

Estudo do processamento por microfiltração de soluções aquosas de pectina em membranas cerâmicas

Vítor Renan da Silva^{1*} e Agnes de Paula Scheer²

¹Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Rua XV de Novembro, 1299, 80060-000, Curitiba, Paraná, Brasil. ²Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: vrenan@ufpr.br

RESUMO. Neste trabalho foram avaliados os efeitos da pressão, a eficiência de separação e os efeitos resistivos na microfiltração de soluções aquosas de pectina. O valor do fluxo de permeado estabilizado foi determinado para soluções com concentrações de 1,0 e 2,0 g L⁻¹ submetidas a pressões de 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 bar. Um delineamento fatorial completo com dois níveis foi realizado para se avaliar os efeitos da pressão, temperatura e concentração nas resistências do processo. Os ensaios foram conduzidos em um sistema de microfiltração tangencial com membranas multitubulares com tamanho nominal de poro de 0,44 µm e vazão de alimentação de 1,0 m³ h⁻¹. Determinaram-se os coeficientes de retenção de pectina e as resistências seguindo o modelo das resistências em série. Os maiores fluxos de permeados para soluções com 1,0 e 2,0 g L⁻¹ foram observados, respectivamente, à pressão de 1,2 e 0,8 bar, enquanto os menores fluxos foram observados a 1,6 bar. O fluxo de permeado e a resistência por polarização elevam-se com o aumento da temperatura e da concentração, respectivamente. O coeficiente de retenção mínimo observado foi de 93,4 % e a resistência mais significativa foi a do fouling. A maior resistência foi de 4,13 x 10⁹ m² kg⁻¹ para temperatura de 30°C e concentração de 2,0 g L⁻¹.

Palavras-chave: microfiltração tangencial, pectina, fouling, modelo das resistências em série.

ABSTRACT. Study of aqueous pectin solutions microfiltration process by ceramic membrane. In this work, pressure effects, separation efficiency and resistive effects of microfiltration of pectin solution were investigated. Stabilized permeate flux values were obtained for solutions concentrations of 1.0 and 2.0 g L⁻¹ under different pressure conditions of 0.4, 0.8, 1.2 and 1.6 bar. A full factorial design with two levels was applied to evaluate the effects of the pressure, temperature and concentration in the process resistances. The experiments were performed in a crossflow microfiltration system with multitubular membrane with nominal pore size of 0.44 µm and feed flow of 1.0 m³ h⁻¹. Pectin retention coefficients and process resistances were obtained following the resistances in series model. It was observed that the highest values of permeate flux for concentration solution of 1.0 and 2.0 g L⁻¹ were at pressure of 1.2 and 0.8 bar, respectively, however, the lowest obtained permeate flux were at 1.6 bar. The permeate flux and the polarization resistance increased, respectively, with increasing temperature and concentration. The results showed that the lowest value of the retention coefficient was 93.4% and the most significant resistance was due to fouling. The highest value of resistance was 4.13 x 10⁹ m² kg⁻¹ at temperature of 30°C and concentration of 2.0 g L⁻¹.

Keywords: crossflow microfiltration, pectin, fouling, resistances in series model.

Introdução

Os processos de separação por membranas estão sendo muito utilizados nas indústrias alimentícias substituindo processos tradicionais de concentração, separação e clarificação. Apresentam diversas vantagens que potencializam o seu uso, tais como o baixo consumo de energia, processamento de materiais termossensíveis e a facilidade de escalonamento e operação. A microfiltração representa o processo com abertura de poros entre 0,1 a 10 µm e é aplicada na retenção de sólidos suspensos e macromoléculas presentes na solução,

sendo recomendada para a clarificação de sucos e cervejas (HABERT et al., 2006).

Atualmente, a microfiltração vem sendo utilizada em processos de fracionamento e recuperação de macromoléculas de alta massa molar, como a pectina. Esta, pela sua característica geleificante, representa um insumo muito importante para as indústrias de geléias, doces e compotas (HANTZIANTONIOU; HOWELL, 2002).

