

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL PARA CLARIFICAÇÃO DE SUCO DE LARANJA

Luíza Helena Pinto Domingues^{1*}, Fillemon Edillyn da Silva Bambirra Alves¹, Aline Brum Argenta¹, Samella Carolina de Jesus Pfau³, Laís Gomes Adamuchio², Agnes de Paula Scheer¹, Vítor Renan da Silva¹

1 - Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná – UFPR – PR,
2 - Pós-graduação em Agronomia - Produção Vegetal, Universidade Federal do Paraná – UFPR - PR,
3 - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR - PR,

*luizadomingues@ufpr.br

Resumo

O presente trabalho foi realizado para avaliar a operação de clarificação de suco de laranja *in natura* por microfiltração em membrana tangencial com diâmetro de poro de 0,44 μm , determinando o fluxo de permeado, turbidez, cor, fator de concentração, resistência dinâmica e total ao longo do processo, sob temperatura ambiente e pressão transmembrana de 0,2 bar. Pela análise das resistências ao fluxo, foi possível determinar resistência total máxima de 10,99 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, bem como resistência dinâmica máxima de 6,40 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. O modelo de bloqueio parcial de poros ($n = 1,0$) descreve de forma mais adequada o comportamento cinético do processo, indicando efeitos concomitantes de selamento dos poros no interior e na superfície. O coeficiente de rejeição para a amostra de suco clarificado foi de 99,94%, indicando a remoção dos sólidos suspensos presentes inicialmente no suco bruto, resultando em um suco clarificado estável, transparente e levemente amarelado.

Palavras-chave: suco de laranja, microfiltração, clarificação, fouling

Introdução

O suco de laranja é a bebida à base de frutas mais tomada no mundo, com 35% de participação entre os sucos. De cada cinco copos de suco de laranja consumidos no mundo, três são produzidos nas fábricas brasileiras. O Brasil detém 50% da produção mundial de suco de laranja e exporta 98% do que produz, obtendo 85% de participação no mercado mundial [1].

O consumo da laranja *in natura* é muito comum no Brasil, onde a fruta é abundante, porém na maioria dos outros países o que se consome é o suco de laranja, que pode ser fresco (espremido diretamente da fruta) ou industrializado. Na indústria processadora, o suco também pode ser de dois tipos: suco concentrado congelado, cuja água é retirada do suco natural; ou não concentrado, suco pasteurizado sem a retirada de água [2].

Os processos tradicionais de tratamento normalmente utilizam altas temperaturas que podem levar à degradação dos compostos bioativos e reduzir sua atividade antioxidante, além de promover o aparecimento de coloração marrom, desagradável ao consumidor [3].

A proposta de utilizar membranas para o processamento de sucos, tais como do da laranja, se mostra bastante atrativa, já que esta tecnologia se mostra muito eficiente no processo de clarificação de vários sucos de frutas. O processo de microfiltração, retém materiais particulados e coloidais, e podem restringir a permeação de sólidos dissolvidos e macromoléculas (proteínas, pigmentos, carboidratos, entre outros) dependendo da porosidade da membrana [4].

Nestes processos, não ocorre mudança de fase e não é utilizada nenhuma fonte de calor, dessa forma as características sensoriais e nutricionais dos produtos são mantidas [5]. Entretanto, os fenômenos restritivos que promovem a queda do fluxo de permeado podem inviabilizar o uso prático destas técnicas, dentre os quais os fenômenos de polarização por concentração e o *fouling* [6].

O aumento da concentração do soluto, retido na superfície da membrana, permite a formação de uma camada-limite de concentração na região próxima à superfície até o seio da solução, gerando um fluxo difusivo contrário ao sentido do fluxo de permeado, denominado polarização por concentração; enquanto o fenômeno

denominado *fouling* ocorre pelas diversas interações físicas dos solutos com a membrana, tais como a obstrução mecânica do poro, adsorção de solutos em sítios da membrana e a formação de torta filtrante. [7, 8].

A compreensão desses fenômenos e a análise de como estão associados às condições operacionais permitem a viabilidade econômica do processo, uma vez que o fluxo de permeado é um parâmetro crítico. Nesse contexto, este trabalho tem por finalidade avaliar o processamento do suco de laranja *in natura* por microfiltração tangencial, averiguando os efeitos resistivos ao fluxo de permeado e os parâmetros de qualidade do suco processado.

