



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – UEM
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - DEQ
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PEQ
DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE UVA UTILIZANDO PROCESSOS COM MEMBRANAS

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Co-Orientadores: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Prof^a. Dra. Sueli Teresa Davantel de Barros

PLÍNIO RIBEIRO FAJARDO CAMPOS
Engenheiro Químico, MSc., UEM, 1996

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil
Fevereiro de 2012

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

C198c Campos, Plínio Ribeiro Fajardo
Concentração do suco de uva utilizando processos com
membranas / Plínio Ribeiro Fajardo Campos. -- Maringá, PR :
[s. n.], 2012.
xix ; 103 f. : il., figs., tabs. (algumas color.)

Orientador: Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Coorientador: Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Coorientadora: Dra. Sueli Teresa Davantel de Barros
Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade
Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Uva - Processamento 2. Uva - Concentração 3.
Microfiltração – Polpa integral – Uva 4. Uva – Microfiltração
– Polpa integral 5. Uva – Reologia 6. Suco de uva –
Clarificação 7. Ultrafiltração - Osmose inversa 8. Processo de
separação com membranas I. Pereira, Nehemias Curvelo, Or.
II. Módenes, Aparecido Nivaldo, Or. III. Barros, Sueli Teresa
Davantel de, Or. IV. T

CDD 20. ed

660.284245

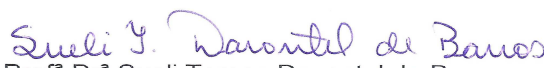
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Plínio Ribeiro Fajardo Campos perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 27 de fevereiro de 2012.

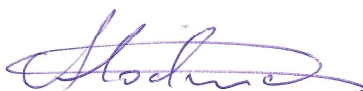
COMISSÃO JULGADORA



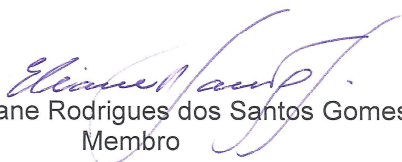
Prof. Dr. Nêhemias Curvelo Pereira
Orientador / Presidente



Profª Drª Sueli Teresa Davantel de Barros
Coorientadora



Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Coorientador




Profª Drª Eliane Rodrigues dos Santos Gomes
Membro



Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria
Membro



Profª Drª Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Membro



Profª Drª Miriam Carla Bonincontro Ambrosio Ugri
Membro

MESMO ASSIM

**As pessoas são irracionais, ilógicas e egocêntricas.
Ame-as MESMO ASSIM.**

**Se você tem sucesso em suas realizações,
ganhará falsos amigos e verdadeiros inimigos.
Tenha sucesso MESMO ASSIM.**

**O bem que você faz será esquecido amanhã.
Faça o bem MESMO ASSIM.**

**A honestidade e a franqueza o tornam vulnerável.
Seja honesto MESMO ASSIM.**

**Aquilo que você levou anos para construir,
pode ser destruído de um dia para o outro.
Construa MESMO ASSIM.**

**Os pobres têm verdadeiramente necessidade de ajuda,
mas alguns deles podem atacá-lo se você os ajudar.
Ajude-os MESMO ASSIM.**

**Se você der ao mundo e aos outros o melhor de si mesmo,
você corre o risco de se machucar.
Dê o que você tem de melhor MESMO ASSIM.**

Madre Tereza de Calcutá

À Deus
Aos meus pais Dante e Eloisa (in memoriam)
Às minhas irmãs
Aos meus filhos Daniel e Eloisa
Aos amigos Nivaldo e Daniela
À minha namorada Nice

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus.

Aos meus familiares pela maravilhosa base de apoio na realização dos meus sonhos.

Aos dirigentes e professores da UNIOESTE pela oportunidade de realização do doutorado.

Aos coordenadores e representantes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do DEQ/PEQ/UEM, pela oportunidade de realização do curso.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelos ensinamentos e amizade.

Aos professores orientadores Nehemias Curvelo Pereira, Aparecido Nivaldo Módenes e Sueli Teresa Davantel de Barros, pelos ensinamentos, orientação e amizade.

À Professora Dra. Terezinha Aparecida Guedes, DES/UEM, pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores Aparecido Nivaldo Módenes e Daniela Estelita Góes Trigueros pela colaboração no desenvolvimento da modelagem do processo.

Aos alunos Bruna Thomé Navarro, Weigle Emanuel de Carvalho e Isabela Schiavon pela colaboração nas análises dos parâmetros físico-químicos.

À equipe responsável pelos laboratórios do DEQ/PEQ/UEM, pela colaboração na realização das análises.

Aos colegas do curso pela amizade, cooperação e estímulo, em especial aos que estiveram mais próximos como a Cacá, o Ricardo, a Caroline, a Maraíza, etc.

Aos amigos Cacá e Milton, pela alegria e apoio nos momentos difíceis.

A todos que contribuíram para a realização do trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

ABREVIATURAS

OI	osmose inversa
PSM	processo de separação por membranas
MF	microfiltração
UF	ultrafiltração

NOMENCLATURA

A	área de filtração da membrana
C_f	a concentração do soluto na alimentação
C_p	a concentração do soluto no permeado
f^{exp}	valor do fluxo obtido experimentalmente
f^{pred}	valor do fluxo predito pelo modelo.
J	fluxo permeado
J^*	fluxo permeado crítico
R	coeficiente de retenção
t	tempo
V	volume que permeia a membrana
Δm	a massa de permeado coletada durante o tempo

**CONCENTRAÇÃO DE SUCO DE UVA
UTILIZANDO PROCESSOS COM MEMBRANAS**

AUTOR: PLÍNIO RIBEIRO FAJARDO CAMPOS

**ORIENTADORES: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA
PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES
PROF^a DR^a SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS**

Tese de doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, CEP: 87020-900, Maringá – PR – Brasil, defendida em 27 de Fevereiro de 2012. 122 p.

RESUMO

Neste trabalho foi verificada uma combinação de osmose inversa e micro/ultrafiltração para obtenção de suco de uva concentrado com as mesmas características como as encontradas no suco de uva “in natura”. Como matéria-prima para todos foi usada a uva da variedade Isabella, que é uma das mais importantes variedades de *Vitis labrusca*, originária do Sul dos Estados Unidos. A uva foi lavada e, em seguida passou por processo de esmagamento para obtenção da polpa de uva, que após foi embalada e armazenada em freezer para tratamento posterior. Um processo de centrifugação, seguido de tratamento enzimático para a redução dos níveis de sólidos em suspensão e de pectina foram realizados sobre as polpas de uva. Ao utilizar o processo de micro/ultrafiltração, que foi operado a dois valores de temperaturas de 30 e 40 ° C, três valores de pressão de 1, 2 e 3 bar, e as membranas com poros de 0,05, 0,1 e 0,2 µm, um conjunto de amostras de suco clarificado de uva foi obtida. Depois de um processo de osmose inversa com base em uma membrana espiral de película composta e operado a uma pressão de 40 bar, e valores de temperatura de 30 e 40 ° C foi aplicado em todas as amostras do suco clarificado de uva.

Analisando o conjunto de valores dos parâmetros físico-químicos, uma redução essencialmente sobre os valores de cor e turbidez foi observada nas amostras ultra-filtradas de suco de uva. Quando o processo de micro/ultrafiltração foi operado a um valor de pressão de 1 bar e um valor de temperatura de 40 ° C, observou-se que a membrana de 0,05 μ m tornou-se um divisor de fluxo de suco de uva de acordo com a análise do fluxo permeado médio que era estável durante o processo de filtração. Sob esta condição experimental de filtração, os valores das amostras de suco uva permeado pode ser considerada elevada em comparação com os relatados na literatura, obtendo um valor de fluxo de 136,38 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ para a melhor condição experimental. A partir do ajuste dos dados experimentais, por um modelo matemático, obteve-se um valor de 124.51 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ para o fluxo permeado da amostra de suco de uva.

Através da aplicação do processo de osmose inversa, mantendo a temperatura fixada em 30 ° C, os valores médios de fluxo de suco de uva contendo água permeada eram de 19,70, 26,4 e 33,11 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ para valores de pressão de 20, 30 e 40 bar, respectivamente. Após a estabilização do fluxo médio do suco de uva sob uma pressão de 40bar, os valores médios de fluxo do suco de uva foram de 8,35 e 4,65 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ para as temperaturas de 30 e 40°C, respectivamente. Pode-se notar que o aumento da temperatura acentuou o fenômeno de *fouling*.

Realizando uma comparação entre os parâmetros de ajuste e os experimentais, o valor mais elevado de fluxo crítico no suco de uva foi atingido quando o processo de ultrafiltração foi operado a uma temperatura de 40 ° C e uma pressão de 1 bar e usando uma membrana com diâmetro de poro de 0,05 μm . Tal fluxo crítico de suco de uva é equivalente ao fluxo médio experimentalmente encontrado, sugerindo uma boa relação com os dados experimentais.