A pectina é um polissacarídeo constituído de uma cadeia principal linear de unidades monoméricas de ácido galacturônico conectadas por

ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4), com regiões esterificadas por grupamentos metílicos. A quantidade dessas regiões caracteriza o grau de metoxilação da pectina. Ramificações são observadas ao longo da cadeia, constituídas essencialmente de açúcares neutros. A estrutura da cadeia lateral e o grau de esterificação caracterizam a capacidade de geleificação, de solubilização e de agregação da pectina em soluções (BRANDÃO; ANDRADE, 1999).

No processo de obtenção de pectina comercial, a etapa mais onerosa do processo é a purificação, onde se utiliza grandes volumes de etanol para se precipitar a pectina da solução extratora. Posteriormente a solução etanólica é evaporada a vácuo, representando risco de degradação da pectina pela ação da temperatura (YAPO et al., 2007).

Conforme Moresi e Sebastiani (2008), a implementação de uma etapa de microfiltração, anterior à fase de adição do etanol, promove a concentração da pectina da solução extratora, reduzindo o volume necessário de etanol para a precipitação e, por consequência, o consumo de energia necessário para a sua evaporação.

Cho et al. (2003) incorporaram um sistema de microfiltração tangencial com membrana de celulose de 0,2 μm na etapa de purificação do processo. Com o sistema de microfiltração, a redução do volume de etanol necessário para a precipitação da pectina foi de até 75% do montante necessário sem a microfiltração. Entretanto, os fenômenos restritivos que promovem a queda do fluxo de permeado podem inviabilizar o seu uso. Riedl et al. (1998) afirmaram que a pectina representa um dos principais agentes promotores da queda do fluxo de permeado em processos de clarificação de sucos. Dos efeitos resistivos comuns aos processos de microfiltração, destaca-se o *fouling*, que relaciona os efeitos de interação da membrana com o soluto e a camada de polarização, composta pela camada limite de concentração adjacente à superfície e a torta filtrante superficial.

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. A alta concentração nas regiões próximas à superfície da membrana permite também a deposição de solutos na superfície ou a precipitação em gel, que caracteriza a torta filtrante (BHATTACHARYA; HWANG, 1997).

O *fouling* ocorre pelos fenômenos de interação do soluto com a membrana, destacando-se a obstrução mecânica do poro e adsorção na superfície da

membrana. Estes fenômenos são de caráter irreversível, pois a recuperação do fluxo depende de procedimento específico de limpeza (DE BRUIJN et al., 2003).

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. Portanto, a microfiltração pode ser aplicada como melhoria tecnológica a processos convencionais, tais como os utilizados na etapa de purificação da pectina. Nesse contexto, este trabalho tem por finalidade avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais nos valores de fluxo de permeado, no coeficiente de retenção de pectina e na composição das resistências presentes no processamento de soluções aquosas de pectina.

Material e métodos

As soluções de pectina foram elaboradas a partir da solubilização de uma amostra comercial de pectina de alta metoxilação em água deionizada. Os experimentos foram desenvolvidos em uma unidade piloto de microfiltração disponível no Laboratório de Emulsões – Emultec da Universidade Federal do Paraná. O esquema da unidade é apresentado na Figura 1.

Membranas multitubulares de α -alumina com tamanho nominal de poro de 0,44 μm e área superficial de 0,06 m^2 foram utilizadas em fases distintas do trabalho.

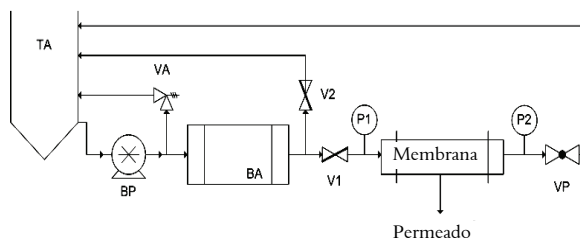


Figura 1. Esquema da unidade piloto de microfiltração (P1, P2 – manômetros, TA – tanque reservatório, V1, V2 – válvulas manuais, BP – bomba de alimentação, VP – válvula agulha, VA – válvula de alívio, BA – sistema de aquecimento).