Materiais e métodos

Suco de laranja

O suco de laranja *in natura* foi fornecido pela empresa Fruttive Indústria e Comércio de Sucos de Frutas Ltda (Curitiba - PR), em embalagens de 5 L. Este suco bruto foi filtrado através de uma peneira de aço inoxidável, resultando no suco pré-filtrado, o qual foi então utilizado na alimentação da unidade de microfiltração.

Procedimento experimental

O suco de laranja pré-filtrado foi alimentado em uma unidade de microfiltração com membrana cerâmica de α -alumina, com diâmetro de poro de 0,44 μm , com área superficial de 0,06 m^2 , diâmetro externo de 2,0 cm e vazão de alimentação de 600 L/h.

O fluxo de permeado ao longo do processo foi determinado por gravimetria [9] pela Eq. 1:

$$J = \frac{m_p}{t \cdot A_p} \quad (1)$$

Onde J corresponde ao fluxo permeado ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), m_p é a massa de permeado (kg), t é o tempo de filtração (h) e A_p é a área de permeação da membrana (m^2).

Análise das amostras

O coeficiente de rejeição é uma medida da relação entre o soluto que permeia a membrana e o que é retido na sua superfície [10], calculado de acordo com a Eq. 2:

$$CR = \left(1 - \frac{NTU_{\text{permeado}}}{NTU_{\text{alimentação}}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Onde CR é o coeficiente de rejeição (%), NTU_{permeado} é a concentração de sólidos do permeado (NTU) e $NTU_{\text{alimentação}}$ é a concentração de sólidos de alimentação (NTU). As concentrações de sólidos suspensos (NTU_{permeado} e $NTU_{\text{alimentação}}$) foram realizadas por um turbidímetro (POLICONTROL, modelo AP 2000).

As análises de cor das amostras foram realizadas pela leitura em colorímetro (Hunterlab MiniScan XE Plus).

Análise de Resistências

O modelo das resistências em série avalia a contribuição total dos principais componentes resistivos ao fluxo de permeado (J_p), descrito em função da pressão transmembrana e da resistência total, conforme a Eq. 3:

$$J_p = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_T} \quad (3)$$

Onde Δp é a pressão transmembrana (bar), μ é a viscosidade do permeado (Pa. s) e R_T é a resistência total ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

A resistência total (R_t) é o somatório das resistências R_m e R_f , de acordo com a Eq. 4:

$$R_t = R_f + R_m \quad (4)$$

Sendo R_f a resistência à formação de *fouling* ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) e R_m é a resistência da membrana ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

O valor da resistência da membrana (R_m) é obtido através do valor de fluxo com água para a membrana limpa (J_w) e a viscosidade da água (μ_j), conforme a Eq. 5:

$$R_m = \frac{\Delta p}{J_w \cdot \mu_j} \quad (5)$$

Modelo matemático para bloqueio de poros

Os modelos de bloqueio de poros, proposto por Hermia [11] e adaptado por [12-13], são descritos através da Eq. 6.

$$\frac{dJ_p}{dt} = -k_n \cdot (J_p - J^*) \cdot J_p^{2-n} \quad (6)$$

Onde k_n é o coeficiente experimental de bloqueio de poros, J^* é o fluxo de permeado ideal para que não ocorra *fouling* ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) e n corresponde ao coeficiente experimental que determina o mecanismo de bloqueio dos poros. A Tabela 1 apresenta as equações algébricas considerando diferentes valores de n , segundo definições de Hermia [11]. O valor de J_0 é o fluxo no tempo zero e J_{lim} é o fluxo medido no último minuto de operação que se aproxima ao fluxo da região estacionária.

As equações listadas na Tabela 1 foram submetidas à regressão não-linear, mediante otimização de uma função objetivo descrita pela média da soma do quadrado dos erros (MSE – Eq. 7) empregando o método GRG não linear da função SOLVER do software Excel 2016, onde J_{exp} e J_{calc} representam os valores de fluxo de permeado experimentais e estimados pelos modelos matemáticos, respectivamente, e N o número de pontos experimentais coletados durante o ensaio cinético.

$$\sum_{i=1}^N \frac{(J_{exp} - J_{calc})^2}{N} \quad (7)$$

Tabela 1: Equações para os modelos matemáticos de bloqueios de poros.

