Cerâmica 0,1µm	maçã	n.e	n.e	n.e	111,9	WU et alii (1990)
n.e 80.000	maçã	n.e	n.e	n.e	116	WUCHERPFENNIG et alii (1987)
PVDF/ PVAc	maçã	2,0	50	0,8	161 (2)	Este trabalho

^an.e - Não especificado ^b() Tempo, em horas, após o início da filtração ^cPS- Polissulfona

4.11- Ensaios consecutivos de ultrafiltração do suco de maçã com a membrana M26 e o comportamento da turbidez durante o processamento

Uma membrana de ultrafiltração, quando utilizada industrialmente, precisa ser resistente aos agentes de limpeza e sanitização e retornar às suas características e propriedades iniciais, além de ter uma longa vida útil e a qualidade do suco clarificado não deve ser alterada com o aumento do número de processamentos.

Foram realizados 5 ensaios de ultrafiltração em batelada e consecutivos, para clarificação do suco de maçã, utilizando-se a mesma membrana (M26). Após cada ensaio, a membrana foi submetida a um programa de limpeza e sanitização, juntamente com o equipamento (limpeza e sanitização CIP - "Clean in place"), conforme especificado a seguir:

- Circulação de água à temperatura ambiente por 5 minutos(sem recirculação) à pressão de $0,2 \text{ kgf/cm}^2$.
- Circulação de solução aquosa de P3 Ultrazil 11 (0,5%) + NaOCl (200ppm) à temperatura de 40°C por 30 minutos (com recirculação) à pressão de $0,2 \text{ kgf/cm}^2$.
- Enxágüe com água à temperatura ambiente por 5 minutos (sem recirculação) à pressão de $0,2 \text{ kgf/cm}^2$ e por mais 5 minutos à pressão de $1,0 \text{ kgf/cm}^2$.

O comportamento da membrana em termos de fluxo de permeado, é mostrado na **FIGURA 60**. Cada processamento teve a duração de 6 horas e as seguintes condições operacionais foram utilizadas:

- Pressão: $2,0 \text{ Kgf/cm}^2$
- Temperatura: 50°C
- Velocidade tangencial: $0,8 \text{ m/s}$

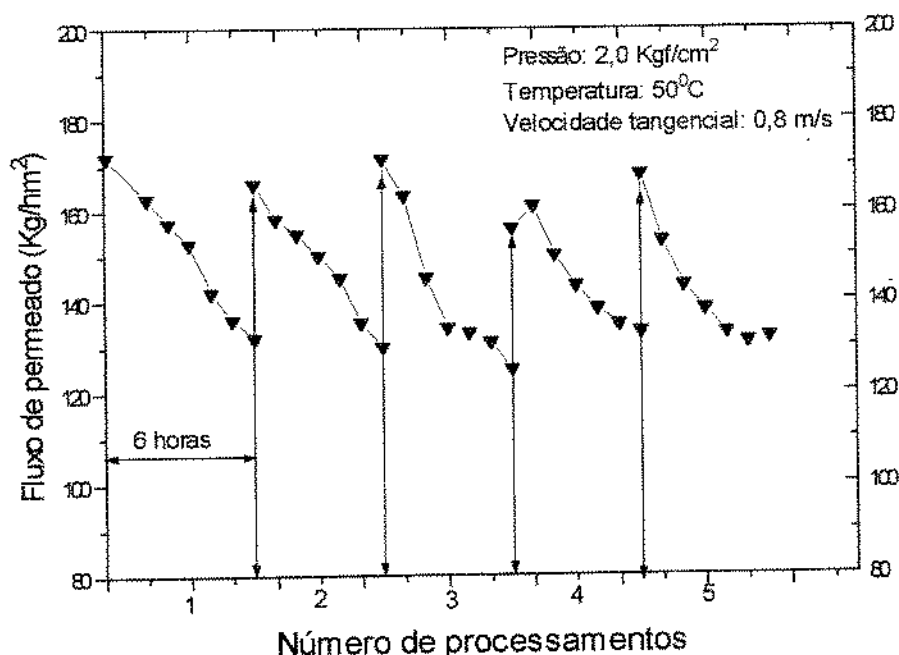


FIGURA 60 - Comportamento do fluxo de permeado (suco clarificado de maçã) durante 5 consecutivos processamentos de 6 horas, através da membrana M26, intercalados pelos programas de limpeza e sanitização da membrana

Observa-se que a membrana M26 respondeu bem ao programa de limpeza, praticamente retornando aos valores iniciais de fluxo de permeado, não sendo, aparentemente, afetada pelos produtos químicos utilizados.

No início do 4º processamento houve um discreto aumento no fluxo de permeado que é atribuído a não estabilização das condições operacionais, naquele período.

O retorno ao fluxo de permeado inicial após limpeza, aliado a excelente qualidade do produto obtido, atestam a eficiência da membrana na clarificação do suco de maçã.

A FIGURA 61 mostra o comportamento da turbidez do suco clarificado, com o tempo de processamento. A redução progressiva da turbidez, que se observa, pode ser atribuída à formação da camada de gel na superfície da membrana, que cresce com o tempo de

processo e passa a se constituir numa verdadeira membrana dinâmica, mostrada na FIGURA 58.

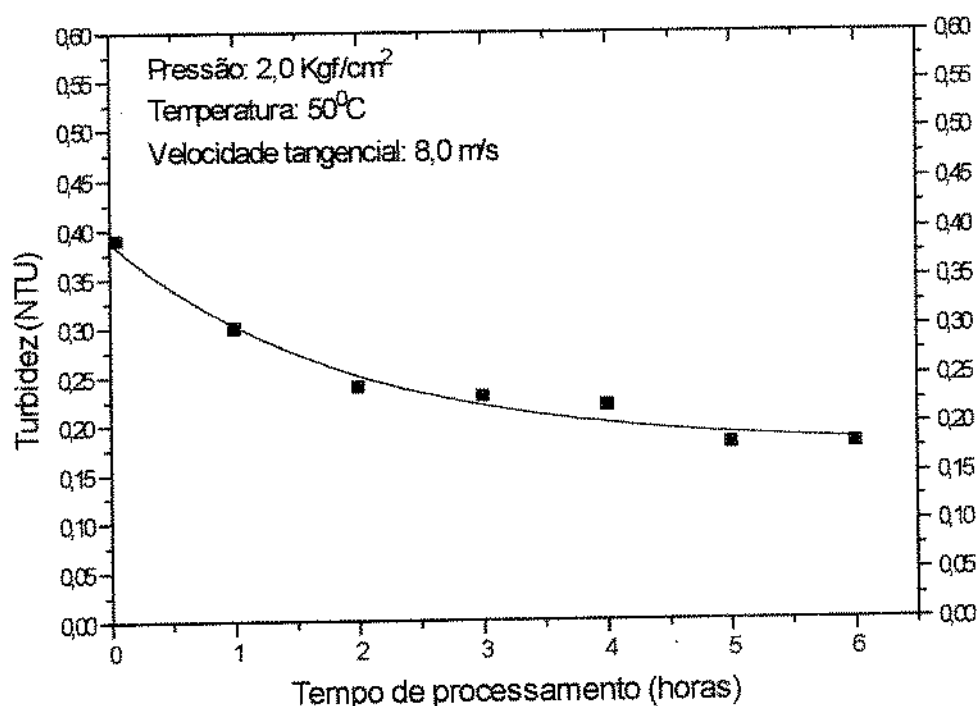


FIGURA 61 - Qualidade do suco de maçã clarificado por ultrafiltração através da membrana M26, quanto à turbidez, em função do tempo de processamento

Contribui, também, para a redução da turbidez, a colmatagem que ocorre na entrada dos poros superficiais da membrana reduzindo, de forma efetiva, os seus diâmetros hidráulicos com conseqüente aumento no poder de retenção de partículas.

