

Avaliação do *fouling* na microfiltração de cerveja – estudo das resistências

Tatiana Valesca Rodriguez Alicieo^{1*}, Elisabete Scolin Mendes², Nehemias Curvelo Pereira², Sueli Teresa Davantel de Barros² e João Adriano Alves³

¹Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade de Santana do Livramento, Rua Rivadávia Corrêa, 825, 97573-011, Santana do Livramento, Rio Grande do Sul, Brasil. ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. ³Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: tatianavra@hotmail.com

RESUMO. A microfiltração em fluxo cruzado é uma alternativa na clarificação e esterilização de cerveja, em relação ao processo tradicional, já que elimina a formação dos resíduos gerados no método convencional, reduz as perdas de cerveja e melhora a qualidade do produto. O desempenho do processo é limitado pelo *fouling* causado na membrana. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo de *fouling* na microfiltração de cerveja por meio da avaliação das resistências. Os experimentos foram feitos em batelada com cerveja bruta, em uma unidade piloto de ultrafiltração tangencial. As membranas utilizadas foram do tipo tubulares cerâmicas, com tamanhos nominais de poros de 0,2; 0,3; 0,4; 0,6 e 0,8 μm e as pressões de trabalho foram de 1,0 a 4,0 bar, na temperatura de $6 \pm 1^\circ\text{C}$. Utilizando o modelo de resistências em série foram determinados os valores da resistência intrínseca da membrana, das resistências devidas à polarização de concentração e à colmatagem.

Palavras-chave: cerveja, membrana, *fouling*, resistências.

ABSTRACT. Evaluation of fouling in beer microfiltration: a study of resistances.

Cross-flow microfiltration is an attractive alternative method for fluid clarification and sterilization in the brewing industries. The advantages are: elimination of filter aids, reduced beer losses and better product quality. The performance is still limited in flux terms due to membrane fouling. This work aimed to study the mechanism of fouling in beer microfiltration by means of calculating resistances. The experiments were conducted in batch with raw beer, in a cross flow ultrafiltration pilot unit. The membranes were tubular ceramics, with mean pore diameter of 0.2; 0.3; 0.4; 0.6 and 0.8 μm and the pressures work were from 1.0 to 4.0 bar, at a temperature of $6 \pm 1^\circ\text{C}$. From the model of resistances in series, the values obtained were of membrane intrinsic resistance, resistances due to polarization of concentration and colmatage.

Key words: beer, membranc, *fouling*, resistances.

Introdução

Cerveja

A cerveja é a bebida resultante da fermentação com leveduras selecionadas, do mosto procedente do malte de cevada, sozinho ou misturado com outros produtos amiláceos transformáveis em açúcares por digestão enzimática e cozimento, e aromatizado com flores de lúpulo, seus extratos e concentrados.

O processamento industrial de cerveja pode ser dividido em três fases: produção de mosto – envolve a moagem do malte, mosturação, filtração, fervura e clarificação; processo fermentativo – subdividido em fermentação e maturação; acabamento ou pós-tratamento da cerveja – envolve operações de filtração, carbonatação, modificação de aroma e sabor, padronização de cor, pasteurização e embalagem (Venturi Filho e Cereda, 2001).

Membranas

Membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes na fase, como ilustrado na Figura 1.

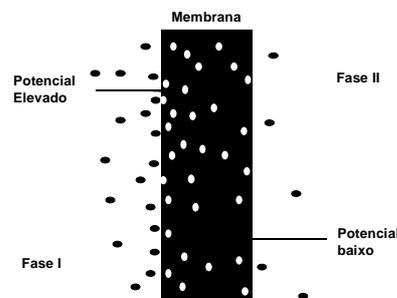


Figura 1. Transporte de diferentes espécies através de uma membrana (Habert *et al.*, 1997).

Segundo Gan *et al.* (1997), é potencialmente viável o processamento de cerveja com membranas de microfiltração para estabilização microbiológica e clarificação.