O sistema foi construído em aço inox AISI 304, sendo composto por um tanque reservatório (TA) com capacidade de 20 L, associado a uma bomba de deslocamento positivo do tipo engrenagem (BP), uma válvula de alívio de pressão (VA) e de um inversor de frequência adaptado ao motor da bomba para ajuste da vazão de alimentação. Um sistema de aquecimento é feito por uma serpentina imersa em um banho de aquecimento (BA) e o ajuste da pressão é feito na saída da membrana por uma válvula agulha (VP) com o monitoramento da pressão pelos manômetros da entrada (P1) e saída da

membrana (P2). A coleta do permeado é feita por uma válvula coletora localizada ao centro do vaso que acomoda o tipo de membrana utilizada neste trabalho.

Procedimento experimental

Todos os experimentos foram conduzidos em bateladas de 6,0 L em sistema de reciclo total e vazão de alimentação de 1,0 m³ h⁻¹ em um período de operação de 1h. Um procedimento de limpeza da membrana foi realizado ao fim de cada ensaio consistindo de cinco lavagens com NaOH 1,0% a 70°C por 5 min. em banho ultrassônico; seguidas de cinco lavagens com ácido cítrico a 0,8 e 70°C em ultrassom e enxágues com água deionizada.

Para a determinação do efeito da pressão no fluxo de permeado foram utilizadas soluções com concentrações de 1,0 e 2,0 g L⁻¹ de pectina e submetidas ao processamento com os valores de pressão de 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 bar.

A avaliação dos efeitos resistivos foi efetuada mediante estudo proposto por um delineamento fatorial completo com dois níveis e um ponto central (PC), tendo como variáveis: pressão, temperatura de alimentação e concentração de pectina da alimentação. A Tabela 1 apresenta a distribuição proposta pelo delineamento e seus respectivos valores.

Tabela 1. Delineamento experimental proposto para o estudo das resistências.

Ensaio	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Concentração (g L ⁻¹)
1	0,4	30	1,0
2	1,2	30	1,0
3	0,4	50	1,0
4	1,2	50	1,0
5	0,4	30	2,0
6	1,2	30	2,0
7	0,4	50	2,0
8	1,2	50	2,0
9 (PC)	0,8	40	1,5

A determinação da concentração de pectina foi efetuada conforme Sulaiman et al. (2001) por espectrofotometria em comprimento de onda de 300 nm. Os valores de coeficiente de retenção (CR) para os dados obtidos no delineamento proposto foram determinados conforme a relação expressa na equação (1) (MOUROUZIDIS-MOUROUZIS; KARABELAS, 2006).

$$CR(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_B}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

em que:

C_p - concentração de pectina na corrente de permeado;

C_B - concentração de pectina na solução alimentada.

A avaliação da viscosidade das correntes de permeado, na faixa de temperatura trabalhada, foi obtida a partir de determinação experimental em viscosímetro capilar.

Modelo das resistências em série

Segundo Ushikubo et al. (2007) o fluxo de permeado pode ser descrito conforme a equação (2):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_T} \quad (2)$$

em que:

ΔP- pressão aplicada;

μ - viscosidade da corrente de permeado;

R_T - resistência total do processo.

A resistência total pode ser decomposta conforme a equação (3):

$$R_T = R_M + R_p + R_F \quad (3)$$

em que:

R_M - representa a resistência intrínseca da membrana;

R_F - resistência devido aos efeitos de *fouling*;

R_p - resistência devido à polarização.

A resistência intrínseca da membrana (R_M) pode ser calculada pela equação (1) com os valores de fluxo obtidos com água deionizada (J_w) e viscosidade da água (μ_w) com a membrana limpa, como expressa na equação (4):

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot J_w} \quad (4)$$

A resistência devido ao *fouling* (R_F) foi determinada a partir da equação (5) com água deionizada após a operação com pectina e do enxague do sistema, quando se eliminou qualquer resíduo de pectina da superfície e do sistema.

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot J_w'} - R_M \quad (5)$$

em que:

J_{w'} - valor de fluxo de permeado com água para a membrana obstruída.