O processo de clarificação por micro/ultrafiltração do suco de uva tratado enzimaticamente, foi eficiente para remover as partículas em suspensão e reduzir a turbidez, resultando em um suco de uva com maior transparência e isento de polpa de uva. Portanto, o processo de osmose inversa pode ser potencialmente considerado como uma boa alternativa para a concentração de suco de uva.

Palavras – chave: suco de uva, enzima, microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa.

CONCENTRATION OF GRAPE JUICE BY MEMBRANE PROCESS

AUTHOR: PLÍNIO RIBEIRO FAJARDO CAMPOS

**SUPERVISORS: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA
PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES
PROF^a DR^a SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS**

Doctor Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo 5790; CEP: 87020-900, Maringá – PR –Brazil, presented on 27th February 2012. 122 p.

ABSTRACT

In this work a combination of both reverse osmosis and ultra filtration processes to obtainment a concentrated grape juice with the same characteristics as found in nature grape juice was investigated. As raw material for all tests *Isabella* grape that is one of the most important varieties of *Vitis labrusca* originated from the South of the United States was used. By a previous crushing process the grape pulps were obtained, and then washed, packaged and stored in freezer storage for a posterior treatment. A centrifugation process followed by an enzymatic treatment for reducing the levels of suspended solids and pectin were performed on the grape pulps. By using a micro/ultra tangential filtration system, which was operated at two temperatures values of 30 and 40 °C, three pressure values of 1, 2 and 3 bar, and membranes with pore sizes of 0.05, 0.1 and 0.2 µm, a set of clarified grape juice samples was obtained. Afterwards a reverse osmosis process (ROP) based on a spiral membrane of composed film and operated at a pressure of 40 bar, a temperature value of 30 and 40 °C was applied on all clarified grape juice samples.

Analyzing the set of physico-chemical parameter values, a reduction mainly on the values of turbidity and color was observed on the ultra-filtrated grape juice samples. When the micro/ultra-filtration system was operated at a pressure value of 1 bar and a temperature value of 40 °C, it was observed that the membrane of 0.05 µm has become a divisor of grape juice flow according to the analysis of the mean permeated flow that was stable during the filtration process. Under this filtration experimental condition, the values of permeated grape juice sample

flows can be considered high as compared with those reported in the literature, achieving a flow value of $136.38 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ for better experimental condition. From the fitting of experimental data, a value of $124.51 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ for the permeated grape juice sample flow was attained.

By applying the ROP (reverse osmosis process) keeping fixed the temperature at $30 \text{ }^\circ\text{C}$, the mean flow values of permeated grape juice containing water were of 19.70, 26.4 and $33.11 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ for pressure values of 20, 30 and 40 bar, respectively. After the stabilization of the mean grape juice flow under a pressure of 40 bar, mean grape juice flow values of 8.35 and $4.65 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ for temperatures of 30 and $40 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. It can be noticed that an increasing of temperature has accentuated the fouling phenomenon.

Performing a comparison between fitting and experimental parameters, the highest value of critical grape juice flow was attained when the ultra filtration system was operated at a temperature of $40 \text{ }^\circ\text{C}$ and a pressure of 1 bar and using a membrane with pore size of $0.05 \text{ }\mu\text{m}$. Such critical grape juice flow is equivalent to the mean one experimentally found, suggesting a good agreement with the experimental data.

The micro/ultra filtration based clarification process of grape juices that were enzymatically treated was efficient to remove the suspended particulates and reduce the turbidity, resulting in a grape juice with higher transparence and the absence of grape pulps. Therefore, the reverse osmosis process could be potentially considered as a good alternative on the grape juice concentration.

Keywords: grape juice; enzyme; microfiltration; ultrafiltration; reverse osmosis.

SUMÁRIO

MESMO ASSIM	iii
AGRADECIMENTOS	v
ABREVIATURAS	vi
NOMENCLATURA	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Suco de Uva	3
2.1.1 Composição da Uva	6
2.1.2 – <i>Definição de Suco de Uva</i>	6
2.1.3 – <i>Suco de Uva e Seus Componentes</i>	7
2.2 Os Processos de Separação por Membranas	8
2.3 Comportamento Reológico	18
2.4 A Microfiltração, Ultrafiltração e a Osmose Inversa	19
2.4.1 <i>Microfiltração</i>	19
2.4.2 <i>Ultrafiltração</i>	20
2.4.3 <i>Osmose Inversa</i>	20
2.5 Efeitos limitantes do fluxo permeado	21
2.5.1 <i>Polarização por Concentração</i>	22
2.5.2 <i>Mecanismos de fouling</i>	22
2.6 Modelos Matemáticos para o mecanismo de fouling	23
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Coleta da Uva e Preparo da Polpa	27
3.2 Membranas Utilizadas	27
3.3 Pré-tratamento da Polpa de Uva	28
3.3.1 <i>Centrifugação</i>	28
3.3.2 <i>Tratamento enzimático</i>	28
3.4 Micro/Ultrafiltração	30
3.5 Osmose Inversa	32
3.6 Quantificação do fluxo permeado	33
3.7 Caracterização do Suco	33
3.7.1 <i>pH</i>	34
3.7.2 <i>Sólidos solúveis (°Brix)</i>	34
3.7.3 <i>Acidez total</i>	34
3.7.4 <i>Sólidos totais</i>	34
3.7.5 <i>Cor</i>	34
3.7.6 <i>Turbidez</i>	34
3.7.7 <i>Massa específica</i>	35
3.8 Procedimento de Limpeza da Membrana	35
3.8.1 <i>Micro/Ultrafiltração e Limpeza da Membrana</i>	35
3.8.2 <i>Osmose Inversa e Limpeza da Membrana</i>	35
3.9 Modelagem Matemática e Análise Estatística	35

3.9.1	<i>Determinação dos parâmetros dos modelos</i>	36
3.9.2	<i>Análise Estatística</i>	36
	CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Caracterização da Polpa	37
4.2	Influência do tratamento enzimático	37
4.2.1	<i>Acidez total titulável</i>	37
4.1.2	<i>Sólidos solúveis (°Brix)</i>	38
4.1.3	<i>Cor</i>	40
4.1.4	<i>pH</i>	41
4.1.5	<i>Sólidos totais</i>	42
4.1.6	<i>Turbidez</i>	44
4.2	Experimentos de Micro/Ultrafiltração	46
4.2.1	<i>Desempenho do Fluxo Permeado na Microfiltração e Ultrafiltração</i>	47
4.2.2	<i>Análise estatística dos ensaios físico-químicos</i>	53
4.2.2.1	<i>Acidez</i>	53
4.2.2.2	<i>Sólidos solúveis (°Brix)</i>	54
4.2.2.3	<i>Cor</i>	54
4.2.2.4	<i>pH</i>	55
4.2.2.5	<i>Massa Específica</i>	55
4.2.2.6	<i>Turbidez</i>	56
4.2.2.7	<i>Análise dos Resultados para os Parâmetros Físico-Químicos</i>	56
4.2.3	<i>Determinação do mecanismo de fouling</i>	57
4.2.3.1	<i>Membrana de 0,05 µm</i>	57
4.2.3.2	<i>Membrana de 0,1 µm</i>	61
4.2.3.3	<i>Membrana de 0,2 µm</i>	65
4.3	Experimentos de Osmose Inversa	68
4.3.1	<i>Desempenho do fluxo de permeado na osmose inversa</i>	69
4.3.2	<i>Acompanhamento das características físico-químicas do suco concentrado e da água permeada ao longo da Osmose Inversa</i>	71
	CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	74
5.1	Conclusões	74
5.2	Sugestões	75
	CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
	ANEXOS	81
	APÊNDICE	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 : As regiões produtoras de uva no Brasil (Fonte: Site do Vinho Brasileiro)	4
Figura 2.2 : Representação esquemática de um sistema de 2 fases separado por uma membrana (NIJHUIS et al, 1991)	9
Figura 2.3 – Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas (HABERT et al., 1997)	10
Figura 2.4 : Representação esquemática do PSM em escoamento convencional e tangencial.....	11
Figura 2.5: Correntes do processo de separação por membrana em escoamento tangencial.....	11
Figura 2.6 : Representação esquemática de um sistema de filtração em escoamento tangencial (SCHENK FILTER SYSTEMS, 1995).....	12
Figura 2.7 : Representação esquemática do processo que age sob gradiente de concentração: (a) fluxo osmótico; (b) equilíbrio osmótico; (c) osmose inversa.....	20
Figura 2.8: Representação esquemática da camada de polarização por concentração e fouling em escoamento tangencial (RIPPERGER e ALTMANN, 2002).....	21
Figura 2.9: Representações esquemáticas dos mecanismos de fouling (GOMES et al, 2008): (a) camada de torta; (b) bloqueio total; (c) bloqueio parcial; (d) bloqueio interno	22
Figura 2.10: Perfil do fluxo permeado em função do tempo para solvente puro (1); solução (2 e 3) (PEREIRA et al, 2005): (a) escoamento convencional; (b) escoamento tangencial.....	25
Figura 2.11: Perfil do fluxo permeado em função do tempo em escoamento tangencial (HABERT et al., 2006)	25
Figura 3.1: Diagrama simplificado para a obtenção do suco de uva clarificado pelos processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI)	30
Figura 3.2: Representação esquemática da unidade experimental de micro/ultrafiltração	31
Figura 3.3: Unidade piloto de micro/ultrafiltração: (a) vista frontal; (b) vista lateral	32
Figura 3.4: Representação esquemática do módulo de osmose inversa.....	32
Figura 3.5: Módulo de osmose inversa: (a) vista frontal; (b) vista lateral	33
Figura 4.1: Fluxo permeado em função do tempo para a ultrafiltração com membrana de 0,05 μm à 30°C	48
Figura 4.2: Fluxo permeado em função do tempo para a microfiltração com membrana de 0,1 μm à 30°C	48
Figura 4.3: Fluxo permeado em função do tempo para a microfiltração com membrana de 0,2 μm à 30°C	49
Figura 4.4: Fluxo permeado em função do tempo para a ultrafiltração com membrana de 0,05 μm à 40°C	49
Figura 4.5: Fluxo permeado em função do tempo para a microfiltração com membrana de 0,1 μm à 40°C	50
Figura 4.6: Fluxo permeado em função do tempo para a microfiltração com membrana de 0,2 μm à 40°C	50
Figura 4.7: Aspecto visual da polpa de uva antes (UVA) e após o tratamento enzimático (TE), e do retido (RE) e permeado (MF/UF) da micro/ultrafiltração.....	52
Figura 4.8: Dados experimentais de ultrafiltração (0,05 μm) à 30 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995)	58
Figura 4.9: Dados experimentais de ultrafiltração (0,05 μm) à 40 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).	60
Figura 4.10: Dados experimentais de microfiltração (0,1 μm) à 30 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).	62