Resistências

Quando uma solução é micro ou ultrafiltrada, a retenção de macromoléculas adiciona outras parcelas de resistências à resistência intrínseca da membrana. A resistência total R_T é influenciada por vários mecanismos de bloqueio do percurso do permeado. O bloqueio de poros, a adsorção nos poros da membrana, a camada de depósito e a concentração de polarização, além da resistência correspondente à própria membrana, são parcelas que, somadas, resultam na oposição ao movimento do permeado.

A resistência total é, em geral, atribuída a três parcelas:

- R_m : representa a resistência da membrana à permeação de água; para membranas novas este valor varia devido à compactação da membrana, que ocorre num curto período inicial; para membranas industriais, esta variação pode ser negligenciada. R_m pode ser determinada realizando-se testes com água pura, relacionando a resistência total a R_m ;

- R_d : é uma parcela independente do tempo, resultante das condições de operação selecionadas; é influenciada parcialmente pela polarização de concentração e pela formação de uma camada que se forma no início do processo (Boxtel *et al.*, 1991). A determinação de R_d pode ser realizada com o simples enxágüe com água ao final do processo, a fração da resistência total que seja removida com este procedimento representa R_d ;

- R_c : é uma parcela que varia com o tempo e caracteriza o *fouling* (Boxtel *et al.*, 1991). É a fração considerada irreversível, a qual não é removida pelo simples enxágüe e será retirada somente por meio da limpeza química.

Assim, este trabalho teve por objetivo o estudo das várias resistências que se somam a resistência intrínseca da membrana, provocando o *fouling*.

Material e métodos

Matéria-prima

Em todos os experimentos foi utilizada cerveja bruta, obtida a partir da etapa anterior à clarificação, proveniente de empresa da Região Sul do Brasil.

Aparelhagem utilizada

Os experimentos foram realizados na unidade UF NETZSCH, modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, adaptado para trabalhar em atmosfera inerte e com

um módulo de aço inoxidável AISI 304, e membrana tubular cerâmica.

A unidade piloto, cujo esquema pode ser visualizado na Figura 2, utiliza o princípio de filtração tangencial com membranas.

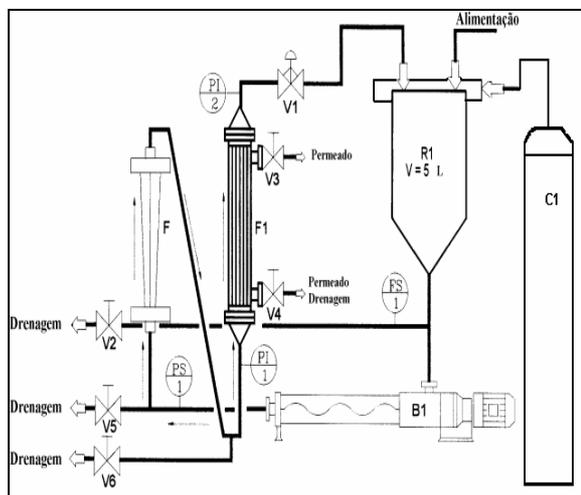


Figura 2. Desenho esquemático da unidade piloto de ultrafiltração.

em que:

- B1 = Bomba;
- C1 = Cilindro de gás;
- PI = Manômetro;
- F = Rotâmetro;
- F1 = Módulo de Filtração;
- FS = Chave de Fluxo;
- PS = Pressostato;
- R1 = Reservatório;
- V1 = Válvula reguladora de Pressão;
- V2, V3, V4, V5, V6 = Válvulas manuais.

Membrana utilizada: Foram utilizadas membranas cerâmicas (material: α - Al_2O_3/TiO_2) Shumacher GmbH-Ti 01070, módulo tubular com diâmetro de poro de 0,2; 0,3; 0,4; 0,6 e 0,8 μm e com área de filtração de 0,005 m^2 . As pressões de trabalho foram de 1, 2, 3 e 4 bar e a temperatura de $6 \pm 1^\circ C$ para cada teste.