Modelo de bloqueio de poros	Equação	n
Bloqueio completo de poros	$J(t) = J_{lim} + (J_0 - J_{lim}) \cdot \exp^{-k_{2,0} \cdot t}$	2,0
Bloqueio interno de poros	$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + k_{1,5} \cdot t$	1,5
Bloqueio parcial de poros	$k_1 t = \frac{1}{J_{lim} \left[\ln \left(\frac{J_0 - J_{lim}}{J_0} \right) \cdot \left(\frac{J}{J - J_{lim}} \right) \right]}$	1,0
Torta filtrante	$k_0 \cdot t = \frac{1}{J_{lim}^2} \cdot \left[\ln \frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J_{lim}}{J - J_{lim}} - J_{lim} \cdot \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$	0

Estudo cinético do processo de clarificação do suco de laranja

A cinética foi realizada avaliando o fluxo de permeado ao longo do tempo necessário para obter um fator de concentração de aproximadamente 2,2, em regime de batelada. Estabeleceu-se para o processo a pressão transmembrana de 0,2 bar por apresentar os maiores valores de fluxo de permeado, em temperatura ambiente, com aproximadamente 4,5 kg de suco de laranja.

No início de cada ensaio, o sistema foi operado com água e ajustado às condições operacionais do experimento para medição do fluxo de água pela membrana limpa, sendo então drenado. Em seguida, o suco de laranja *in natura* previamente homogeneizado e filtrado foi submetido ao processo de clarificação por microfiltração.

Resultados e discussão

Turbidez e cor

A análise de turbidez foi realizada para verificar a estabilidade do suco de laranja antes e após o processo de microfiltração, a fim de comparar os sólidos suspensos presentes nas amostras de suco de laranja bruto, pré-filtrado, concentrado e clarificado. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 2:

Tabela 2: Turbidez (NTU) das amostras do suco laranja bruto, pré-filtrado, concentrado e clarificado.

Suco Bruto	Suco Pré-Filtrado	Suco Concentrado	Suco Clarificado
3654	3629	7560	2

Observa-se que o suco concentrado apresentou maior valor em relação aos demais (7560 NTU), indicando maior concentração de sólidos suspensos, em contrapartida, a amostra clarificada obteve o menor índice (2 NTU), apontando a remoção de sólidos presentes no suco de laranja.

O valor do coeficiente de rejeição (CR) para a amostra de suco clarificada apresentou o valor de 99,94%, indicando a remoção dos sólidos suspensos presentes inicialmente no suco pré-filtrado.

Na Tabela 3 pode-se visualizar os valores de cor obtidos para as amostras no início do processo (suco de laranja bruto e pré-filtrado) e obtidas ao final do processo de microfiltração (concentrado e clarificado).

Tabela 3: Valores dos parâmetros de luminosidade, eixos de cromaticidade, croma, ângulo de tonalidade e variação total de cor.

Amostra	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE°
Suco bruto	72,05	3,34	81,65	81,72	87,7	Padrão
Pré-filtrado	74,18	-0,61	72,27	72,27	89,5	10,40
Concentrado	68,34	4,02	83,49	83,58	87,2	4,19
Clarificado	78,10	-2,44	7,98	8,35	73,0	74,14

A amostra clarificada apresentou um permeado límpido, transparente, com coloração amarelada, e a porção concentrada, revelou-se um pouco opaca, quando comparada com a da alimentação. A amostra clarificada apresentou luminosidade mais intensa em relação ao demais, com valor de L* de 78,10 (escala de L* varia de 0 a 100, do preto ao branco) e cor levemente amarelada, com b* de 7,98 (o índice b* mostra valores positivos para cores amareladas e valores negativos para o azul). O suco concentrado tem menor luminosidade que o permeado (68,34), e cor amarela mais intensa que os demais.