Figura 4.11: Dados experimentais de microfiltração (0,1 μm) à 40 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).	64
Figura 4.12: Dados experimentais de microfiltração (0,2 μm) à 30 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).	66
Figura 4.13: Dados experimentais de microfiltração (0,2 μm) à 40 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).	68
Figura 4.14: Fluxo Permeado em função do tempo na osmose inversa à 30 °C	70
Figura 4.15: Fluxo Permeado em função do tempo na osmose inversa à 40 °C	70
Figura 4.16: Aspecto visual do suco de uva concentrado por OI na pressão de 40 bar a partir do suco MF/UF. Aspecto visual da polpa de uva antes (UVA), do permeado da osmose inversa (POI) e do concentrado pela osmose inversa (COI).....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características analíticas dos sucos de uva brasileiros.....	5
Tabela 2.2 – Valor nutricional do suco de uva.....	6
Tabela 2.3 – Valores para o parâmetro n que caracterizam o mecanismo de <i>fouling</i>	24
Tabela 3.1 – Características da membrana cerâmica tubular utilizada nos experimentos de micro/ultrafiltração.....	27
Tabela 3.2 – Características da membrana espiral utilizada nos experimentos de osmose inversa.....	28
Tabela 4.1 - Parâmetros físico-químicos da polpa original e centrifugada em duplicata.....	37
Tabela 4.2 – Resultados para a acidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	37
Tabela 4.3 – Resultados para a acidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	38
Tabela 4.4 – Resultados para a acidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	38
Tabela 4.5 – Resultados para a acidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	38
Tabela 4.6 – Resultados para os sólidos solúveis (°Brix) obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	39
Tabela 4.7 – Resultados para os sólidos solúveis (°Brix) obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	39
Tabela 4.8 – Resultados para os sólidos solúveis (°Brix) obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	39
Tabela 4.9 - Resultados para os sólidos solúveis (°Brix) obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	40
Tabela 4.10 - Resultados para cor obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	40
Tabela 4. 11 - Resultados para cor obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	40
Tabela 4.12 - Resultados para cor obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	41
Tabela 4.13 - Resultados para cor obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	41
Tabela 4.14 - Resultados para o pH obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	41
Tabela 4.15 - Resultados para o pH obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	41

Tabela 4.16 - Resultados para o pH obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	42
Tabela 4.17 - Resultados para o pH obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	42
Tabela 4.18 - Resultados para os sólidos totais obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	43
Tabela 4.19 - Resultados para os sólidos totais obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	43
Tabela 4.20 - Resultados para os sólidos totais obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	43
Tabela 4.21 - Resultados para os sólidos totais obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	43
Tabela 4.22 - Resultados para a turbidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	44
Tabela 4.23 - Resultados para a turbidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095).....	44
Tabela 4.24 - Resultados para a turbidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	44
Tabela 4.25 - Resultados para a turbidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L).....	45
Tabela 4.26 - Melhores resultados para as condições de tratamento enzimático.....	45
Tabela 4.27: Os valores médios obtidos pelo Teste de Tukey dos parâmetros analisados para a enzima Novozym 33095.....	46
Tabela 4.28 – Números dos testes experimentais de micro/ultrafiltração com suco de uva.....	46
Tabela 4.29 - Fluxo médio de permeado com água pura na micro/ultrafiltração a 30° C e 3 bar	47
Tabela 4. 30 – Fluxo permeado médio (kg/m ² .h) dos testes experimentais de micro/ultrafiltração com suco de uva.....	51
Tabela 4.31 - Acidez - Enzima Novozym 33095.....	53
Tabela 4.32 - Sólidos Solúveis (°Brix) - Enzima Novozym 33095.....	54
Tabela 4.33 - Cor - Enzima Novozym 33095.....	54
Tabela 4.34 - pH - Enzima Novozym 33095.....	55
Tabela 4.35 – Massa específica (g/cm ³) - Enzima Novozym 33095.....	55
Tabela 4.36 - Turbidez - Enzima Novozym 33095.....	56
Tabela 4.37 - Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos dos experimentos.....	56
Tabela 4.38 – Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de ultrafiltração à 30 °C na membrana de 0,05µm.....	57
Tabela 4.39 – Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de ultrafiltração à 40 °C na membrana de 0,05µm.....	59
Tabela 4.40 - Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de microfiltração à 30 °C na membrana de 0,1µm.....	61
Tabela 4.41 - Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de microfiltração à 40 °C na membrana de 0,1µm.....	63

Tabela 4.42 – Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de microfiltração à 30 °C na membrana de 0,2µm	65
Tabela 4.43 – Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de microfiltração à 40 °C na membrana de 0,2µm	67
Tabela 4.44 - Testes Experimentais da Osmose Inversa	69
Tabela 4.45 - Fluxo médio de permeado com água pura na osmose inversa a 30 °C	69
Tabela 4.46 - Análises dos Parâmetros Físico-Químicos da Osmose Inversa - (Concentrado)....	72
Tabela 4.47 - Análises dos Parâmetros Físico-Químicos da Osmose Inversa - (água permeada)	72
Tabela 4. 48 – Resultados dos parâmetros físico-químicos ótimos obtidos para o suco de uva no processo de micro/ultrafiltração e osmose inversa.....	72
Tabela 4.49 – Análises Comparativa de Alguns Parâmetros da Osmose Inversa.....	73

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Os processos de separação, concentração e purificação são operações industriais essenciais na obtenção de produtos com características específicas. Desta forma, eles estão relacionados à indústria química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia, cosmética, cerâmica, além de estarem presentes no tratamento de águas industriais, bem como na medicina e biotecnologia.

Os processos de separação por membranas (PSM) apresentam-se como uma alternativa aos métodos convencionais de separação, tais como a filtração, centrifugação, destilação, evaporação, sedimentação etc, devido à alta seletividade, ao baixo consumo de energia e ao menor tempo de operação. Além disso, processos com membranas não requerem a utilização de produtos químicos, o que implica minimização da geração de efluentes.

A aplicação dos PSM em indústrias alimentícias surgiu no início da década de oitenta e a sua integração com métodos convencionais tem ganhado destaque na industrialização de sucos de fruta, devido à minimização de custos com matérias-primas e equipamentos e à maior qualidade do produto final. Dentre as aplicações realizadas com sucesso tem-se: a osmose inversa para a concentração; a ultrafiltração para o fracionamento, concentração e purificação; a microfiltração para a clarificação, esterilização e fracionamento de macromoléculas; eletrodialise para a desmineralização e a pervaporação para a extração e/ou destilação (CHERYAN e ALVAREZ, 1995). Assim, os processos convencionais combinados aos PSM têm apresentado vantagens se comparado a aplicação de processos de separação isoladamente (YAMAGUCHI *et al.*, 2007).

Os PSM têm um papel importante na melhoria da segurança alimentar dos produtos finais, sem a necessidade de tratamento térmico. Alguns produtos industrializados obtidos a partir de PSM são as cervejas, vinhos e cidras sem álcool, os leites fermentados, desnatados ou com baixo teor de lactose, ricotas, sorvetes, manteigas, sucos de fruta, dentre outros.