A ocorrência destes 2 fenômenos parece contribuir de maneira importante para a redução no fluxo de permeado, que se verifica durante os processamentos.

4.12- Resistência das membranas M24-B e M26 aos agentes de limpeza e sanitização

As membranas M24-B (PVDF/PMMA) e M26 (PVDF/PVAc) foram submetidas por 72 horas, à ação de agentes químicos normalmente utilizados na limpeza e sanitização, conforme especificado no item **3.2.2.4**.

Os espectros no infravermelho são mostrados nas **FIGURAS 62 e 63**

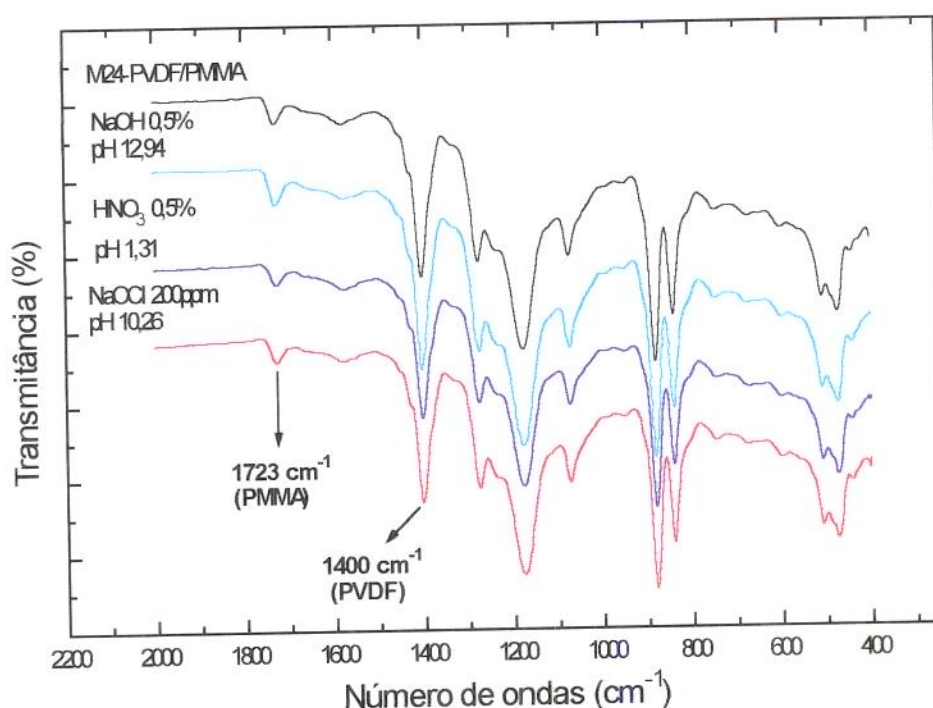


FIGURA 62 - Espectros no infravermelho da membrana M24-B, submetida a diferentes tratamentos com soluções de limpeza e sanitizantes

Não houve alteração na relação entre as bandas a 1723 e 1400 cm^{-1} , referentes ao PMMA e ao PVDF, respectivamente, em nenhum tratamento. Portanto, o PMMA permaneceu na membrana mesmo quando esta foi submetida a um tratamento com os agentes de limpeza e sanitização por 72 horas, um tempo muito superior àquele utilizado, que é de aproximadamente 30 minutos.

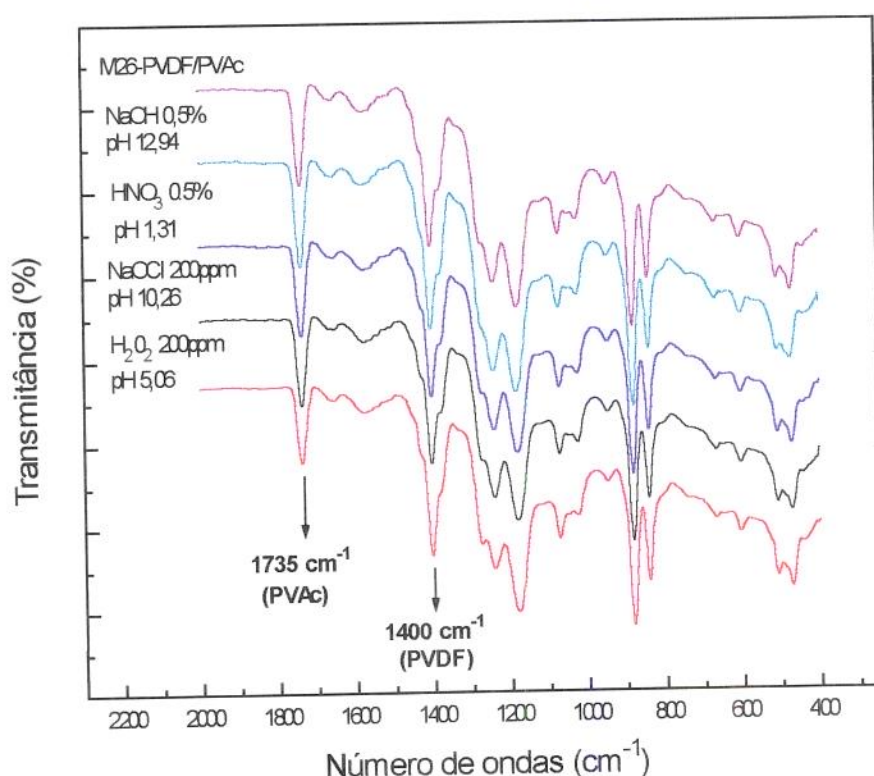


FIGURA 63 - Espectros no infravermelho da membrana M26, submetida a diferentes tratamentos com soluções de limpeza e sanitizantes

Não houve alteração na relação entre as bandas a 1735 e 1400 cm^{-1} , referentes ao PVAc e PVDF, respectivamente, em nenhum tratamento. Da mesma forma que a membrana anterior, a membrana M26 foi resistente aos agentes de limpeza e sanitização, normalmente utilizados.

4.13- Estabilidade da turbidez durante a estocagem de suco de maçã e limão, clarificados através da membrana M26

4.13.1- Suco de maçã a 11,1° Brix, pasteurizado e estocado à temperatura ambiente

A evolução da turbidez nefelométrica e espectrofotométrica do suco é mostrada na **FIGURA 64**. Mesmo após um período de 6 meses, a turbidez se manteve dentro de limites que asseguram um suco de excelente qualidade. Como citado anteriormente, um suco com turbidez inferior a 2,0 NTU é considerado cristalino e com pouca tendência ao turvamento ou formação de névoa.