Procedimento experimental

Foram realizados ensaios em batelada, utilizando-se 4 litros de cerveja bruta em cada um deles e o sistema foi levemente pressurizado (0,5 kgf).

Na temperatura e membrana definidas, mantendo-se a velocidade tangencial, variou-se a pressão do sistema, sendo o mesmo alimentado com cerveja bruta e, ao entrar em contato com a membrana, o não permeado retornava ao tanque de alimentação. Amostras do alimentado, permeado e retido foram coletadas para as determinações analíticas.

Cálculo das resistências

Este modelo leva em conta que o fluxo de permeado tem que vencer a resistência da própria membrana e uma resistência adicional devido à concentração de polarização e conseqüente *fouling* da membrana.

Para a micro e ultrafiltração, nas quais as membranas empregadas são porosas, o fluxo volumétrico do solvente é predominantemente viscoso (convectivo), e pode ser descrito por equações que descrevem os fenômenos de escoamento em meios porosos.

A Lei de Darcy descreve o fluxo em sistemas porosos quando o movimento é lento, sendo este diretamente proporcional à pressão aplicada, como pode ser visto na Equação 1:

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (1)$$

em que:

J é o fluxo volumétrico ($m^3 m^{-2} s$);

ΔP = pressão transmembrana aplicada (Pa);

L_p = constante de proporcionalidade ($m^3 m^{-2} s.Pa$).

A constante de proporcionalidade contém fatores intrínsecos da matriz, como a porosidade e diâmetro de poros, além da viscosidade do permeado, que também está incluída em L_p .

O termo L_p assume um significado importante quando a pressão osmótica da solução é desconsiderada, podendo ser determinado experimentalmente permeando-se água pura na membrana a diferentes pressões. Quanto mais densa a membrana, menor será a permeabilidade hidráulica (Mulder, 1991).

De acordo com a Lei de Darcy (Gésan-Guisiou *et al.*, 1999):

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

em que:

J é o fluxo de permeação do solvente;

ΔP = Gradiente de pressão aplicado à membrana;

η = viscosidade cinemática do permeado;

R_T = resistência total ao movimento de permeado.

A resistência total é definida pela Equação 3:

$$R_T = R_m + R_d + R_c \quad (3)$$

Substituindo a Equação 3 na Equação 2 tem-se a Equação 4:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot (R_m + R_d + R_c)} \quad (4)$$

A analogia das equações 1 e 2 permite obter o valor da resistência da membrana (R_m) a partir da permeabilidade hidráulica, pois a oposição ao fluxo é somente aquela oferecida pela membrana, e neste caso teremos a Equação 5:

$$R_m = \frac{1}{\eta \cdot L_p} \quad (5)$$

Na qual:

L_p = permeabilidade hidráulica ($m^3 m^{-2} s.Pa$);

η = viscosidade do permeado ($kg m^{-1} s$);

R_m = resistência da membrana (m^{-1}).

A determinação de R_d pode ser realizada com o simples enxágüe com água ao final do processo. A fração da resistência total que seja removida com este procedimento representa R_d .

Realizando experimentos de microfiltração com a solução, obtém-se a resistência total a partir da Equação 4:

$$(R_m + R_d + R_c) = \frac{\Delta P}{\eta \cdot J} \quad (6)$$

Uma vez que já foram obtidas as resistências R_m e R_d , então R_c é a diferença entre a resistência total e a soma das outras parcelas.

Para o cálculo das resistências, foram determinadas em laboratório a viscosidade e a densidade da cerveja na temperatura estudada. A viscosidade foi determinada no viscosímetro Brookfield e a densidade em picnômetro de 25 mL.