Em geral, os processos convencionais para a clarificação de sucos de fruta compreendem diferentes operações em batelada, tais como o tratamento enzimático, a clarificação primária, a filtração e a pasteurização (CHERYAN e ALVAREZ, 1995), além do requerimento de coadjuvantes finalizadores e de terra diatomácea como auxiliar de filtração, o que resulta em um tempo de operação de cerca de 36 horas, um rendimento de 94 % e elevado custo capital e operacional. Por outro lado, na microfiltração com escoamento tangencial, por exemplo, o tempo de operação pode ser reduzido para 4 horas e o rendimento aumentado para

99 %. Além disso, a qualidade do produto clarificado por microfiltração apresenta-se melhor devido à maior capacidade de retenção das partículas formadoras da turbidez e principalmente pela ausência da etapa de pasteurização (CHERYAN e ALVAREZ, 1995), sendo este último considerado a grande vantagem da aplicação dos PSM na clarificação e concentração de sucos de fruta (CASSANO *et al.*, 2003).

Este trabalho teve por objetivo principal a avaliação da osmose inversa combinada à microfiltração e ultrafiltração como processo aplicado na concentração do suco de uva.

Desta forma, partindo da necessidade de melhoria na eficiência do processo de industrialização de sucos de fruta os objetivos específicos compreendem:

- Avaliação do tratamento enzimático do sobrenadante obtido da centrifugação do suco de uva com a determinação da melhor condição para a clarificação por intermédio de análise estatística.
- Caracterização da polpa *in natura*, do sobrenadante e do produto obtido da clarificação por micro/ultrafiltração, assim como dos concentrados da osmose inversa a partir de análises físico-químicas e comparação dos valores para avaliação da manutenção dessas propriedades ao final do processo;
- Comparação da influência da micro/ultrafiltração e centrifugação sobre os parâmetros: fluxo permeado, fator de concentração das diferentes pressões transmembranas no processo de osmose inversa;
- Modelagem matemática dos dados obtidos experimentalmente, com a finalidade de melhor ajuste de um modelo matemático com os dados experimentais, da clarificação do suco;

Esta tese está estruturada em cinco capítulos como segue:

O Capítulo 2 apresenta uma revisão e análise da literatura acerca dos PSM aplicados na industrialização de sucos de fruta, abordando com detalhes alguns dos principais trabalhos relacionados ao tema.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento dos experimentos, no qual se destacam os PSM a partir da microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa.

O Capítulo 4 apresenta os resultados alcançados e as discussões acerca da pesquisa.

Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões e sugestões aos futuros trabalhos relacionadas à área de desenvolvimento desta pesquisa.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão apresentadas as definições e composição do suco de uva, os conceitos básicos dos PSM, com ênfase nos processos de microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa. Além disso, serão abordados os fundamentos acerca dos fatores limitantes dos PSM conhecidos como polarização de concentração e incrustações e os modelos matemáticos aplicáveis aos dados experimentais obtidos em módulos de permeação.

2.1 Suco de Uva

Originária do árido Cáucaso, na Ásia, a uva é uma das frutas mais antigas utilizadas na alimentação humana e a sua produção se espalha por todo o mundo, sendo sua origem datada de 6.000 AC. Segundo KREUZ *et al* (2005), a videira é uma atividade econômica difundida por todo o planeta, sendo sua origem bastante remota. A videira difundiu-se e adaptou-se pouco a pouco por diversas regiões do globo terrestre. Sua difusão ocorreu em duas principais direções: uma américo-asiática e outra euro-asiática, originando, respectivamente, as cultivares de uvas chamadas americanas e a outra chamada de européia ou *Vitis vinifera* (EPAGRI, 2004).

A Itália e a França são os principais países produtores, cuja produção anual se aproxima de 10 mil toneladas cada. A produção brasileira gira em torno de 10% da dos principais países produtores (OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 1999). No Brasil, o cultivo da videira começou em 1535, na Capitania de São Vicente, trazida pelos portugueses. A imigração italiana em São Paulo e no Rio Grande do Sul no final do século XIX deu um grande impulso à cultura. A fraca participação do Brasil no cenário da produção mundial, aliada à abertura comercial iniciada na década de 90, fazem do nosso país um dos dez maiores importadores de uvas, especialmente do Chile e da Argentina (BRITO, 2003).

Uvas chilenas, americanas, argentinas têm no Brasil um mercado cada vez maior. A região Sul apresenta-se como a maior produtora de uva do país. Vale ressaltar que a uva produzida nessa região destina-se, principalmente, à produção de vinho, enquanto nas regiões Sudeste e Nordeste predominam a produção de uvas de mesa (MARZAROTTO, 2005).

Pesquisas sobre os hábitos de compra mostram que os consumidores procuram a uva nas gôndolas e que a doçura da baga é a característica determinante da compra. A falta de

confiabilidade da uva é o principal gargalo do produto. As melhores épocas de produção variam com as características climáticas de cada região como descrito na Figura 2.1.



Figura 2.1 : As regiões produtoras de uva no Brasil (Fonte: Site do Vinho Brasileiro) <http://www.sitedovinhobrasileiro.com.br>

No Brasil, as uvas mais usadas para o preparo do suco são as americanas da espécie *Vitis labrusca*, como Isabel, Bordô e Concord. Durante a industrialização do suco, as altas temperaturas, a pasteurização e o tempo de estocagem podem levar à degradação da antocianina, antioxidante que lhe dá sua cor. São os ácidos tartárico, málico e cítrico que conferem acidez e equilíbrio com o doce. Cor e adstringência são dadas por compostos fenólicos como antocianinas e taninos, e o aroma vem de substâncias voláteis do próprio fruto ou resultante de fermentação (RIZZON *et al.*, 1998).

A composição química do suco de uva depende especialmente da variedade de origem, da maturação, do comportamento do clima e dos tratamentos a que o produto é submetido. Se o suco natural de uva não é submetido a nenhum tratamento que faça variar sua concentração, nem desnaturizado de alguma forma, sua composição é similar à da uva de

origem, exceto à que se referem a fibras e óleos, encontrados em maior quantidade nas sementes.

Independentemente da constituição da uva, a tecnologia de produção empregada pode proporcionar diferentes níveis de extração de substâncias presentes na película das uvas, dando origem a importantes variações na composição química e organoléptica do suco acabado. A temperatura e o tempo de extração são os fatores tecnológicos mais importantes a serem considerados. As características analíticas dos sucos de uva brasileiros são vistos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características analíticas dos sucos de uva brasileiros

Parâmetros	Valor		
	Mínimo	Médio	Máximo
Densidade Relativa 20/20°C	1,0556	1,0746	1,0835
°Brix	12,8	17,1	18,9
Açúcares totais (g/L)	118,0	165,1	182,0
Acidez total (% em ácido tartárico)	0,41	0,71	1,01
pH	2,80	3,08	3,43
Cinzas (g/L)	0,90	2,64	3,70
Índice de Cor ($\lambda=520$ nm)	0,268	0,407	0,734
Antocianinas (mg/L)	21,0	144,3	380,0
Potássio (mg/L)	634	975	1.519
Sódio (mg/L)	1,4	13,9	114,0
Cálcio (mg/L)	73,0	105,6	168,2
Magnésio (mg/L)	51,5	80,5	153,0
Manganês	0,8	1,4	2,8
Ferro (mg/L)	0,1	3,2	15,3
Cobre (mg/L)	0,3	1,8	6,0
Zinco (mg/L)	0,2	0,7	2,2
Lítio (mg/L)	0,9	2,4	11,0
Fósforo (mg/L)	51,0	86,1	116,2

Fonte: Rizzon *et al.*, 1998

A rica constituição do suco de uva (Tabela 2.2), em que se destacam os carboidratos (glicose, frutose, sacarose, pentoses, polissacarídeos e pectinas), ácidos orgânicos, polifenóis, compostos nitrogenados, sais minerais, vitaminas, aromas e outros, fazem com que o suco de

uva seja considerada uma bebida diferenciada, uma vez que tem efeito energético, nutricional e terapêutico.

Tabela 2.2 – Valor nutricional do suco de uva

Princípio Alimentar	Concentração
Água (%)	81 a 86
Calorias (kcal/L)	700 a 900
Açúcares (g/L)	140 a 180
Minerais (g/L)	1,5 a 3,0
Lipídeos (g/L)	1,0 a 2,0
Protídeos (g/L)	2,0 a 3,0
Pectina (g/L)	0,3 a 0,6
Aminoácidos (g/L)	0,6 a 2,0
Inositol (mg/100g)	40 a 50
Tiamina (µg/100g)	50 a 60
Riboflavina (µg/100g)	50 a 60
Niacina (µg/100g)	0,4 a 0,6
Ácido Ascórbico (mg/100g)	0,2 a 0,4

Fonte: Rizzon *et al.*, 1998.