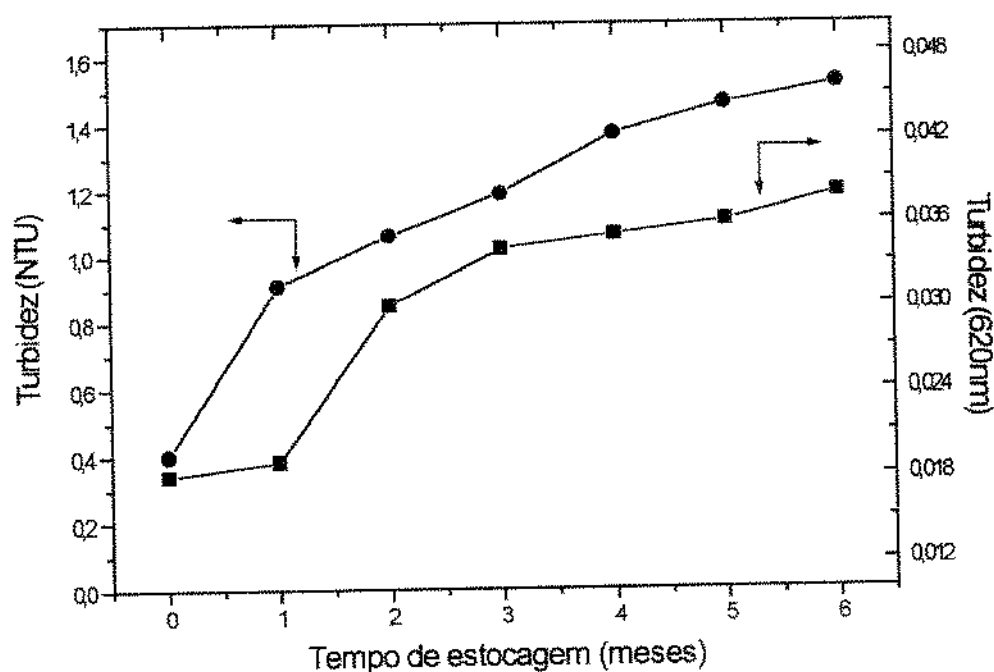


FIGURA 64- Comportamento da turbidez nefelométrica e espectrofotométrica do suco de maçã a 11,1° Brix, clarificado através da membrana M26 e estocado por 6 meses à temperatura ambiente.

O aumento na turbidez, durante a estocagem, pode ser atribuído à formação gradual de complexos, geralmente à partir da interação entre proteínas de baixa massa molecular e polifenóis.

Após o terceiro mês, um precipitado discreto, pouco perceptível a olho nu, mas visível quando da agitação do frasco de estocagem, colocou em evidência a formação destes complexos.

Suco de maçã foi clarificado por PADILLA & McLELLAN (1989), através da ultrafiltração e pasteurizado a 88°C / 3 minutos e estocado por um período de 6 meses a 18°C. Foram utilizadas membranas de polissulfona com pontos de corte de 50.000, 100.000 e 500.000 daltons e a turbidez dos sucos clarificados com estas membranas, após 6 meses de estocagem, foi de 1,8, 5,5 e 8,3 NTU, respectivamente. Este trabalho mostra, também, como a variação no diâmetro médio dos poros de uma membrana, pode influenciar na qualidade final do suco clarificado.

4.13.2- Suco de maçã clarificado, concentrado a 70° Brix e estocado à temperatura de refrigeração

A **FIGURA 65**, mostra o comportamento da turbidez do suco de maçã concentrado. Da mesma forma que no suco não concentrado, ocorreu um aumento na turbidez durante o período de estocagem que, acredita-se, seja devido não somente à formação de complexos entre proteínas e polifenóis mas, também, às partes das cadeias de amido e araban que podem se polimerizar, devido a maior aproximação destas no suco concentrado e aumentar a turbidez

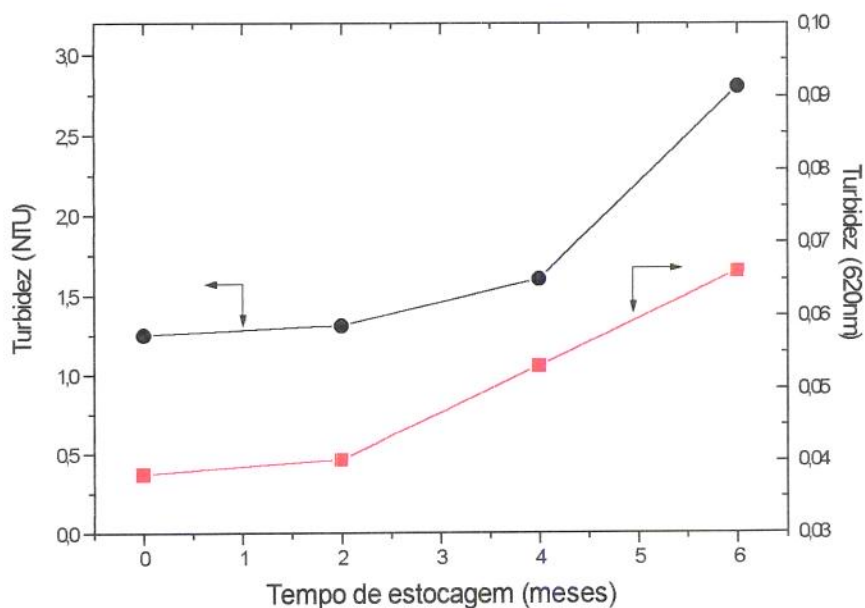


FIGURA 65 - Comportamento da turbidez nefelométrica e espectrofotométrica do suco de maçã a 70° Brix, previamente clarificado através da Membrana M26 e estocado por 6 meses à temperatura de refrigeração.

Constata-se que não houve um aumento proporcional entre a turbidez nefelométrica e espectrofotométrica durante o período de estocagem, tanto para o suco concentrado como para o não concentrado (**FIGURAS 64 e 65**), devido a natureza e ao princípio de cada método.

A turbidez do suco a 12° Brix, elaborado a partir deste concentrado, foi de 1,8 NTU, portanto, considerado de excelente qualidade, quanto à turbidez.

4.13.3- Suco de limão a 5° Brix, clarificado, pasteurizado e estocado à temperatura ambiente

O suco de limão apresentou turbidez inferior a 0,75 NTU, mesmo após o período de estocagem, como mostra a **FIGURA 66**.