Os valores de a* das amostras variaram (entre -2,44 a 4,02) o que indica que estes apresentaram pouco destaque nas tonalidades verdes ou vermelhas (a* indica valores negativos para cor verde, e valores positivos para cor vermelha). Desta forma, a amostra de suco clarificado apresentou uma tênue coloração verde (-2,44), enquanto o suco concentrado apresentou coloração mais avermelhada (4,02). Quanto ao atributo cor representado pelo parâmetro croma (C*), o suco bruto mostrou a maior intensidade de cor, enquanto o suco clarificado apresentou valores de croma mais baixos. Em relação ao ângulo H°, os valores obtidos de todas as amostras correspondem a cores laranja, sendo o suco clarificado o que apresentou menor intensidade.

As diferenças de cor (ΔE) foram definidas pela comparação numérica entre as amostras de suco pré-filtrado, concentrado e clarificado em relação ao padrão (suco bruto). Assim, é possível notar que a maior diferença ocorreu para a amostra clarificada quando comparada à amostra do suco bruto ($\Delta E = 74,14$). A amostra de suco pré-filtrado ($\Delta E = 10,40$) apresentou variação maior de cor que o suco concentrado ($\Delta E = 4,19$) em relação ao padrão, indicando que a amostra de suco concentrado reteve a maior parte dos pigmentos responsáveis pela coloração do suco mesmo após o processo de filtração.

Cinética do processo de microfiltração tangencial

A Fig. 1 apresenta o aumento do fator de concentração (FC) em relação ao fluxo de permeado. Observa-se que a redução da massa de alimentação ao longo do processo, em torno de 56% do valor inicial, pouco interfere no fluxo de permeado.

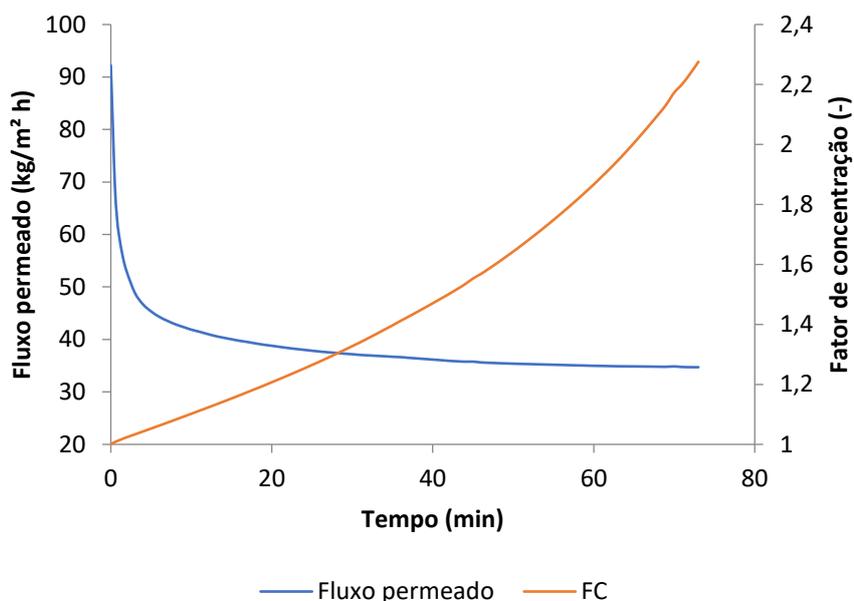


Figura 1: Perfil do fluxo de permeado e fator de concentração ao longo do processo de microfiltração do suco de laranja, em temperatura ambiente e pressão 0,2 bar.

A princípio, nota-se uma acentuada queda no fluxo de permeado, seguida por um declínio gradual e posterior estabilização. No decorrer do processo, ocorre redução da massa de alimentação devido à remoção da corrente de permeado, portanto, o fator de concentração aumentou ao longo do tempo. Durante o período de avaliação do ensaio cinético, o fator de concentração máximo obtido foi de aproximadamente 2,2, correspondendo à remoção de aproximadamente 56% da massa inicial de alimentação, ou seja, da massa inicial de 4,5 kg de suco de laranja bruto, permaneceu ao final do processo aproximadamente 2,45 kg de suco. Esta massa residual poderia ser ainda processada, entretanto a mesma continha toda a carga de sólidos suspensos retida no sistema, ou seja, maior concentração de sólidos por volume de suco ao longo do tempo, maior o efeito de fouling ao longo do tempo (visto na Fig. 1). Desta forma, quanto maior o fator de concentração, maior os efeitos de fouling, o que ocasiona a queda do fluxo de permeado contínua ao longo do tempo, mesmo após a estabilização da camada de polarização nos instantes iniciais, após 10 minutos de processo.