Resultados e discussão

As resistências ao *fouling* e da camada de polarização/depósito foram determinadas medindo-se o fluxo de permeado da cerveja, pela Equação 4, supondo-se o valor da resistência da membrana (R_m) constante, determinada com água pura inicialmente.

Segundo Davis (1997), citado em Ribeiro (2005), o mecanismo do *fouling* pode ser identificado por modelos de resistência, em que, ao se traçar um gráfico de resistência em função do tempo, a forma da curva indica se é *fouling* interno ou externo. Se a curva for côncava, indica *fouling* interno, se a curva for convexa, *fouling* externo. Neste trabalho, verificou-se que as curvas encontradas são convexas, caracterizando o *fouling* externo, fato este comprovado no estudo do *fouling* realizado anteriormente (Alicio *et al.*, 2005).

Nas Tabelas 1 e 2 pode-se observar os valores das resistências calculados nas diversas pressões estudadas para as membranas de 0,2 e 0,3 μm , respectivamente. Os comportamentos das resistências são apresentados nas Figuras 3 e 4.

Para as membranas de 0,2 e 0,3 μm , ao se traçar o gráfico resistência x tempo, a forma da curva indica uma instabilidade, devido à variação do fluxo, não podendo observar com clareza o comportamento da curva. Contudo, o *fouling* externo se manifesta por meio da avaliação da porcentagem obtida no cálculo das resistências.

Tabela 1. Valores das resistências encontrados nas diferentes pressões para a membrana 0,2 μm .

Pressão (bar)	Rt (m^{-1})	%	Rm (m^{-1})	%	Rc (m^{-1})	%	Rd (m^{-1})	%
1	$5,50 \times 10^{12}$	100,0	$2,08 \times 10^{11}$	3,8	$6,38 \times 10^{11}$	11,6	$4,86 \times 10^{12}$	88,4
2	$1,09 \times 10^{13}$	100,0	$2,63 \times 10^{11}$	2,4	$7,61 \times 10^{11}$	7,0	$1,02 \times 10^{13}$	93,0
3	$1,27 \times 10^{13}$	100,0	$2,43 \times 10^{11}$	1,9	$6,55 \times 10^{11}$	5,1	$1,21 \times 10^{13}$	94,9
4	$1,75 \times 10^{13}$	100,0	$2,32 \times 10^{11}$	1,3	$1,33 \times 10^{12}$	7,6	$1,62 \times 10^{13}$	92,4

Tabela 2. Valores das resistências encontrados nas diferentes pressões para a membrana 0,3 μm .

Pressão (bar)	Rt (m^{-1})	%	Rm (m^{-1})	%	Rc (m^{-1})	%	Rd (m^{-1})	%
1	$4,92 \times 10^{12}$	100,0	$2,02 \times 10^{11}$	4,1	$1,44 \times 10^{12}$	29,2	$3,48 \times 10^{12}$	70,8
2	$9,68 \times 10^{12}$	100,0	$2,00 \times 10^{11}$	2,1	$3,37 \times 10^{12}$	34,9	$6,30 \times 10^{12}$	65,1
3	$1,38 \times 10^{13}$	100,0	$2,23 \times 10^{11}$	1,6	$2,94 \times 10^{12}$	21,4	$1,08 \times 10^{13}$	78,6
4	$1,92 \times 10^{13}$	100,0	$2,24 \times 10^{11}$	1,2	$2,00 \times 10^{12}$	10,4	$1,72 \times 10^{13}$	89,6

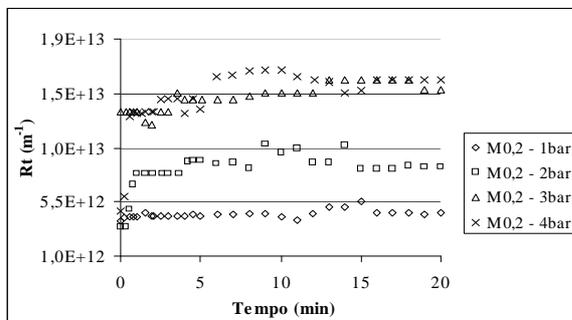


Figura 3. Comportamento das resistências com o tempo na clarificação de cerveja a várias pressões – membrana 0,2 μm .