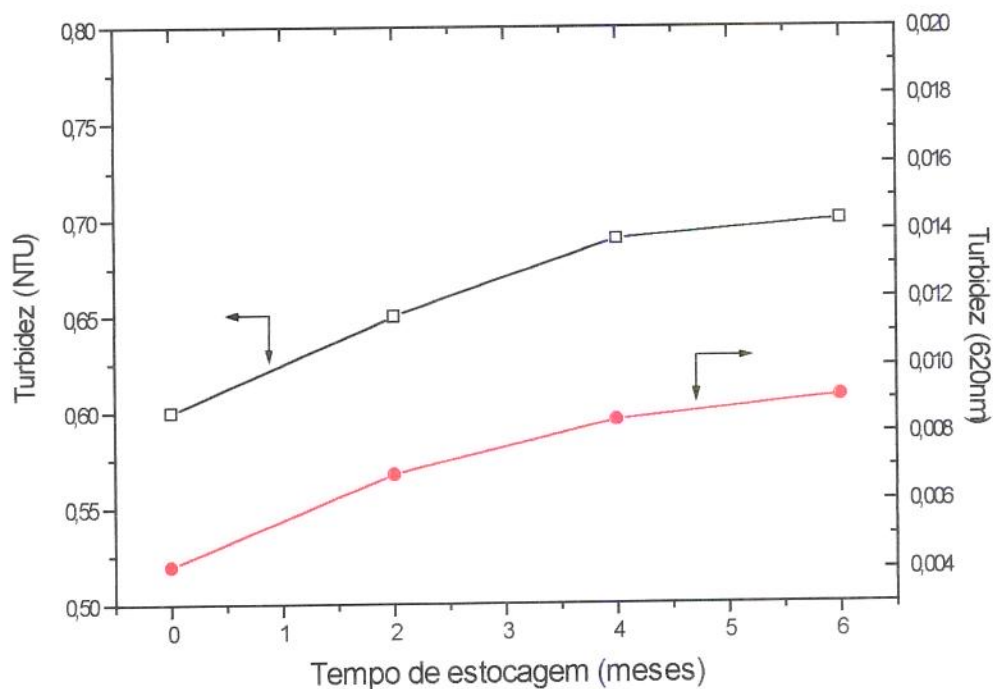
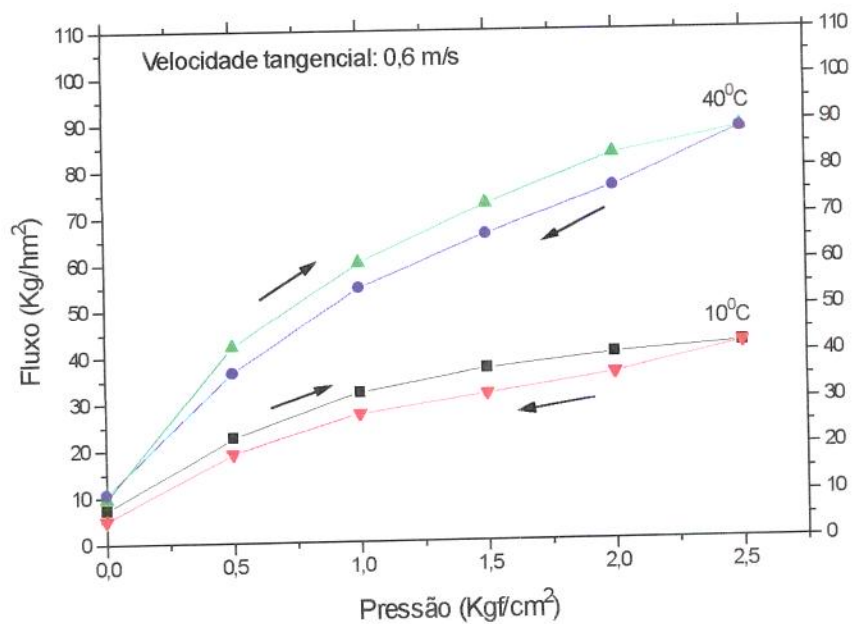
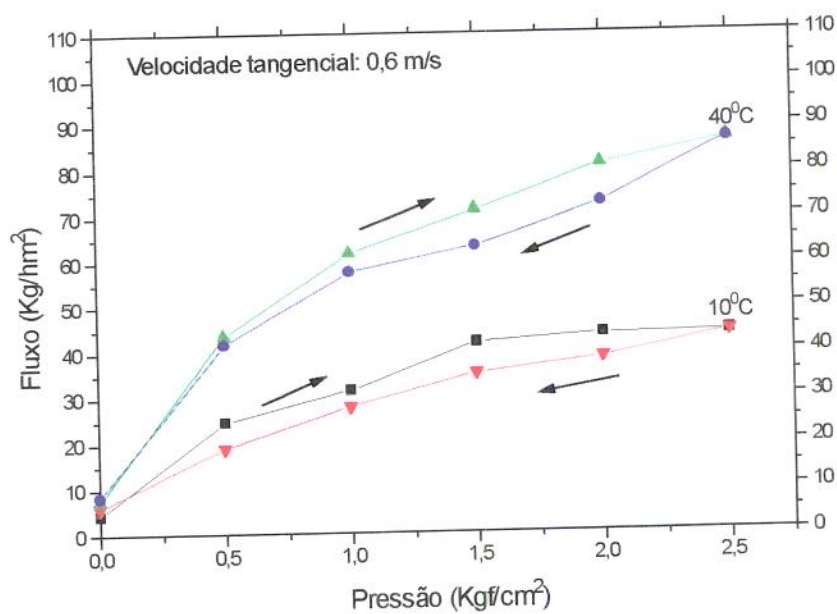


FIGURA 66 - Comportamento da turbidez nefelométrica e espectrofotométrica do suco de limão a 5° Brix, clarificado através da Membrana M26 e estocado por 6 meses à temperatura ambiente

Podendo, também, ser considerado como sendo de excelente qualidade, quanto à turbidez. Não foram encontrados na literatura, dados sobre a qualidade do suco de limão clarificado por ultrafiltração.



a - Histerese na membrana M26



b - Histerese na Membrana M24-B

FIGURA 67 - Histerese para as membranas M26 (a) e M24-B (b) a diferentes temperaturas

4.14- Histerese

Devido à natureza química e estrutura altamente porosa de uma membrana orgânica, sua compactação sob ação de uma força mecânica, neste caso a pressão, é inevitável. Mas em todas as membranas este fenômeno é totalmente ou pelo menos parcialmente reversível. Cessada a pressão, a estrutura da membrana compactada, retorna à sua forma original, devido à sua característica ligeiramente elástica.

Uma das importantes características do PVDF é a de formar filmes com boa elasticidade dentro do limite desejável e boa resistência à deformação permanente. Quando submetida à pressão, a membrana nova de PVDF sofre uma compactação. Aliviada a pressão ocorre uma descompactação e a membrana retorna quase que totalmente à sua estrutura original. Membranas já utilizadas em vários processamentos, com milhares de horas de uso, também sofrem compactação, mas retornam totalmente à sua estrutura anterior.

Este efeito da compactação e da descompactação nas membranas M26 e M24-B, a diferentes temperaturas, é mostrado na **FIGURA 67**.

Tanto no aumento quanto na redução da pressão foi dado um intervalo de 5 minutos. Observa-se que em todos os experimentos houve uma redução de fluxo para uma mesma pressão, durante a descompactação. Isto significa que a membrana não retornou totalmente à sua estrutura original, pelo menos no intervalo de 5 minutos, após o alívio da pressão. Deve-se considerar que as membranas são novas e, portanto, são mais sensíveis à compactação. Neste caso, as membranas apresentam um comportamento quando ocorre incremento de pressão e outro comportamento quando esta é aliviada, o que caracteriza a histerese.

Este comportamento foi muito semelhante, e a temperatura, embora tenha influenciado na taxa de fluxo, teve o mesmo efeito para as duas membranas, ou seja, o aumento da temperatura, no intervalo utilizado, não alterou, aparentemente, a taxa de descompactação das membranas.

Um estudo da alteração morfológica e da funcionalidade de membranas orgânicas frente a uma pré-compactação foi feito por PERSON et alii (1995). Devido à alta porosidade das membranas (40-95%) elas ofereceram pouca resistência à pressão. A espessura foi reduzida e a funcionalidade alterada. Ocorreu um decréscimo no fluxo de água entre 40 e 65%, em função do tipo de membrana testada.

4.15- Resistências ao fluxo de massa através da membrana M26

As resistências que se estabelecem e se opõem ao fluxo de massa, durante a ultrafiltração do suco de maçã, são mostradas na **FIGURA 68**.