Observa-se que após 10 minutos de operação, há uma estabilidade nos valores da resistência dinâmica e, conseqüentemente, da resistência total, indicando equilíbrio entre o gradiente de concentração e o efeito de pressão transmembrana. Isso ocorre devido ao escoamento tangencial que provoca renovação da superfície, desestabilizando a camada de polarização e lixiviando a superfície da membrana. Portanto, a manutenção dos fluxos de permeado ao longo do tempo de operação indica que a unidade de clarificação para suco de laranja pode ser operacionalizada em regime de batelada.

Durante a operação, o efeito crescente das resistências foi observado com a queda do fluxo de permeado ao longo do tempo. Isso acontece porque há um aumento abrupto do valor da resistência total nos instantes iniciais, ocorrendo a estabilização da camada de polarização, resultando no decaimento do fluxo nos instantes iniciais. Após a estabilização da camada de polarização, o valor de fluxo atinge uma condição de fluxo pseudo-estacionário, reduzindo lentamente ao longo do tempo devido à evolução do *fouling*, provocando um crescimento gradual da resistência com o tempo. A partir das análises realizadas, foram estimadas as resistências da membrana e do *fouling* de $4,59 \cdot 10^{-4}$ e $5,79 \cdot 10^{-4}$ bar $m^3 h^2 kg^{-2}$, respectivamente, considerando uma viscosidade do suco de laranja de 5,24 cP. Em termos percentuais, a resistência devido ao *fouling* é expressiva, observando-se decaimento do fluxo de até 37,6%.

Mediante ajuste dos modelos frente aos dados cinéticos, expressos na tabela 4, foi realizada a análise dos modelos de bloqueio de poros.

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de bloqueio de poros.

Parâmetros	Bloqueio Completo de Poros	Bloqueio Interno de Poros	Bloqueio Parcial de Poros	Torta Filtrante
n	2,0	1,5	1,0	0
k_n	40,35	0,095	0,571	0,0029
MSE	2,65	13,2	2	2,02

O modelo de bloqueio parcial ($n = 1,0$) apresentou o melhor ajuste aos dados em relação aos demais, com valores de k_n igual a 0,571 e média da soma dos quadrados dos erros (MSE) igual a 2. Desta forma, observa-se que os fenômenos físicos de *fouling* mais predominantes durante a microfiltração do suco de laranja bruto são os efeitos de selamento superficial dos poros e da obstrução interna dos poros (entupimento). O resultado observado é condizente com o observado durante o processamento, haja vista que o suco de laranja bruto contém partículas suspensas (gomos da fruta) que tendem a se acumular na superfície decorrentes da ação da pressão transmembrana aplicada, enquanto moléculas menores dissolvidas (tais como pectina e pigmentos naturais da laranja) tende a inicialmente penetrar na membrana e se acumular no interior dos poros, por efeitos de aglutinação (caso de polissacarídeos como a pectina) e adsorção (retenção de pigmentos nas paredes internas dos poros da membrana de α -alumina). Entretanto, esses efeitos não ocorrem de forma completa, permitindo um fluxo de permeado estável.

A Fig. 2 apresenta os perfis simulados pelos modelos de bloqueio de poros e os dados cinéticos experimentais, enquanto a Fig. 3 apresenta a avaliação da dispersão dos dados simulados em comparação aos dados experimentais. Tanto pelas Fig. 2 quanto a Fig. 3 pode-se observar que os modelos de bloqueio parcial, torta filtrante e bloqueio superficial foram os que mais se aproximaram dos valores do fluxo de permeado experimental, apesar dos desvios observados na região inicial, devido à limitação dos modelos de bloqueios de poros. Estes modelos não possuem capacidade preditiva para os efeitos dinâmicos da formação da camada de polarização, portanto os maiores desvios observados são especificamente no período inicial do processo. O modelo de bloqueio interno não apresenta o mesmo comportamento que os demais e desta forma não pode descrever o processo de microfiltração para o suco de laranja.