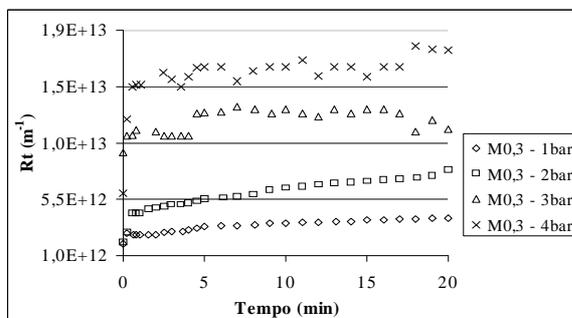


Figura 4. Comportamento das resistências com o tempo na clarificação de cerveja a várias pressões – membrana 0,3 μm .

Nas Tabelas 3 e 4 pode-se observar os valores das resistências calculados nas diversas pressões estudadas para as membranas de 0,4 e 0,6 μm , respectivamente. Os comportamentos das resistências são apresentados nas Figuras 5 e 6.

Tabela 3. Valores das resistências encontrados nas diferentes pressões para a membrana 0,4 μm .

Pressão (bar)	Rt (m^{-1})	%	Rm (m^{-1})	%	Rc (m^{-1})	%	Rd (m^{-1})	%
1	$6,19 \times 10^{12}$	100,0	$2,69 \times 10^{11}$	4,3	$5,39 \times 10^{11}$	8,7	$5,65 \times 10^{12}$	91,3
2	$1,17 \times 10^{13}$	100,0	$2,36 \times 10^{11}$	2,0	$8,27 \times 10^{11}$	7,1	$1,09 \times 10^{13}$	92,9
3	$1,60 \times 10^{13}$	100,0	$2,22 \times 10^{11}$	1,4	$1,08 \times 10^{12}$	6,7	$1,50 \times 10^{13}$	93,3
4	$1,80 \times 10^{13}$	100,0	$2,52 \times 10^{11}$	1,4	$1,83 \times 10^{12}$	10,2	$1,61 \times 10^{13}$	89,8

Tabela 4. Valores das resistências encontrados nas diferentes pressões para a membrana 0,6 μm .

Pressão (bar)	Rt (m^{-1})	%	Rm (m^{-1})	%	Rc (m^{-1})	%	Rd (m^{-1})	%
1	$5,07 \times 10^{12}$	100,0	$1,76 \times 10^{11}$	3,5	$4,37 \times 10^{11}$	8,6	$4,63 \times 10^{12}$	91,4
2	$1,12 \times 10^{13}$	100,0	$1,72 \times 10^{11}$	1,5	$7,83 \times 10^{11}$	7,0	$1,04 \times 10^{13}$	93,0
3	$1,54 \times 10^{13}$	100,0	$1,66 \times 10^{11}$	1,1	$1,41 \times 10^{12}$	9,2	$1,40 \times 10^{13}$	90,8
4	$1,90 \times 10^{13}$	100,0	$1,68 \times 10^{11}$	0,9	$1,85 \times 10^{12}$	9,7	$1,72 \times 10^{13}$	90,3

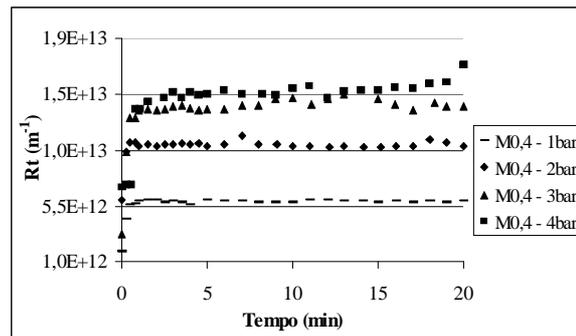


Figura 5. Comportamento das resistências com o tempo na clarificação de cerveja a várias pressões – membrana 0,4 μm .