2.1.1 Composição da Uva

O cacho da uva é composto pelo engaço (parte herbácea) e pelas bagas ou grãos. Na uva madura, o engaço representa de 4 a 10% do peso total, sendo o peso restante representado pelas bagas. A baga, por sua vez, é constituída de casca ou película (20 a 40% do peso), sementes (2 a 8%) e polpa (52 a 78%). A casca é revestida externamente por uma substância cerosa protetora, a pruína, que diminui as perdas de água da baga e onde se alojam leveduras e bactérias (GUERRA, 2003).

2.1.2 – Definição de Suco de Uva

Na legislação brasileira, a definição de suco é o líquido límpido ou turvo extraído da fruta através do processo tecnológico adequado, não fermentado, de cor, aroma e sabor característicos, submetido a tratamento que assegure sua apresentação e conservação até o momento do consumo. Especificamente a respeito do suco de uva, a lei o define como a bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível da uva sã, fresca e madura,

através de processo tecnológico adequado, ou do mosto sulfitado ou concentrado, sendo tolerada a presença de álcool etílico até no máximo de 0,5% v/v. Quanto à cor, o suco de uva poderá ser classificado como “tinto, rosado ou translúcido (branco)”, quanto ao aroma e sabor deverão ser próprios da matéria-prima de origem (SAUTTER, 2003). Segundo o processo de obtenção e constituição, o suco de uva pode ser classificado das seguintes formas, segundo a “Lei dos Sucos” (Lei nº 5.823/73) e de sua legislação regulamentar (Decreto nº 73.267/73), descrito a seguir:

- *Suco de Uva Concentrado*: é o suco parcialmente desidratado, sendo vedada a adição de açúcar, bastante comercializado juntamente com o néctar. Ambos chegam a 90% das uvas destinadas à produção de suco no Brasil;
- *Suco de Uva Reprocessado ou Reconstituído*: é o suco obtido pela reidratação do suco concentrado até a concentração inicial. Pode ser adicionado de açúcar em quantidade máxima equivalente a 10% dos açúcares naturais, quando então será designado suco de uva reprocessado e adoçado;
- *Suco de Uva Desidratado*: é o suco em forma sólida obtido pela desidratação do suco de uva, cujo teor de umidade não deverá ultrapassar 3%;
- *Suco de Uva Integral*: é o suco de uva na concentração natural, sem qualquer adição de açúcar;
- *Suco de Uva Adoçado*: é o suco de uva com adição de açúcar, em quantidade máxima equivalente a 10% dos açúcares naturais;
- *Néctar*: é o suco de uva não fermentado adicionado de açúcar, obtido da polpa, por dissolução em água potável, destinado ao consumo direto, podendo ser adicionado de ácidos.

2.1.3 – Suco de Uva e Seus Componentes

A uva é a variedade de fruta mais cultivada no mundo, a segunda é a laranja, e representa um componente essencial para a dieta e cultura mediterrânea. Na América do Norte, o suco de uva tinto comercial é feito principalmente de uva Concord, variedade *Vitis labrusca*, e os sucos de uvas Niágara, também uma variedade *Vitis labrusca*, são responsáveis pelo típico sabor da uva branca comercial. Na realidade, existem vários tipos de suco de uva

no mercado mundial. A princípio, o suco de uva pode ser feito a partir de qualquer variedade da fruta, desde que tenha atingido maturação apropriada. Sucos de uva produzidos em países com tradição na fabricação de vinho são elaborados com uvas *Vitis vinifera*, de cultivares branco ou tinta. Por outro lado, os sucos de uva brasileiros são fabricados com uvas *Vitis labrusca*, conhecidas como americanas ou híbridas, principalmente Bordô e Concord (tintas), Niagara (brancas) e Rose (Goethe) (RIZZON *et al.*, 1998; DANI *et al.*, 2007).

A composição química do suco de uva difere ligeiramente da fruta, exceto pelas altas quantidades de fibra crua e óleo encontradas na semente. A tecnologia de preparo, relacionada principalmente com a temperatura e tempo de extração, regula a solubilidade e intensidade da difusão dos compostos, da casca ao mosto. Esta é uma influência importante na composição química e na classe do produto final (RIZZON *et al.*, 1998). Em geral, sucos de uva branca, tinta e rose com diferentes características nutricionais e conteúdo fenólico podem ser obtidos, apesar de existirem poucos estudos sobre o assunto.

Além das diferentes variedades de uva, o mercado atual conta com as classes de suco convencionais e orgânicas. Essa última pertence ao cultivo orgânico, que é atualmente praticado no mundo todo, e não usa substâncias químicas, como pesticidas e fertilizantes sintéticos. Alguns estudos relatam diferenças no conteúdo fenólico e nutricional de frutas (morangos, pêssegos e ameixas) administradas pelos métodos convencional e orgânico (ASAMI *et al.*, 2003; LOMBARDI-BOCCIA *et al.*, 2004). Entretanto, não existe um consenso sobre qual método é o melhor, nem sobre como a prática agrícola poderia influenciar na composição final do produto.

Metodologias diferentes são aplicadas na produção de suco. Quando sucos tintos são produzidos, a polpa é aquecida juntamente com a casca e a semente, o que resulta na maior incorporação de compostos fenólicos ao suco (FULEKI & RICARDO DA SILVA, 2003). Sucos de uva tintos produzidos com aquecimento da casca mostraram teores maiores de compostos fenólicos quando comparados a sucos brancos, assim como maiores níveis calóricos e de carboidratos (DANI *et al.*, 2007).

2.2 Os Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membrana (PSM) consistem basicamente em separar, sob forças motrizes tais como, diferença de pressão, concentração e temperatura, os componentes de uma corrente de fluido, líquido ou gás, que passam sobre a superfície de uma membrana.

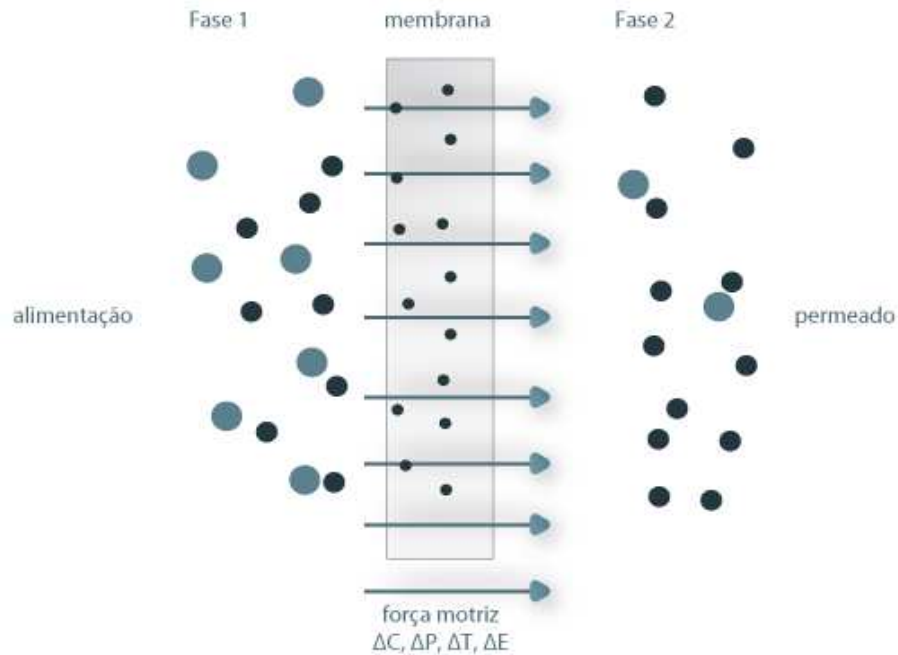


Figura 2.2 : Representação esquemática de um sistema de 2 fases separado por uma membrana (NIJHUIS *et al*, 1991)

Define-se membrana como uma barreira permeável e seletiva, que restringe a transferência de massa entre duas fases, conforme apresentado na Figura 2.2. A sua eficiência é determinada por dois parâmetros: a seletividade e o fluxo permeado. Em geral, a seletividade é expressa pelo coeficiente de retenção, descrito pela equação (2.1).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad 2.1$$

Sendo, C_f a concentração do soluto na alimentação; e

C_p a concentração do soluto no permeado.

O fluxo permeado é definido como o volume de solução que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo, conforme expresso pela equação (2.2).

$$J = \frac{V}{t \cdot A} \quad (2.2)$$

Sendo

V volume que permeia a membrana;

- t tempo;
A área de filtração da membrana.

As membranas podem ser classificadas quanto à sua natureza em: i) biológicas; vivas e não vivas; ii) sintéticas, orgânicas e inorgânicas. Quanto à morfologia, as membranas sintéticas podem ser porosas e densas (não porosas) classificando-se em: i) simétricas e; ii) assimétricas. As membranas simétricas, também denominadas de isotrópicas, possuem a mesma morfologia em toda a sua espessura que varia de 100 a 200 μm , enquanto que as assimétricas, também conhecidas como anisotrópicas, são constituídas por uma camada homogênea, muito fina, com uma espessura que pode variar entre 0,1 a 0,5 μm , suportada por uma camada porosa com uma espessura entre 50 a 150 μm . Quando essa camada fina e o suporte possuem o mesmo tipo de material, a membrana é dita integral, caso contrário é dita composta, conforme apresentado na Figura 2.3 (HABERT *et al.*, 2006).