A resistência pela polarização, composta pelo

efeito da polarização por concentração e pela torta filtrante, foi obtida pela equação (3).

Resultados e discussão

Na Figura 2 são apresentados os valores de fluxo de permeado estabilizado para as distintas pressões trabalhadas, nas concentrações de 1,0 e 2,0 g L⁻¹.

A pectina apresenta comportamento de torta compressível e o aumento da pressão tende a elevar o fluxo até um ponto limite. A partir deste ponto, a compactação da torta superficial aumenta significativamente a resistência à permeação, reduzindo o fluxo. Conforme Sulaiman et al. (2001), a estrutura linear e ramificada da molécula de pectina permite acomodação maior entre as moléculas, o que favorece compactação pela ação da compressão.

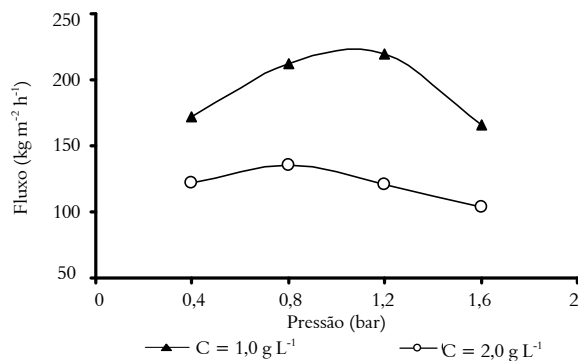


Figura 2. Efeito da pressão no fluxo de permeado.

O valor máximo observado para a concentração de 1,0 g L⁻¹ foi à pressão de 1,2 bar com valor médio de 219,78 kg m⁻² h⁻¹. Com o aumento da concentração de pectina inicial, o valor de fluxo torna-se menor e a condição de maior fluxo é obtida a valores de pressão inferiores. Para a solução a 2,0 g L⁻¹, o valor máximo de fluxo médio observado foi de 135,22 kg m⁻² h⁻¹ à pressão de 0,8 bar. O valor de pressão mais elevado, neste caso de 1,6 bar, resultou nos menores valores de fluxo para as concentrações trabalhadas.

A Tabela 2 apresenta os valores de coeficiente de retenção de pectina e os de fluxo de permeado estabilizado médio para os ensaios desenvolvidos seguindo o delineamento proposto.

A partir da Tabela 2, pode-se observar que os valores de coeficiente de retenção de pectina para a membrana com tamanho nominal de poro de 0,44 μm estão entre 97,6 e 93,4%, sugerindo alta retenção com essa membrana específica. Como a amostra de pectina utilizada foi comercial, uma fração da sua

composição pode ser constituída de cadeias segmentadas e açúcares neutros presentes, que podem permear a membrana. Os ensaios com menores valores de coeficiente de retenção foram efetuados à temperatura de 50°C e com concentração de 2,0 g L⁻¹, sugerindo que o aumento da temperatura reduz os efeitos de interação entre as partículas presentes e as adsorvidas, favorecendo a passagem de partículas pela membrana. Concentrações maiores sugerem maior quantidade de partículas com a possibilidade de permeação, favorecidas pela ação da temperatura.

Tabela 2. Valores de coeficiente de retenção e fluxo estabilizado.

Ensaio	Coeficiente de Retenção (%)	Fluxo estabilizado (kg m ⁻² h ⁻¹)
1	97,6 ± 0,2	143,64 ± 10,06
2	97,9 ± 0,5	173,30 ± 6,15
3	95,0 ± 1,2	199,87 ± 8,15
4	95,3 ± 0,8	238,69 ± 6,48
5	97,7 ± 0,8	112,30 ± 4,51
6	97,9 ± 0,3	122,95 ± 5,77
7	93,8 ± 0,9	154,86 ± 3,26
8	93,4 ± 0,7	175,33 ± 10,55
9 (PC)	97,8 ± 0,6	164,85 ± 13,70

Os valores de fluxo estabilizado são fortemente dependentes da pressão, conforme discutido anteriormente, pois a pressão é a força motriz que promove a separação, assim como interfere diretamente nas resistências. Quanto maior a concentração, menor o fluxo resultante, similar ao observado em outros trabalhos, como o de Rai et al. (2007) que obtiveram valores de fluxo estabilizado entre 18,0 e 25,0 L m⁻² h⁻¹ para soluções com 1,0 g L⁻¹ de pectina e valores entre 7,0 e 10,0 L m⁻² h⁻¹ para soluções com concentração de 5 g L⁻¹.