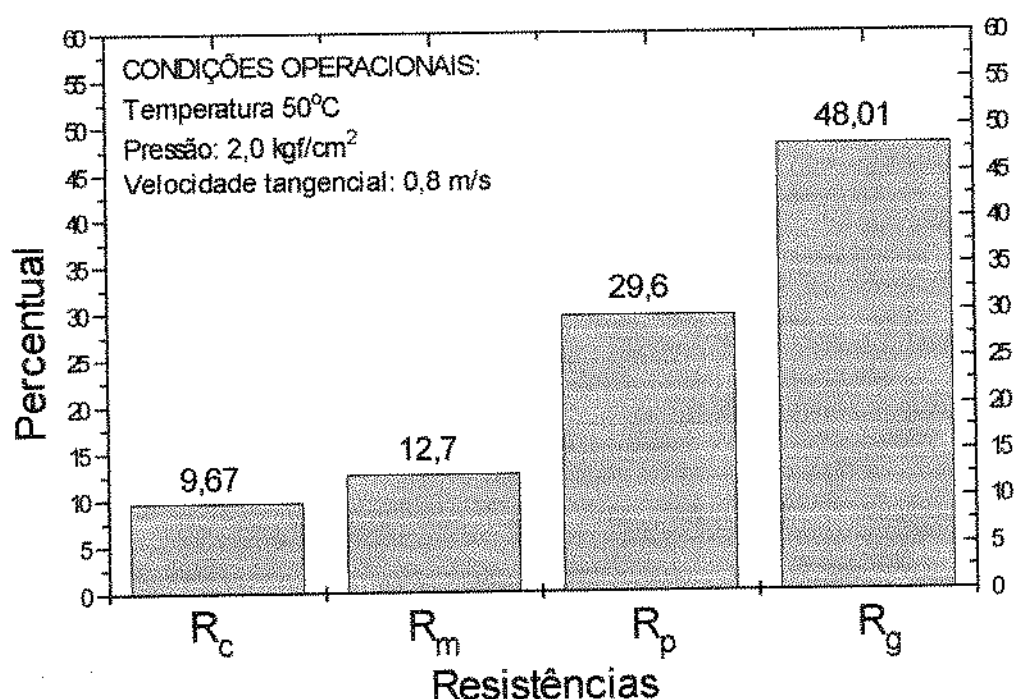


FIGURA 68- Resistências ao fluxo de massa durante a ultrafiltração do suco de maçã

Observa-se que a maior resistência ao fluxo de massa, durante a clarificação do suco de maçã por ultrafiltração, é oferecida pela camada de gel - R_g (48,01%). Esta camada é adsorvida junto à superfície filtrante e passa a funcionar como uma segunda membrana. Acredita-se, que a maior ou menor resistência desta camada de gel, seja função do tipo de material que a constitui e de sua maior ou menor compressibilidade, sob efeito da pressão mecânica. Portanto, o controle desta camada deve ser feito através da promoção de alta turbulência junto à superfície filtrante.

O baixo entupimento dos poros superficiais da membrana M26 é evidenciado pela baixa resistência devido à colmatagem - R_c (9,67%). Desta forma, é sempre favorecida a descolmatagem da membrana através dos programas de limpeza.

4.16 - Análise sensorial do suco de maçã clarificado por ultrafiltração

O suco de maçã a 12° Brix, obtido a partir do concentrado a 71° Brix (Clarificado por ultrafiltração antes da concentração), obteve uma boa aceitação (97,6%), como mostrado na Figura 69. A escala de 1 a 9 corresponde a:

- 1- desgostei muitíssimo
- 2- desgostei muito
- 3- desgostei
- 4- desgostei ligeiramente
- 5- não gostei, nem desgostei
- 6- gostei ligeiramente
- 7- gostei
- 8- gostei muito
- 9- gostei muitíssimo

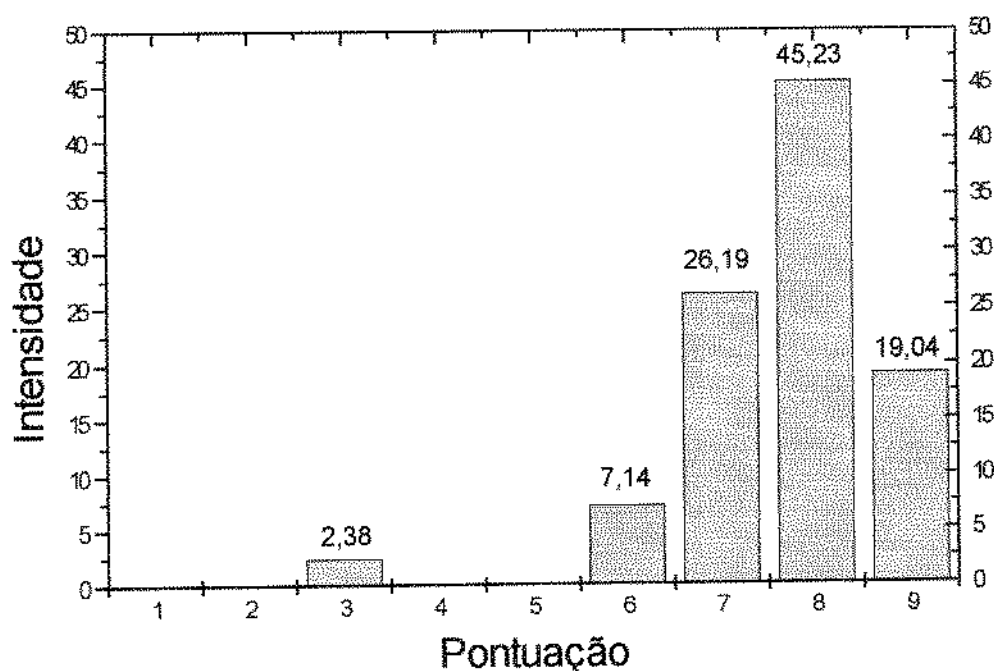


FIGURA 69- Representação da escala hedônica da avaliação sensorial do suco de maçã clarificado por ultrafiltração, através da membrana M26

Dos comentários feitos pela maioria dos 42 provadores, ressaltam-se: a- o sabor e/ou o aroma natural da fruta foram citados como as principais características positivas do suco (21 provadores) e b- o suco se apresentou doce ou ligeiramente doce (8 provadores). Esta segunda característica do suco pode ser atribuída à ausência de "corpo" ou "textura" (citado por 6 provadores), por lhe ter sido retirado toda partícula em suspensão, o que nos parece resultar na acentuação do sabor doce.

Portanto, o suco de maçã clarificado por ultrafiltração, pôde ser clarificado, concentrado, estocado por 6 meses, posteriormente diluído e ter boa aceitação quanto às suas propriedades sensoriais, mantendo o frescor característico da fruta que lhe deu origem.

5- CONCLUSÕES

1. A partir do PVDF foi possível a preparação de membranas semi-permeáveis, microporosas e assimétricas, utilizando-se da técnica de inversão de fases, seguida da coagulação do polímero em um banho de não-solvente.
2. A concentração de PVDF na solução polimérica, a adição de LiCl e o tipo de solvente utilizado em sua preparação, exerceram um papel preponderante no estabelecimento das características morfológicas e nas propriedades funcionais das membranas.
3. Membranas com maior porosidade na subcamada e com alta permeabilidade, foram obtidas a partir de soluções poliméricas menos concentradas ou pela adição de LiCl, PVP, PMMA e PVAc. Estes dois últimos, permaneceram na estrutura das membranas, formando uma blenda miscível com o PVDF como demonstrado através de análise espectrofotométrica na região do infravermelho.
4. Das variações introduzidas durante o preparo das membranas, a modificação na temperatura e na composição do banho de coagulação, foram as que mais resultaram em alterações na morfologia e nas propriedades de fluxo e retenção.
5. As membranas preparadas a partir da blenda PVDF/PVAc, foram utilizadas na clarificação do suco de maçã, com resultados bastante satisfatórios em termos de fluxo de permeado e turbidez. O suco clarificado apresentou baixo índice de turbidez, mesmo após 6 meses de estocagem à temperatura ambiente.
6. O preparo dos sucos antes da clarificação por ultrafiltração, através da utilização de enzimas polissacarídicas e o controle das condições operacionais durante o processo, se mostraram importantes na obtenção de altos fluxos de permeado.
7. Uma comparação com os dados da literatura, mostrou o bom desempenho da membrana M26, em termos de fluxo de permeado e qualidade do suco clarificado.
8. Processamentos consecutivos com a mesma membrana, intercalados pelo programa de limpeza e sanitização estabelecido, fez retornar à membrana o fluxo de permeado inicial, atestando a sua eficiência.