MORFOLOGIA DE MEMBRANAS SINTÉTICAS

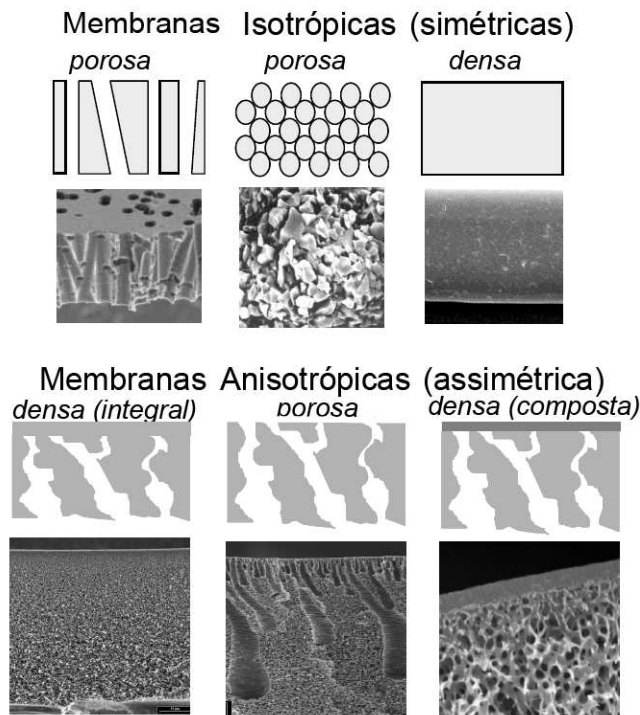


Figura 2.3 – Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas (HABERT *et al.*, 1997)

Os PSM podem ocorrer em escoamento tangencial (*cross flow*) e em escoamento convencional (*dead end*). No escoamento convencional, a solução flui perpendicularmente em direção a membrana, conforme apresentado pela Figura 2.4, onde os sólidos suspensos ficam retidos, podendo criar uma camada que diminui o fluxo permeado. Desta forma, isso requer

que o processo seja interrompido para que o meio filtrante seja limpo ou substituído. Já em escoamento tangencial, a solução flui paralelamente à superfície da membrana com velocidade e pressão constantes, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Nesse escoamento, observa-se um declínio do fluxo permeado ao longo do tempo, devido a diferentes fenômenos conhecidos como *fouling* da membrana e polarização por concentração, sendo necessária também a parada e a limpeza (HABERT *et al.*, 2006).

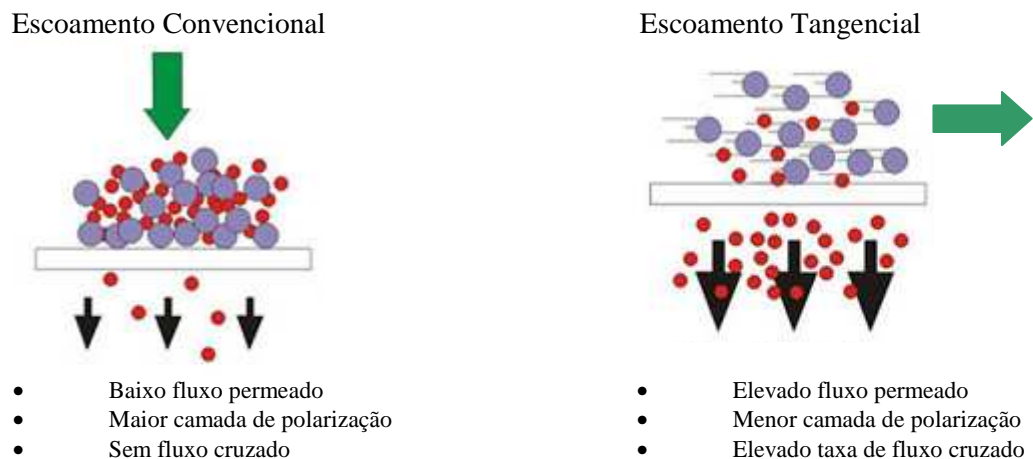


Figura 2.4 : Representação esquemática do PSM em escoamento convencional e tangencial

No PSM em escoamento tangencial, a corrente de alimentação com concentração do soluto é alimentada na superfície da membrana, dividindo-se em duas correntes: o permeado, constituído por solvente ou solução clarificada; e o concentrado ou retido, constituída por partículas e solutos rejeitados pela membrana, conforme apresentado na Figura 2.5. Desta forma, componentes com moléculas menores que o diâmetro dos poros da membrana permeiam através da membrana, enquanto que os componentes que possuem moléculas maiores são retidos. Em função da aplicação do PSM, o produto desejado pode ser o permeado ou o concentrado. Dentre os PSM em escoamento tangencial estão a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa (HABERT *et al.*, 2006).

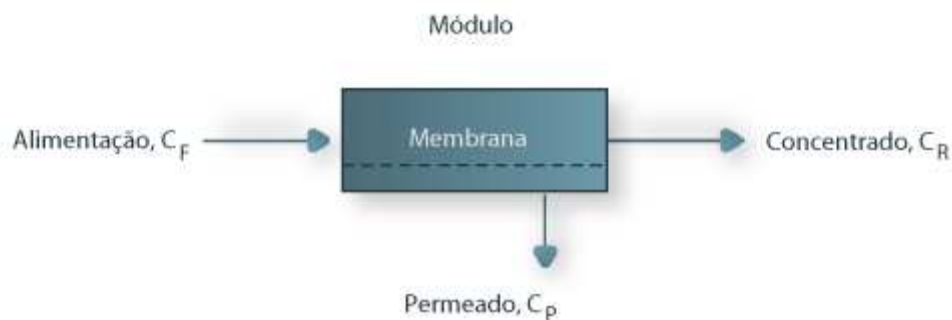


Figura 2.5: Correntes do processo de separação por membrana em escoamento tangencial

Uma representação esquemática de um PSM em escoamento tangencial é apresentada na Figura 2.6, onde se observa o meio filtrante, o permeado e o retido no interior dos poros da membrana.

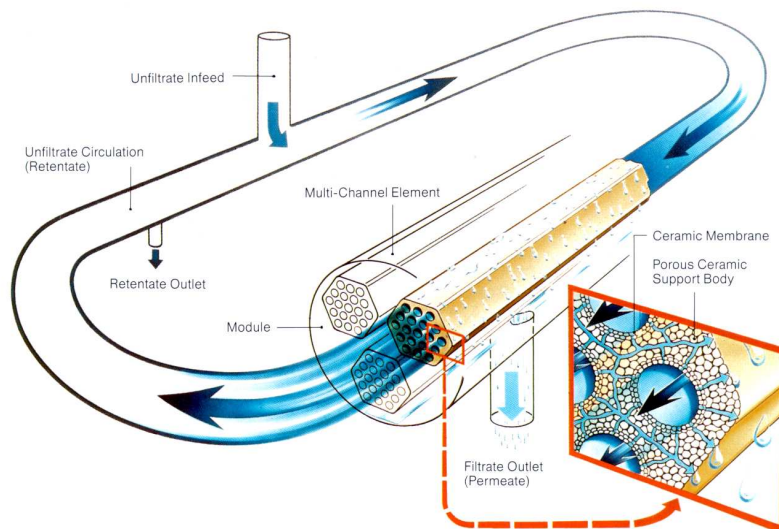


Figura 2.6 : Representação esquemática de um sistema de filtração em escoamento tangencial (SCHENK FILTER SYSTEMS, 1995).

De forma geral, os PSM podem ser divididos de acordo com a força motriz aplicada e o tamanho das partículas de soluto que são retidas pelos poros das membranas, a partir dos quais se classificam principalmente a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, a diálise, a eletrodialise, a permeação de gases e a pervaporação.

As pesquisas acerca de PSM têm sido realizadas com diversos objetivos, que ajudam no desenvolvimento de novos procedimentos operacionais e, portanto, de eficientes módulos de permeação. Dentre os estudos, destacam-se relacionar o material empregado para o preparo e a morfologia da membrana com um maior fluxo permeado, com a facilidade de higienização e com maior qualidade do produto final; compreender o fenômeno da formação de incrustações e da polarização de concentração; reduzir as interações da membrana com os solutos presentes na corrente de alimentação; comparar a utilização de membrans poliméricas e não poliméricas para a clarificação de bebidas, dentre outros.