O aumento da temperatura promoveu grande incremento no fluxo de permeado. A variação de 20°C observada entre os ensaios 1 e 3 (ambos à concentração de 1,0 g L⁻¹ e pressão de 0,4 bar) promoveu elevação do fluxo estabilizado de 39% e para os ensaios 5 e 7 (ambos à concentração de 2,0 g L⁻¹ e pressão de 0,4 bar) de 37%. Jiratananom e Chanachai (1996) processaram suco de maracujá, com teor médio de pectina de 1,6 g L⁻¹, em temperaturas de 30 e 40°C e observaram aumento médio do fluxo de 30% com aumento de 10°C. O aumento do fluxo resultante é possivelmente causado pela redução da viscosidade da solução, o que favorece o aumento da permeação na membrana.

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios das resistências totais e a contribuição de cada componente resistiva avaliada em cada ensaio.

Tabela 3. Contribuição das resistências.

Ensaio	R _M (%)	R _F (%)	R _P (%)	Resistência Total (m ² kg ⁻¹) 10 ⁻⁹
1	35	61	3	1,08
2	21	62	17	2,93
3	33	42	25	1,18
4	20	51	29	2,96
5	24	49	26	1,51
6	13	51	36	4,13
7	26	33	41	1,52
8	14	42	44	4,03
9 (PC)	16	46	37	2,86

Os valores de resistência mais elevados são observados nos ensaios com concentração de 2,0 g L⁻¹, e o valor máximo de 4,13 x 10⁹ m² kg⁻¹ foi obtido à pressão de 1,2 bar.

A variação observada na resistência intrínseca da membrana está associada à condição inicial da membrana. A mesma membrana foi utilizada para todos os ensaios descritos no delineamento e submetida ao processo de limpeza. Neste caso, de ensaio para ensaio, a membrana não apresentava as mesmas condições. Os valores de resistência intrínseca da membrana variaram entre 3,03 a 6,21 x 10⁸ m² kg⁻¹.

Como se observa na Tabela 3, a resistência mais significativa foi devido ao *fouling*. A contribuição do *fouling* variou entre 33 a 62% da resistência total e a da polarização compreendeu valores entre 3 a 44%. Como a membrana apresenta poros com tamanho nominal de 0,44 μm, o que é um poro aberto comparado a outros processos com membranas, permite que as moléculas de pectina se depositem na superfície e no interior dos poros, reduzindo a permeação.

O aumento da pressão favorece a elevação das resistências do *fouling* e da polarização, pois maior é a tensão exercida sobre a partícula, com isso tende a forçar a passagem pelo poro, obstruindo mais os poros da membrana e elevando o *fouling*. Além do mais, exerce efeito de compactação nas moléculas de pectina depositadas na superfície, elevando o valor da resistência por polarização.

O aumento da concentração promove grande aumento da resistência por polarização, sendo maior nos ensaios com pressão a 1,2 bar. Conforme se pode observar na Tabela 3, o valor médio encontrado para resistência por polarização no ensaio 4, à pressão de 1,2 bar, temperatura de 50°C e concentração e 1,0 g L⁻¹, foi de 8,60 x 10⁸ m² kg⁻¹ enquanto que, no ensaio 8, nas mesmas condições de pressão e temperatura, na concentração de 2,0 g L⁻¹, o valor médio foi de 1,76 x 10⁹ m² kg⁻¹. Com maior quantidade de pectina no sistema, maior a massa que tende a se acumular na superfície, favorecendo o incremento da torta filtrante, neste

caso intensificado pelo efeito da compactação exercida pela pressão de 1,2 bar.

Conclusão

O processo de microfiltração tangencial no equipamento desenvolvido e nas condições operacionais adotadas resultou em coeficientes de retenção maiores que 93,4%.