9. As membranas preparadas a partir de PVDF/PMMA e PVDF/PVAc, resistiram à ação de agentes quimicamente agressivos, normalmente utilizados nos programas de limpeza e sanitização, podendo, desta forma, ser utilizados em procedimentos de rotina. Estas membranas apresentaram, também, um importante comportamento elástico.
10. Constatou-se que a camada de gel que se forma na superfície das membranas, durante a clarificação do suco de maçã, se constitui na principal resistência ao fluxo de permeado. Desta forma, as condições para se reduzir esta camada devem ser estabelecidas. Neste trabalho ótimos resultados, tanto no fluxo de permeado (suco clarificado), quanto em sua qualidade, foram obtidos a partir da pré-filtração do produto em malha com abertura de 0.1 mm e utilizando-se as seguintes condições operacionais na clarificação: temperatura 50°C, pressão de 2,0 Kgf/cm² e velocidade tangencial de 0,8 m/s.
11. A análise sensorial do suco elaborado a partir do concentrado, comprovou a qualidade do produto.
12. Este trabalho deixou em evidência a importância do PVDF como polímero base na preparação de membranas microporosas e assimétricas, com excelente desempenho na clarificação do suco de maçã. Permitiu, ainda, um aprendizado sobre a técnica de preparação de membranas e mostrou que, a partir deste polímero, outros tipos de membranas poderão ser preparadas com características bem distintas quanto a morfologia, permeabilidade e nível de retenção.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- AMAR, R.B.; GUPTA, B.B.; JAFFRIN, M.Y. Apple juice clarification using mineral membranes: fouling control backwashing and pulsating flow. *Journal of Food Science*, v. 55, n. 6, p.1620-1625, 1990.
- BADER, M.S.H.; VEENSTRA, J.N. Analysis of concentration polarization phenomenon in ultrafiltration under turbulent flow conditions. *Journal of Membrane Science*, v. 114, p. 139-148, 1996.
- BAREFOOT, S.F.; TAI, H.Y.; BRANDON, S.C.; THOMAS, R.L. Production of microbiologically stable apple juice by metallic membrane ultrafiltration. *Journal of Food Science*, v. 54, n. 2, p. 408- 411, 1989.
- BLANCK, R.G.; EYKAMP, E. Fruit juice ultrafiltration. *AIChE symposium series recent advances in separation techniques*, v. 82, n. 59, p.125-136, 1986.
- BOON, R.M.; BOOMGAARD, T.V.; SMOLDERS, C. A Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two polymer system. Evaluation with the system PES-PVP-NMP-Water. *Journal of Membrane Science*, v. 90, p. 231-249, 1994.
- BORGES, C.P.; NÓBREGA, R.; HABERT, A C. Fibras ocas de polieterimida utilizando polivinilpirrolidona como aditivo a solução polimérica. Caracterização por ESCA e análise elementar. *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*. São Paulo, p. 467-471. ago. 1993.
- BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; PETIT-BOM, P.; CAO, N.; PEGORARO, M.; ZOIA, G. Pore size and pore-size distribution in microfiltration membranes. *Separation Science and Technology*, v. 26, p.1315-1327, 1991.
- BYUN, H.S.; BURFORD, R.P.; FANE, A G. Sulfonation of cross-linked asymmetric membrane based on polystyrene and divinylbenzene. *Journal Applied Polymer Science*, v. 52, p. 825-835, 1994.
- CAPANNELLI, G.; BOTTINO, A.; MUNARI, S.; BALLARINO, G.; MIRZAIAN, H.; RISPOLI, G.; LISTER, D.G.; MASCHIO, G. Ultrafiltration of fresh orange and lemon juices. *Lebensm. Wiss. Technology*, v. 25, p. 518-522, 1992.

- CAPANNELLI, G.; VIGO, F.; MUNARI, S. Ultrafiltration membranes-characterization methods. *Journal of Membrane Science*, v. 15, p. 289-313, 1983.
- CARDOSO, D.; CABRAL, L.M.C.; HABERT, A.C.; NÓBREGA, R. Morphological study of membranes synthesized by immersion precipitation technique from polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone. II - Precipitation in solvent/ nonsolvent/ additive mixtures. *Anais do II CITEM*, Rio de Janeiro, p. 35-44, ago.1994.
- CHAMCHONG, M.; NOOMHORM, A. Effect of pH and enzymatic treatment on microfiltration and ultrafiltration of tangerine juice. *Journal of Food Process Engineering*, n. 14, p. 21-34, 1991.
- COCA, J.; ALVAREZ, V.; ALVAREZ, R.; RIERA, F.A. Back-pulsing systems in apple juice microfiltration. *Anais do II CITEM*, Rio de Janeiro, ago.1994. p.154-159.
- CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. Editor KROSCWITZ, J.I. Wiley-Interscience publication - John Wiley & Sons. p.1281-1282. 1990.
- CONSTENLA, D.T.; LOZANO, J.E. Effect of ultrafiltration on concentrated apple juice colour and turbidity. *International Journal of Food Science Technology*, v. 30, p. 23-30, 1995.
- DAHLIA, F.; EYSEL, H.H. Analysis of polyethylene surface sulfonation. *Journal Applied polymer Science*, v. 52, p. 545-548, 1994.
- DI LUCCIO, M.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R.; HABERT, A.C. Microporous membrane by phase inversion.II Polycarbonate/polyvinylpyrrolidone/NMP/Water system. *Anais do II CITEM*, Rio de Janeiro, p. 53-61. ago.1994.
- DOKO, M.B.; VALENTE, M.; JACOB, M.; PVECH, A. Consequences of fouling and macromolecule adsorption onto ultrafiltration membrane for pineapple juice processing. *Journal Food Processing Engineering*, v. 14, p. 279-289, 1991.
- DUCLERT, F. Étude de divers phenomenes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau a travers une membrane minerale microporeuse. Montpellier-França 170p. Tese (doutorado em Engenharia Química) - Academie de Montpellier-USTL-França. 1991.
- DZIEZAK, J.D. Membrane separation technology offers processors unlimited potential. *Food Technology*, v. 44, n. 9, p.108 -113, sept. 1990.