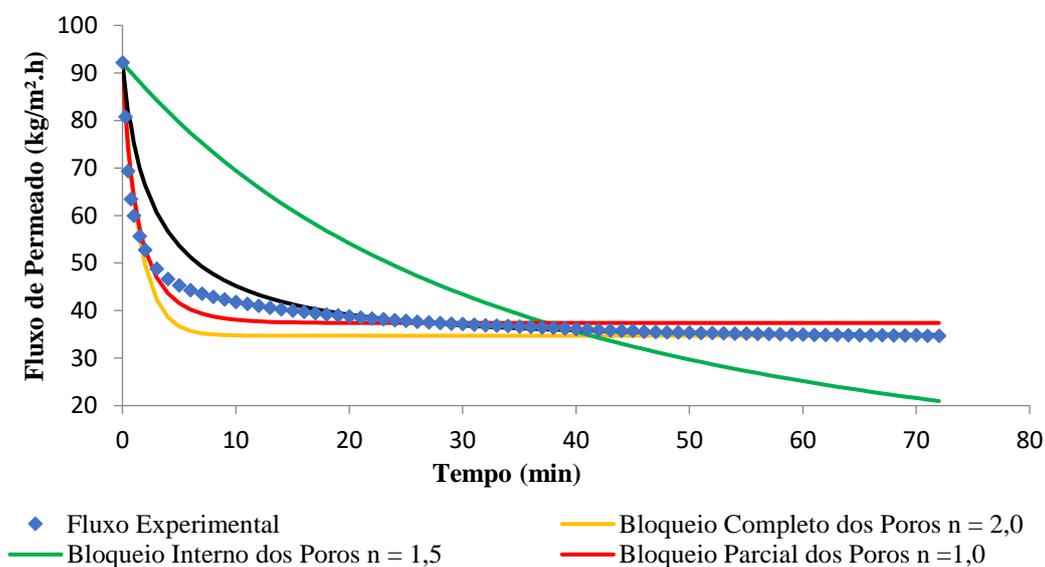


Figura 2: Ajuste dos modelos de bloqueio de poros para a microfiltração de suco de laranja.

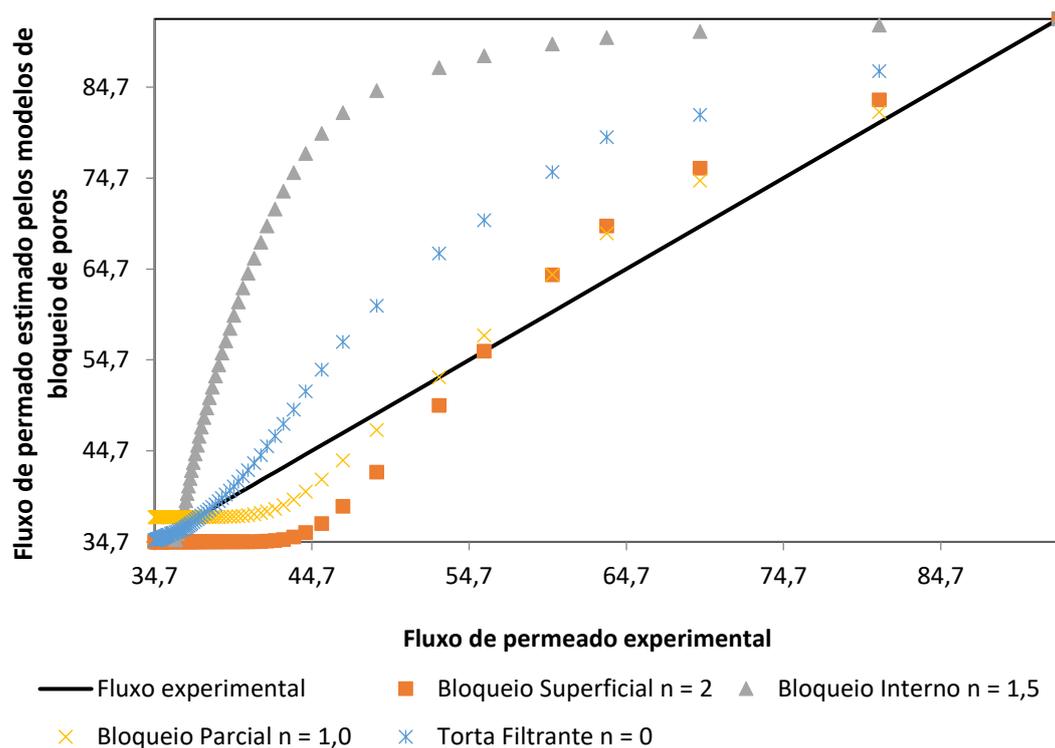


Figura 3: Dispersão dos valores estimados de fluxo de permeados pelos modelos de bloqueio de poros em comparação aos dados de fluxo de permeado experimentais.