Os maiores valores de fluxo de permeado obtidos para soluções com 1,0 e 2,0 g L⁻¹ foram, respectivamente, nas pressões de 1,2 e 0,8 bar. O valor de fluxo com a pressão de 1,6 bar apresentou os menores valores de fluxo de permeado.

O aumento da temperatura favoreceu o fluxo de permeado. O maior valor de resistência observado foi para o ensaio com concentração de 2,0 g L⁻¹, temperatura de 30°C e pressão de 1,2 bar com valor de 4,13 x 10⁹ m² kg⁻¹.

A resistência mais significativa foi atribuída ao *fouling*. O aumento da concentração favoreceu ao incremento da resistência total, em especial a resistência por polarização.

Nomenclatura

CR - Coeficiente de retenção;

C_P - Concentração de pectina do permeado;

C_B - Concentração e pectina da alimentação;

J - fluxo de permeado da solução;

ΔP - pressão aplicada;

μ - viscosidade do permeado;

R_T - resistência total;

R_M - resistência intrínseca da membrana;

R_P - resistência pelos efeitos de polarização;

R_F - resistência pelo *fouling*;

J_w - fluxo de permeado de água com a membrana limpa;

J_w' - fluxo de permeado de água com a membrana obstruída;

Referências

- BHATTACHARYA, S.; HWANG, S. T. Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 132, n. 1, p. 73-90, 1997.
- BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência dos fatores estruturais no processo de geleificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 38-44, 1999.
- CHO, C. W.; LEE, D. Y.; KIM, C. W. Concentration and purification of soluble pectin from mandarin peels using crossflow microfiltration. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 1, p. 21-26, 2003.
- DE BRUIJN, J. P. F.; VENEGAS, A.; MARTÍNEZ, J. A.; BÓRQUEZ, R. Ultrafiltration performance of Carbosep

- membranes for the clarification of apple juice, LWT. **Food Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 397-406, 2003.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de separação por membranas**. 1. ed. Rio Janeiro: E-papers, 2006.
- HANTZIANTONIOU, D.; HOWELL, J. A. Influence of the properties and characteristics of sugar-beet pulp extract on its fouling and rejection behaviour during membrane filtration. **Desalination**, v. 148, n. 1-3, p. 67-72, 2002.
- JIRARATANANOM, R.; CHANACHAI, A. A study of *fouling* in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of Membrane Science**, v. 111, n. 1, p. 39-48, 1996.
- MORESI, M.; SEBASTIANI, I. Pectin recovery from model solutions using a laboratory-scale ceramic tubular UF membrane module. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 2, p. 349-359, 2008.
- MOUROUZIDIS-MOUROUZIS, S. A.; KARABELAS, A. J. Whey protein *fouling* of microfiltration ceramic membranes: Pressure effects. **Journal of Membrane Science**, v. 282, n. 1-2, p. 124-132, 2006.
- RAI, P.; MAJUMDAR, G. C.; DASGUPTA, S.; DE, S. Modeling of permeate flux of synthetic fruit juice and mosambi juice (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) in stirred continuous ultrafiltration, LWT. **Food Science and Technology**, v. 40, n. 10, p. 1765-1773, 2007.
- RIEDL, K.; GIRARD, B.; LENCKI, R. W. Interactions responsible for fouling layer formation during Apple Juice Microfiltration, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, n. 7, p. 2458-2464, 1998.
- SULAIMAN, M. Z.; SULAIMAN, N. M.; SHAMEL, M. Ultrafiltration studies on solutions of pectin, glucose and their mixtures in a pilot scale crossflow membrane unit. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, n. 3, p. 557-563, 2001.
- USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of Umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice. **Journal of Membrane Science**, v. 288, n. 1-2, p. 61-66, 2007.
- YAPO, B. M.; WHATELET, B.; PAQUOT, M. Comparison of alcohol precipitation and membrane filtration effects on sugar beet pulp pectin chemical features and surface properties. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 2, p. 245-255, 2007.

Received on May 9, 2009

Accepted on September 17, 2009.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.