- EYKAMP, W.; STEEN, J. Ultrafiltration and reverse osmosis. in Ronald W. Rousseau Handbook of Separation Process technology. New York, Copyright. John Wiley & Sons, inc. 1010 p. 1987
- GOTOH, M.; TAMIYA, E.; KARUBE, I. Preparation and performance of poly(vinyl butyral) membrane for ultrafiltration. *Journal Applied polymer Science*, v.48, p. 67-73, 1993.
- GYURE, D.C. Set realistic goals for cross-flow filtration. *Chemical Engineering Progress*, v. 88 n. 11, p. 211-221, 1992.
- HADJ-SAID, A.; BEM AIM, R. Microfiltration tangentielle de solution de pectine. *Bios*, v. 20, n. 8/9, p. 51-54, 1989.
- HAHN, B.R. Evidence for a crystal-amorphous interphase in PVDF/PMMA blends. *Polymer*, n. 28, p.15-21, 1987.
- HALLSTRÖM, B.; TRÄGARDH, G.; NILSSON, J.L. Membrane technology in the food industry - in W.E.L. Spiess and H. SCHUBERT. Engineering and Food. Edited by. Elsevier, v. 3, p.194-209. 1989
- HEATHERBELL, D.A.; SHORT, J.L.; STRÜBI, P. Apple juice clarification by ultrafiltration. *Confruta*, v. 22, n. 5/6, p.157-169, 1977.
- HINKE, E.; STAUDE, E. Streaming potencial of microporous membranes made from homogeneously functionalized polysulfone. *Journal Applied polymer Science*, v. 42, p. 2951-2958, 1991.
- HUANG, R.Y.M.; FENG, X. Studies on solvent evaporation and polymer precipitation pertinent to the formation of asymmetric polyetherimide membranes. *Journal Applied Polymer Science*, v. 57, p. 613-621, 1995.
- HWANG, J.R.; SEFTON, M.V. The effects of polymer concentration and pore-forming agent (PVP) on HEMA-MMA microcapsule structure and permeability. *Journal of Membrane Science*, v. 108, p. 257-268, 1995.
- IRITANI, E.; HAYASHI, T.; MURASE, T. Analysis of filtration mechanism of crossflow upward and downward ultrafiltration. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 24, n.1, p. 39-44, 1991.
- IWATA, H.; MATSUDA, T. Preparation and properties of novel environment-sensitive membrane prepared by graft polymerization onto a porous membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 38, p.185-199, 1988.

- JIRARATANANON,R.; CHANACHAI,A . A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. *Journal of Membrane Science*, v. 111, p. 39-48, 1996.
- JÖNSSON,C.; JÖNSSON,A .S. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 108, p. 79-87, 1995.
- KELLY,S.T.; ZYDNEY,L. Mechanisms for BSA fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 107, p. 15-127, 1995.
- KESTING,R.E. The four tiers of structure in integrally skinned phase inversion membrane and their relevance to the various separation regimes. *Journal Applied polymer Science*, v. 41, p. 2739-2752, 1990.
- KESTING,R.E. Synthetic Polymeric Membranes. A Wiley-Interscience Publication. 4. ed. 348p. 1985.
- KIM,K.H.; MEYSSAMI,B.; WILEY,R.C. Pectinase recovery from ultrafiltration apple juice. *Journal of Food Science*, v. 54, n. 2, p. 412-415, 1989.
- KIRK,D.E.; MONTGOMERY,M.W.; KORTEKAAS,M.G. Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. *Journal of Food Science*, v. 48, p.1663-1666, 1983.
- KAI,M.; ISHII,K.; TSUGAYA,H.; MIYANO,T. Reverse Osmosis and Ultrafiltration: development of polyether sulfone ultrafiltration membrane. 4 ed. 1985. 508p.
- KILARA, A .; VAN BUREN, J.P. Processed apple juice: clarification of apple juice. 5 ed. N.York, 560p. 1990.
- KÖSEOĞLU,S.S.; LAWHON,J.T.; LUSAS,E.W. Use of membrane in citrus juice processing. *Food Technology*, v. 44, n. 12, p. 90-97, 1990.
- LINDSTRÖM,M.; NYSTRÖM,M.; LAATIKAIMEN,M. Interaction between chorolignin and polysulfone ultrafiltration membranes. *Separation Science Technology*, v. 23, p. 703-717, 1988.
- LLOYD,D.R. Materials Science of Synthetic Membranes. ACS symposium series 269. New York, 493p. 1985.
- MATSUURA,T.; SOURIRAJAN,S. Reverse Osmosis and Ultrafiltration: Materials science of reverse-osmosis-ultrafiltration membranes - ACS. symposium séries. New York. 508p. 1985.
- MAZID,M.A . Separation and fractionation of macromolecular solutions by ultrafiltration. *Separation Science and Technology*, v. 14 & 15, p. 2191-2210, 1988.

- MEINDERSMA, G.W.; KUCZYNSKI, M. Implementing membrane technology in the process industry: problems and opportunities. *Journal of Membrane Science*, v. 113, p. 285-292, 1996.
- MIYANO, T.; MATSUURA, T.; CARLSON, D.J.; SOURIRAJAN, S. Retention of polyvinylpyrrolidone swelling agent in the poly (ether p-phenylenesulfone) ultrafiltration membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 41, p. 407 - 417, 1990.
- MILISIC, V.; BEM AÏM, R. Developing a better understanding of cross-flow microfiltration. *Filtration & Separation*, v. 23, n. 1, p. 28-30, 1986.
- MOULIN, C. Etude Bibliographique-Ultrafiltration et son utilisation dans le traitement d'effluents industriels - Université des Sciences et Technique du Languedoc. 65 p. 1987.
- MUNARI, S.; BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G. Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 16, p. 181-193, 1983.
- MURASE, T.; OHN, T.; KIMATA, K. Filtrate flux crossflow microfiltration of dilute suspension forming a highly compressible fouling cake-layer. *Journal of Membrane Science*, v. 108, p. 121-128, 1995.
- NAGEL, C.W.; SCHOBINGER, U. Investigation of the origin of turbidity in ultrafiltered apple and pear juice concentrate. *Confruta Studien*, v. 29, n.1/85, 1985.
- NAGE, S. Fruit Juice Processing Technology. New York, AGScience, INC. 1993. 713p.
- NUNES, S.P. Membranas para ultrafiltração a partir de blendas de copolímero bloco. *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*. 1993, São Paulo. S.P ago. p.478-481. 1993.
- NUNES, S.P.; PEINEMANN, K.V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends. *Journal of Membrane Science*, v. 73, p. 25-35, 1992.
- PADILLA, O. I.; McLELLAN, M.R. Molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes and the quality and stability of apple juice. *Journal of Food Science*, v. 54 n.5, p- 1250-1254, 1989.
- PARVATHIYAR, M.G. Interaction of dispersed phase with concentration polarization. *Journal of Membrane Science*, v. 115, p. 121-127, 1996.
- PAUL, D.R.; ALTAMIRANO. Properties of compatible blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methylmethacrylate): copolymers, polyblends and composites. 371-385.