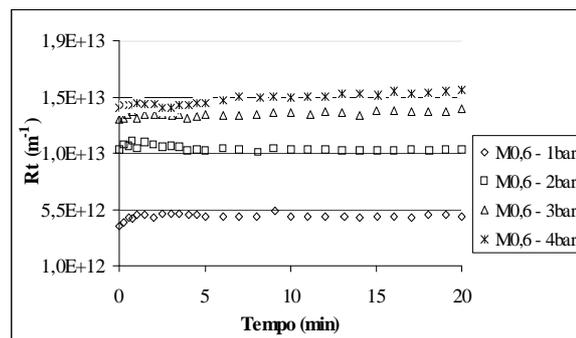
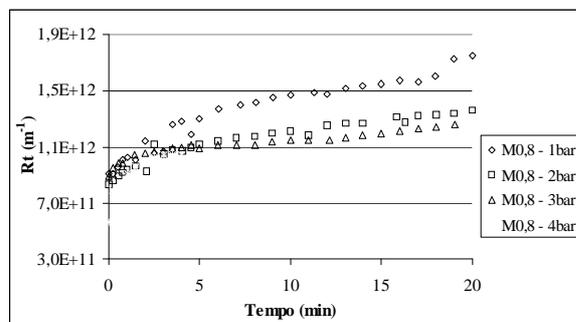


Figura 6. Comportamento das resistências com o tempo na clarificação de cerveja a várias pressões – membrana 0,6 μm .

Na Tabela 5 pode-se observar os valores das resistências calculados nas diversas pressões estudadas para a membrana de 0,8 μm . Os comportamentos das resistências são apresentados na Figura 7.

Tabela 5. Valores das resistências encontrados nas diferentes pressões para a membrana 0,8 μm .

Pressão (bar)	Rt (m^{-1})	%	Rm (m^{-1})	%	Rc (m^{-1})	%	Rd (m^{-1})	%
1	$2,59 \times 10^{12}$	100,0	$1,29 \times 10^{11}$	5,0	$7,33 \times 10^{11}$	28,3	$1,86 \times 10^{12}$	71,1
2	$1,49 \times 10^{12}$	100,0	$9,60 \times 10^{10}$	6,4	$4,51 \times 10^{11}$	30,3	$1,04 \times 10^{12}$	69,7
3	$1,26 \times 10^{12}$	100,0	$7,87 \times 10^{10}$	6,3	$3,88 \times 10^{11}$	30,8	$8,71 \times 10^{11}$	69,2
4	$1,07 \times 10^{12}$	100,0	$7,04 \times 10^{10}$	6,6	$2,48 \times 10^{11}$	23,3	$8,18 \times 10^{11}$	76,7

**Figura 7.** Comportamento das resistências com o tempo na clarificação de cerveja a várias pressões – membrana 0,8 μm .

Comparando os resultados das resistências com os resultados obtidos no estudo do *fouling* realizado por Alicieo *et al.* (2005), observa-se que estes resultados estão de acordo com o fenômeno caracterizado por estes autores, já que o *fouling* dominante encontrado por eles nas diferentes membranas foi o bloqueio completo de poros e a formação de torta, ou seja, *fouling* externo.

Nas membranas de 0,2; 0,3; 0,4 e 0,6 μm , as resistências encontradas mostram-se coerentes com o fato do fluxo não aumentar com a pressão, como foi observado por Alicieo (2006), já que as resistências aumentam à medida que a pressão aumenta.