Dentre os trabalhos apresentados para sucos e bebidas podemos citar o trabalho apresentado por BLANPAIN *et al*, (1993) onde utilizaram uma membrana Cyclopore. Os autores verificaram os mecanismos que determinam o fluxo permeado e a rejeição de proteína para a microfiltração de uma cerveja usando uma membrana Cyclopore. Os resultados experimentais foram analisados em termos de equações existentes do modelo de resistência da

membrana. Verificaram que o decaimento do fluxo segue o modelo padrão de bloqueio (SBM), assumindo que o volume de poros diminui proporcionalmente ao volume filtrado. As interações da proteína na membrana, na forma de adsorção de proteínas, produziram um composto de proteína e membrana. O acúmulo deste também chamado de "segunda membrana, segunda dinâmica", explica os perfis de rejeição característicos.

GÜELL e DAVIS, (1996), utilizaram a microfiltração tangencial por ser um método eficiente para a clarificação, estabilização e esterilização de sucos de frutas e outras suspensões biológicas. Um dos principais problemas com a aplicação desta técnica, entretanto, é a incrustação da membrana causada pela presença de proteínas e polissacarídeos. O comportamento do *fouling* de quatro membranas hidrofílicas de microfiltração de 0,2 µm (polisulfona, policarbonato, fluoreto de polivinilideno, e acetato de celulose) foi descrita para a mistura de proteína de albumina sérica bovina (BSA), lisozima (LY) e ovalbumina (OV). O estudo do *fouling* da membrana foi realizado utilizando um agitador celular, e depois analisado com microscopia eletrônica e com o declínio do fluxo, a resistência total e a concentração do permeado em parcelas contra o tempo. Durante a filtração de uma única solução de proteína usando polisulfona e das membranas de policarbonato, BSA e LY exibiu somente *fouling* interno da membrana, por um período de 3h, enquanto a OV exibiu uma fase inicial em que o *fouling* interno dominou, seguido por *fouling* externo ou de superfície da membrana. Quando misturas binárias de proteínas diferentes foram permeadas através da polisulfona e das membranas de policarbonato, o *fouling* maior da membrana foi encontrado para essas misturas contendo ovalbumina. Finalmente, a filtração de uma mistura ternária de proteína mostrou comportamentos diferentes de *fouling*, dependendo da porosidade da superfície das quatro membranas empregadas; menores porosidades da superfície exibiram *fouling* externo mais rápido da membrana.

BORNEMAN *et al*, 1997, fabricaram membranas caseiras feitas de polietersulfona (PES) e polivinilpirrolidona (PVP) para estudar e comparar com membranas de celulose comercial com o objetivo de reduzir a quantidade de polifenóis e pigmento marrom-amarelado em soluções modelo de suco de maçã. As membranas de PES / PVP foram preparadas com diferentes tamanhos de poros variando a composição PES/PVP. Em comparação com as membranas de celulose regeneradas, as membranas de PES/PVP foram mais eficazes para a redução de polifenóis, assim como descoloração. O fluxo também foi notavelmente superior. As taxas de remoção de polifenóis da solução do modelo foram até 40% para uma membrana preparada a partir de uma solução com 22,5% em peso de polímero

em que a relação PES / PVP que é de 3,5. A adsorção inicial e os valores de fluxo poderão ser restaurados facilmente regenerando as membranas em solução de NaOH 0,1 M por 30 min.

URKIAGA *et al*, 2002, utilizaram membranas de microfiltração de dez diferentes polímeros e diferentes materiais como: polietersulfona (PES), ésteres de celulose mista (CE), acetato de celulose (CA), polipropileno (PP) e nylon (NY) com diferentes diâmetros de poro e de diferentes sociedades comerciais para testes na clarificação do vinho. Uma célula agitadora foi utilizada em todos os experimentos de membrana. O objetivo foi encontrar o diâmetro de poro mais adequado, o material e o fornecedor que melhor garantisse uma higienização adequada e clareza, sem alterar as propriedades organolépticas para o vinho inicial.

VERNHET e MOUTOUNET, (2002) usaram experimentos de microfiltração, juntamente com análises bioquímicas e observações de microscopia eletrônica de varredura, para investigar a capacidade dos constituintes do vinho orgânico solúvel em filtração tangencial, no peso do respectivo impacto de polissacarídeos e polifenóis e na determinação da incidência da polaridade da membrana de superfície no *fouling*. Três membranas orgânicas foram utilizadas, apresentando tamanho de poros semelhantes ao nominal médio, diferindo em sua distribuição de tamanho dos poros e sua polaridade. Embora o tamanho dos poros fosse muito menor que o tamanho dos poros da membrana média, os polissacarídeos e polifenóis do vinho induziam a diminuição do fluxo nos primeiros minutos do processo o que não poderia ser atribuído somente à adsorção. Os resultados sugeriram que as perdas de fluxo estavam relacionadas com a agregação de constituintes do vinho na entrada dos poros e na superfície da membrana, induzida por fluxos de permeação. No geral, os polissacarídeos apresentaram maior impacto sobre a permeabilidade da membrana de polifenóis. Devido à sua forte incidência na deposição de polifenóis, a polaridade da membrana teve um grande impacto sobre a construção do depósito do *fouling*. No entanto, os montantes depositados de polissacarídeos e polifenóis sozinhos não poderiam explicar as diferenças observadas entre as membranas em termos de fluxos. Considerando-se o mecanismo proposto para a incrustação da membrana (interações entre os constituintes do vinho), essas diferenças foram bem explicadas pelas diferenças na distribuição de tamanho de poros das três membranas.

VERNHET *et al*, (2003) investigaram o impacto dos constituintes do vinho dissolvidos, colóides e partículas sobre a fixação de uma membrana orgânica de microfiltração. A microfiltração foi executada com um vinho bruto e vermelho centrifugado, com a solução do modelo de partículas recuperado da centrifugação e com permeado a partir de experimentos de microfiltração foram assim comparados. A concentração das partículas e

distribuição de tamanho foi determinada por análises de Coulter, enquanto a gama de dimensões dos constituintes coloidais foram evidenciados por meio de experimentos de espalhamento de luz dinâmico (DLS). Um exame da cinética de decomposição, juntamente com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e observações da superfície da membrana, evidenciou que a performance da microfiltração era governada por colóides e partículas pequenas. Estes constituintes induziram uma diminuição inicial do fluxo, relacionados tanto com a incrustação interna quanto a externa. A evolução da resistência da membrana global durante o processamento do vinho era governada por *fouling* externo. Foi principalmente reversível e atribuída à polarização da espécie retida na face frontal da membrana. De acordo com trabalhos anteriores, um substancial *fouling* irreversível também se desenvolveu. Com partículas grandes, as incrustações desenvolvidas, devido a formação de um bolo coerente, eram resistentes a re-dispersão. O processamento do permeado levou à formação de um bolo de superfície de matéria orgânica agregada. Estes resultados foram discutidos com o objetivo de melhor compreender os mecanismos do *fouling* durante a microfiltração do vinho.

BARROS *et al*, (2003) estudaram o comportamento do fluxo em membranas cerâmicas e de polysulfona durante a ultrafiltração tangencial (UF) de suco de abacaxi despectinizado. Os efeitos da pressão transmembrana (TMP) e da temperatura no *fouling* da membrana foram avaliados. A queda do fluxo observada usou uma forma modificada da equação diferencial clássica para descrever o processo de filtração convencional. O mecanismo de *fouling* durante a filtração tangencial (ultrafiltração) foi identificado através da determinação dos parâmetros modelados de acordo com uma regressão linear de otimização de procedimento. A análise dos resultados revelou que o processo de separação por membrana de fibra oca é controlado pelo mecanismo de formação de torta e o mecanismo de bloqueio de poro controla a membrana cerâmica tubular. O parâmetro k do modelo foi modelado com uma temperatura e pressão transmembrana em função de cada combinação suco-membrana. Foram avaliadas as propriedades físico-químicas principais do suco de abacaxi em ordem para determinar a condição que provê o fluxo permeado mais alto e que melhor clarificou o suco.

SANTIN (2004) avaliou o processo de clarificação do suco de pêssigo através do processo de separação com membranas combinado ao tratamento enzimático. A etapa de hidrólise enzimática foi introduzida antes do processo com membranas visando diminuir a viscosidade e o teor de polpa do suco e, conseqüentemente, aumentar a eficiência do processo. Verificou-se que o processo de clarificação mostrou-se muito eficiente devido à grande

redução da viscosidade e sólidos suspensos no suco. Obteve-se uma completa remoção da polpa no suco permeado resultando em suco límpido e clarificado, com pouca diferença nos demais parâmetros físico-químicos como açúcares redutores, açúcar não redutor e pH.

GOMES (2006) realizou a concentração do suco de acerola por osmose inversa. A partir do suco de acerola ultrafiltrado realizou-se a osmose inversa em três condições de operação 20, 30 e 40 bar e avaliou-se o fator de concentração, fluxo e características finais do produto, tendo obtido resultados satisfatórios quanto a substituição de processo de concentração de suco utilizando membranas.