- PERSSON, K.M.; GEKAS, V.; TRÄGARDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 155-162, 1995.
- RAO, M.A.; ACREE, T.E.; COOLEY, H.J.; ENNIS, R.W. Clarification of apple juice by hollow fiber ultrafiltration: fluxes and retention of odor-active volatiles. *Journal of Food Science*, v.52, p. 375-377, 1987.
- SARBOLOUKI, M.N. Properties of asymmetric polyimide ultrafiltration membranes. I - Pore size and morphology characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 29, p. 743 - 753, 1984.
- SCHMITT, R. Enzymes in the juice industry. *Confruta Studien*, v. 32, n. V/VI, p. 138-159, 1988.
- SCHMITT, R. Turbidity in apple juices - Arabanes? *Confruta*, v. 29, n.1/85, p. 22 - 26, 1985.
- SHEU, M.J.; WILEY, R.C.; SCHLIMME, D.V. Solute and enzyme recoveries in apple juice clarification using ultrafiltration. *Journal of Food Science*, v.52, n. 3, p. 732-736, 1987.
- SHIH, H.C.; YEH, Y.S.; YASUDA, H. Morphology of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes studied by gas permeation and scanning electron microscopy. *Journal of Membrane Science*, v. 50, p. 299-317, 1990.
- SHIRATO, M.; MURASE, T.; IRITAMI, E.; NAKATSURA, S. Experimental analysis of flux decline mechanism of batch ultrafiltration (filtration characteristics of gel layer). *Filtration & Separation*, v. 28, n. 2, p. 104-109, 1991.
- SHOJAIE, S.; KRANTZ, W.B.; GREENBERG, A. R. Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process. Part I - Model development. *Journal of Membrane Science*, v. 94, p. 255-280, 1994.
- STENGAARD, F.F. Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. *Journal of Membrane Science*, v.36, p. 257-275, 1988.
- TARLETON, E.S.; WAKEMAN, R.J. Understanding flux decline in crossflow microfiltration. Part I- Effects of particle and pore size. *Chemical Engineering Res. and Designer*, v.71, n. A4, p. 399-410, 1993.

- THOMAS,R.L.; WESTFALL,P.H.; LOUVIERI,Z.A.; ELLIS,N.D. Production of apple juice by single pass metallic membrane ultrafiltration. *Journal of Food Science*, v.51, n.3, p. 559-563, 1986.
- TORRES,M.R.; ALCAINA,M.I.; SORIANO,E. Caracterización de membranas experimentales de UF con disoluciones de polímeros polidispersos. *Anais do II CITEM*. 1994, Rio de Janeiro. 1994. p.1-7.
- URAGAMI,T.; FUJIMOTO,M.; SUGIHARA,M. Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes. 28. Permeation characteristics and structure of interpolymer membranes from poly(vinylidene fluoride) and poly(styrene sulfonic acid) *Desalination*, v. 34, p. 311-323, 1980.
- VETIER,C.; BENNASAR,M.; DE LA FUENTE, B.T. Study of the fouling of a mineral microfiltration membrane using scanning electron microscopy and physicochemical analyses in the processing of milk. *Journal of Dairy Research*, v. 55, p. 381-400, 1988.
- YANAGISHITA,H.; NAKANE,T.; YOSHITOME,H. Selection criteria for solvent and gelation medium in the phase inversion process. *Journal of Membrane Science*, v. 89, p. 215-221, 1994.
- WIENK,I.M.; BOOMGAARD,T.V.D.; SMOLDERS,C.A. The formation of nodular structures in the top layer of ultrafiltration membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, v.53, p. 1011-1023, 1994.
- WIENK,I.M.; BOON,R.M.BEERLAGE,M.A.M.; BULTE,A.M.W.; SMOLDERS,C.A. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymer. *Journal of Membrane Science*, v. 113, p. 361-371, 1996.
- WIJMANS,J.G.; RUTTEN,H.J.J.; SMOLDERS,C.A. Phase separation phenomena in solutions of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) in mixtures of trichloroethylene, 1-octanol, and methanol: relationship to membrane formation. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics edition*, v.23, p. 1941-1955, 1985.
- WILL,F.; SCHÖPPLEIN,E.; PATZ,C.D.; DIETRICH,H.; WUCHERPFENNIG,K. Reasons for technological problems in the clarification of apple juice-Limits of capacity of modern enzyme preparations for fruit juice clarification. *Confruta* 34 v. v/vl, p. 136-147, 1990.

- WINNISSCHOFER, G.E.; BURKHARDT, H.; OLIVIERI, J.C. Repetibilidade na preparação de membranas de separação. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, p. 31-33, Jan/mar-1992.
- WU, M.L.; ZALL, R.R.; TZENG, W.C. Microfiltration and ultrafiltration comparasion for apple juice clarification. *Journal of Food Science*, v. 55 n.4, p. 1162-1163, 1990.
- WUCHERPFENNING, K.; DIETRICH, H.; KANZLER, K.; WILL, F. Origin, structure and molecular weight of colloids present in fruit juices and fruit wines and their significance for clarification and filtration processes. *Confruta studien*, v. 31, n. III/IV, p. 80-96, 1987.

APÊNDICE I



FOTO 1 - Vista geral do equipamento piloto de filtração tangencial utilizado na clarificação dos sucos de maçã, uva e limão

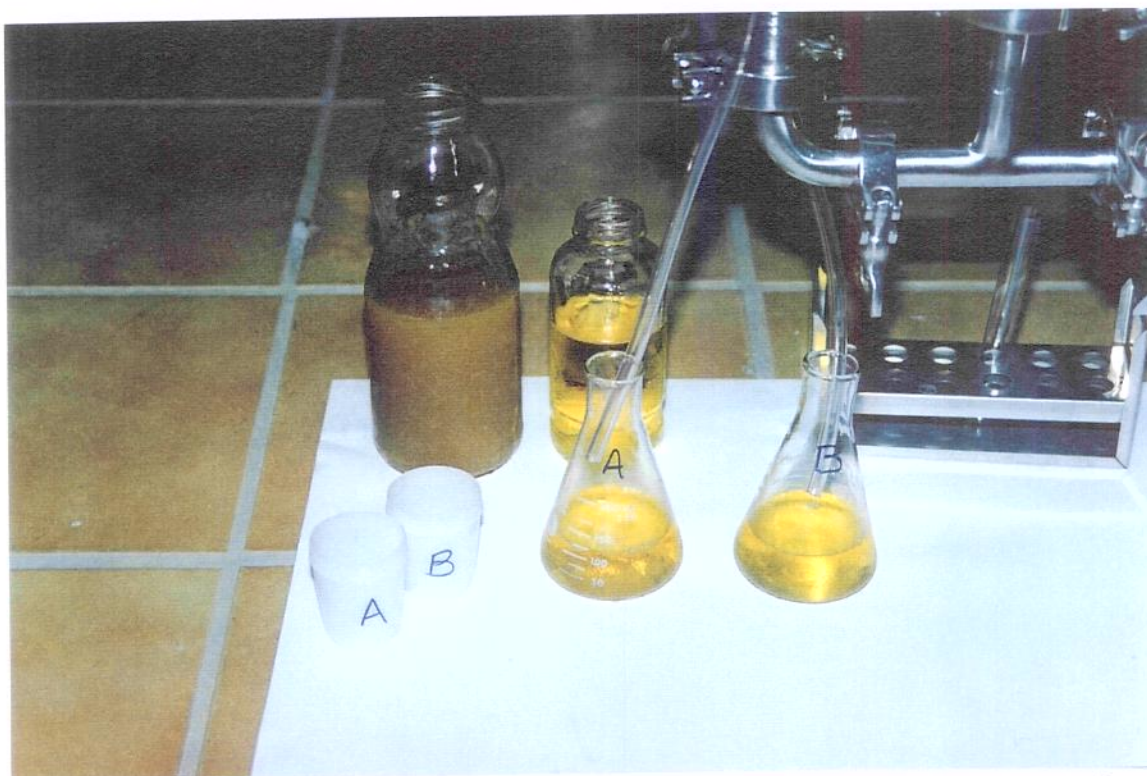


FOTO 2 - Detalhe da coleta dos permeados (suco de maçã clarificado). Vê-se no frasco à esquerda o suco antes da clarificação