Para a membrana de 0,8 μm , a resistência se mantém praticamente constante, como era o esperado, devido ao fluxo ter aumentado com a pressão, e a membrana ter apresentado uma baixa redução dos parâmetros avaliados, quando comparado com os resultados obtidos por Alicieo (2006).

Para a cerveja clarificada e a cerveja bruta reconstituída, testadas por Blanpain e Lalande (1997), os resultados experimentais no cálculo das resistências indicam uma porcentagem maior na resistência ao depósito, ficando esta entre 88,5 e 98,6%, caracterizando um *fouling* predominantemente externo, resultante da polarização por concentração e/ou pela formação de torta.

Blanpain-Avet *et al.* (1999) verificaram um aumento na resistência relativa com a pressão e com a velocidade tangencial, para ambas as cervejas testadas numa membrana mineral. A maior resistência encontrada, para a cerveja bruta, indica uma camada de *fouling* externo e reversível. Para a

cerveja clarificada, os modelos de filtração indicam uma transição entre um bloqueio interno na membrana e a formação de uma camada externa reversível.

Vernhet *et al.* (2003) concluíram que a evolução da resistência da membrana durante o processamento de vinho foi governado pelo *fouling* externo, sendo este reversível e atribuído à polarização das espécies retidas na superfície da membrana.

Conclusão

Para todas as membranas, observa-se que a resistência que se encontra em maior porcentagem é a resistência ao depósito, caracterizada pelo *fouling* externo.

O comportamento observado no cálculo das resistências e nos gráficos de fluxo para as diferentes membranas demonstra que as membranas de porosidade de 0,2 a 0,6 μm apresentam um aumento maior da resistência à filtração de cerveja e, com isto, o fluxo permanece praticamente constante. No entanto, o aumento do fluxo observado por Alicieo (2006) na membrana de 0,8 μm concorda com comportamento quase uniforme nas resistências para a referida membrana.

Referências

- ALICIEO, T.V.R. *Aplicação de processos com membranas na clarificação de cerveja*, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- ALICIEO, T.V.R. *et al.* Studying of fouling mechanism in beer clarification with ceramic membranes. 2005. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS, 5., 2005, Valencia. *Anais.* Valencia: Citem, 2005.
- BLANPAIN-AVET, P. *et al.* The effect of oscillatory flow on crossflow microfiltration of beer in a tubular mineral membrane system – Membrane fouling resistance decrease and energetic considerations. *J. Memb. Sci.*, Amsterdam, v. 152, p. 151-174, 1999.
- BLANPAIN, P.; LALANDE, M. Investigation of fouling mechanisms governing permeate flux in the cross flow microfiltration of beer. *Filtration & Separation*, Kidlington, v. 34, p. 1065-1069, 1997.
- BOXTTEL, A.J.B.V. *et al.* Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey. *J. Memb. Sci.*, Amsterdam, v. 58, p. 89-111, 1991.
- GAN, Q. *et al.* Beer clarification by cross-flow microfiltration – Fouling mechanisms and flux enhancement. *Trans. I. Chem. E.*, Bath, v. 75, p. 3-8, 1997.
- GÉSAN-GUISIOU, G. *et al.* Critical stability condition in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *J. Memb. Sci.*, Amsterdam, v. 158,

p. 211-222, 1999.

HABERT, A.C. *et al.* *Escola piloto em engenharia química - processos de separação com membranas*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1997.

MULDER, M. *Basics principles of membrane technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1991.

RIBEIRO, R.M. *Preparo e utilização de membranas poliméricas assimétricas para produção de águas potáveis*. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

VERNHET, A. *et al.* Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines. *J. Memb. Sci.*, Amsterdam, v. 211, p. 357-370, 2003.

VENTURINI FILHO, W.G.; CEREDA, M.P. Cerveja. In: AQUARONE E. *et al.* (Ed.). *Biotecnologia industrial*. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2001. v. 4.

Received on January 21, 2007.

Accepted on May 29, 2007.