Conclusão

No processo de microfiltração tangencial do suco de laranja, o fluxo de permeado manteve-se estável durante a operação em regime de batelada, com redução de 56% da massa inicial de alimentação, sem necessidade de correção ao longo do sistema, aproximando o método de clarificação a um regime estacionário.

Pela análise das resistências ao fluxo, foi possível observar que a membrana apresentou resistência total entre 4,59 a 10,99 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ e resistência dinâmica entre 0 a 6,40 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

O modelo de bloqueio parcial de poros ($n = 1,0$) foi o que melhor descreveu os valores de fluxo de permeado experimentais, seguido pela torta filtrante ($n = 0,0$) e bloqueio superficial ($n = 2,0$), respectivamente. A falta de ajuste encontrada para o modelo de bloqueio interno indica que as partículas presentes no suco possuem tamanho médio menor que a abertura do poro.

Dessa maneira, observou-se a viabilidade da concentração do suco de laranja bruto por meio de microfiltração tangencial, com coeficiente de rejeição de 99,94%, resultando em um suco clarificado estável, transparente e levemente amarelado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a bolsa de estudos fornecida pela CAPES, pelo apoio recebido do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná e ao suco de laranja fornecido pela Fruttive Indústria e Comércio de Sucos de Frutas Ltda.

Referências bibliográficas

- [1] M. F. Neves; V. G. Trombim; P. Milan; et al. O retrato da citricultura brasileira, Markestrat – Centro de Pesquisas e Projetos em Marketing e Estratégia, FEA/USP – Ribeirão Preto – São Paulo, 2009.
- [2] CitrusBR. Laranja e Suco, Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos, 2018. Disponível em: <http://www.citrusbr.com/laranjaesuco/?ins=19>. Acesso em fevereiro de 2018.
- [3] G.D. Arend, W.T. Adorno, K. Rezzadori, V.C. Chaves, F.H. Reginatto, J.C.C. Petrus. Avaliação dos processos de separação por membranas para a concentração de antocianinas do suco de morango. *Revista CSBEA*. 2016, v.2, p. 1-10.
- [4] L. S. Sousa, T. S. Carmo, T. M. A. Pinheiro, L. N. Falleiros, V. L. Cardoso, M. H. M. Reis. Aplicação do processo de separação por membrana para produção de chá verde clarificado e concentrado. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos, 2015.
- [5] L. C. Carneiro, F. S. Gomes, A. A. L. Furtado, L. M. C. Cabral. Esterilização de Suco de Abacaxi por Microfiltração. *Embrapa*, 2000, v.39, p. 1-6.
- [6] A. C. Habert; C. P. Borges; R. Nobrega. Processo de Separação por Membranas, 1^o edição, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.
- [7] S. Bhattacharya; S. T. Hwang. Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 1997, v. 132, p. 73-90.
- [8] J. P. F. De Bruijn, A. Venegas, J. A. Martínez, R. Bórquez. Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice, *LWT – Food Science and Technology*, 2003, v. 36, p. 397 - 406.
- [9] F. Y. Ushikubo. Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.), Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [10] J. R. Karp. Desenvolvimento e caracterização de membranas densas assimétricas derivadas das proteínas do casulo do bicho-da-seda aplicáveis à pervaporação, Universidade Federal do Paraná, 2017.
- [11] J. Hérmia, “Constant pressure blocking filtration laws, Applications to power-law non-Newtonian fluids,” *Trans. Ichem. E.*, 1982, vol. 60, pp. 183-187.
- [12] R. W. Field, D. Wu, J. A. Howell, and B. B. Gupta, “Critical flux concept for microfiltration fouling,” *J. Membrane Sci.*, April, 1995, vol. 100, pp. 259-272.
- [13] S. T. D. Barros, C. M. G. Andrade, E. S. Mendes, and L. Peres, “Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration,” *J. Membrane Sci.*, April, 2003, vol. 215, pp. 213-224.