COUTO (2008) estudou a qualidade de suco de abacaxi concentrado pelo processo de osmose inversa. O suco de abacaxi foi obtido pelo despulpamento dos frutos, sendo posteriormente centrifugado para a padronização do teor de sólidos totais. Os testes de osmose inversa foram realizados com membranas compostas de poliamida, em módulo de configuração quadro e placas. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o processo de osmose inversa foi eficaz na pré-concentração de suco de abacaxi, garantindo a manutenção da sua qualidade físico-química e sensorial.

NANDI *et al* (2010), produziram suco de limão doce (mosambi) utilizando membrana cerâmica de baixo custo. Eles utilizaram diferentes materiais de baixo custo para preparação da mesma. A estrutura, morfologia e o fluxo em água pura (PWF) da membrana preparada foram conduzidos para se aproximar das características da membrana cerâmica fabricada. Dead-end microfiltration (filtração convencional) do suco de mosambi centrifugado (CJ) bem como do suco de mosambi tratado enzimaticamente (ETCJ) foi conduzido usando a membrana preparada. Este trabalho foi endereçado à aplicabilidade da cerâmica de baixo custo para microfiltração do suco de mosambi. A membrana cerâmica foi preparada usando matéria-primas inorgânicas disponíveis localmente e de baixo custo, tais como caolin, quartzo, feldspato, carbonato de sódio, ácido bórico e metasilicato de sódio. Foram apresentados pelos autores várias propriedades físico-químicas da clarificação do suco de mosambi centrifugado (CJ) e do suco de mosambi tratado enzimaticamente (ETCJ). Os mesmos observaram que houve melhora significativa na cor e turbidez do suco de mosambi após a clarificação. A cor diminuiu de 0,69 do suco em natural (FJ) para 0,0953 do suco centrifugado (CJ) e de 0,48 para 0,0232 do suco tratado enzimaticamente (ETCJ). A turbidez aumentou de 53,73-93,39% para CJ e 67,87-98,98% para ETCJ. Isto foi devido à remoção de substâncias pecticas presentes no suco. A remoção de 100% do conteúdo de sólido solúvel no álcool (AIS) foi observado para ETCJ. No entanto, uma pequena quantidade de AIS foi

encontrado no permeado de CJ. A viscosidade diminuiu de 1,61 para 1,45 mPa s e 1,56–1,42 mPa s para CJ e ETCJ, respectivamente. A redução da viscosidade foi devido à remoção de substâncias pécnicas no suco. No entanto, as propriedades valiosas dos sucos, tais como pH, sólidos solúveis, acidez, densidade não variaram significativamente tanto para CJ como ETCJ. Estes resultados concordam com os resultados relatados na literatura para a clarificação de suco de mosambi usando membrana polimérica (RAI *et al.*, 2006). Os mesmos recomendaram que o tratamento enzimático é fortemente recomendado antes da MF do suco para melhorar o ciclo de vida da membrana e competência da membrana no processamento do sumo da fruta. Concluíram que as membranas cerâmicas de baixo custo são promissoras para processamento do suco de mosambi.

ONSEKIZOGLU *et al* (2010) avaliaram o potencial do processo de membrana integrada a clarificação e a concentração de suco de maçã, considerando o impacto sobre a qualidade do produto. O suco fresco de maçã, com um conteúdo de sólidos solúveis totais (SST) de 12 °Brix foi previamente clarificado pela combinação da aplicação de agentes de refino (gelatina e bentonite) e ultrafiltração (UF) com membranas de 10 kDa e 100 kDa de peso molecular de corte (MWCO) em escala de laboratório. O suco clarificado foi então concentrado por destilação osmótica (DO), destilação de membrana (DM), o funcionamento acoplado da DO e DM ou por evaporação térmica convencional até 65 °Brix. O efeito das diferentes clarificações e concentrações por processos de formação de 5-hidroximetilfurfural (HMF), retenção de compostos bioativos (fenólicos compostos, ácidos orgânicos, glicose, frutose e sacarose) e sua eficiência na preservação naturais de cor e aroma (trans-2-Hexenaldimetilacetil, o composto mais relevantes no aroma do suco maçã foi avaliado a fim de manter um produto de alta qualidade. A nova membrana baseada em técnicas de concentração era muito eficiente, pois as características do produto foram muito semelhantes ao do suco de maçã, especialmente relativas à retenção de cor natural brilhante e aroma agradável, que são significativamente perdidas durante a evaporação térmica. Os compostos fenólicos, ácidos orgânicos e açúcares foram muito estáveis em todos os processos de concentração, incluindo a evaporação térmica. A maior retenção de trans-2-Hexenaldimetilacetil foi observada com o processo de evaporação osmótica em relação ao processo de destilação de membrana. A operação acoplada de DO e DM pode ser a alternativa mais promissora entre todas as concentrações do processo analisado, mantendo quase todo o conteúdo do trans-2-Hexenaldimetilacetil do suco clarificado por causa da temperatura de funcionamento consideravelmente baixa e curto tempo de processamento.

GURAK *et al* (2010) concentraram suco de uva até 28,5 °Brix por osmose inversa. O sumo de uvas concentrado apresentou aumento no conteúdo total titulável de antocianina, acidez e compostos fenólicos, densidade de cor e índice de cor proporcional ao fator de concentração volumétrica. Mesmo quando se aplica a osmose inversa como alternativa para outros processos de concentração de suco têm sido estipulados que se deve realizar sob condições de temperatura moderada, sendo possível concentrar o suco de uva em uma temperatura mais alta, 50 °C, sem a diminuição de sua qualidade funcional, aumentando assim o fluxo de permeado e melhorando a eficiência desta tecnologia. Segundo os autores a osmose inversa deve ser considerada como um processo de pré-concentração que pode ser combinada com outras tecnologias para concentrar sucos de frutas até 60 °Brix, conforme exigido pela indústria de suco de frutas, evitando perda de qualidade.

CISSÉ *et al* (2011) estudaram a concentração atérmica por evaporação osmótica de extrato roselle, sucos de maçã e uva sem impacto na qualidade. Foi utilizada uma planta piloto osmótica EURODIA / CIRAD, com membrana de fibra oca de polipropileno, onde a mesma apresentou um bom potencial para concentrar sucos de frutas e extratos vegetais. Extrato de roselle pode ser concentrado, a temperaturas entre 35 e 45 °C, por evaporação osmótica para tanto quanto 535-615 g kg⁻¹ TSS, com um fluxo de evaporação média de 1,1 a 1,5 kg/m²h. A qualidade do concentrado obtido foi semelhante ao extrato inicial de roselle. A evaporação osmótica não modificou o conteúdo de açúcares, ácidos, polifenóis, ou antocianinas. Apesar de perdas relativas de compostos de aroma, a qualidade aromática também foi preservada. A evaporação osmótica é uma tecnologia com um potencial interessante para concentrar, em baixas temperaturas, sucos de frutas tropicais e extratos de plantas, mantendo as suas características físico-químicas, bioquímicas, nutricionais e sensoriais. Com a planta piloto industrial utilizada e nas condições operacionais testadas, o fluxo de evaporação pode ser previsto, utilizando o número de Reynolds.

2.3 Comportamento Reológico

Nos processos de separação por membranas, o conhecimento do comportamento reológico do fluido é de grande importância. Dependendo do comportamento da viscosidade do fluido quando submetido a tensões cisalhantes há necessidade de maiores gastos com bombeamento e também o fluxo que permeia a membrana pode ser facilitado ou dificultado.

VIDAL *et al.* (2000) estudaram o efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga e constataram que o comportamento reológico apresentado foi

pseudoplástico. SILVA *et al.* (2005) avaliaram os efeitos da concentração e da temperatura no comportamento reológico do suco de acerola e verificaram que o mesmo apresentou um forte comportamento não newtoniano, com características pseudoplásticas para todas as faixas de temperatura e composição estudadas. VITALI e RAO (1984), avaliando os efeitos da temperatura e da concentração do suco de laranja concentrado, verificaram o comportamento de fluido pseudoplástico e que o modelo de Arrhenius descreveu muito bem o efeito da temperatura sobre a viscosidade. Após os experimentos, os autores concluíram que a ultrafiltração do suco de laranja apresentou uma ótima redução de turbidez e não apresentou variações significativas nas demais características físico-químicas avaliadas neste trabalho. Foi constatado que o suco de laranja apresenta comportamento reológico de fluido newtoniano para todas as amostras analisadas e que o mesmo possui viscosidade maior que o da água devido ao fato dele ser mais espesso.

OLIVEIRA *et al.* (2006), verificaram que os processos de separação por membranas em fluxo tangencial têm se mostrado como uma alternativa em substituição às técnicas clássicas de filtração. Isso tem ocorrido, pois esses processos eliminam os resíduos gerados pelo método convencional e combinam a clarificação, estabilização e a esterilização em uma operação contínua de filtração. Neste trabalho, teve-se como objetivo estudar o comportamento reológico do vinho branco submetido a uma clarificação com membrana cerâmica de diâmetro médio de poros de 0,05 μm a 2 bar e 20°C nas amostras de alimentado, permeado e retido. Obteve-se uma considerável redução na turbidez e não foi constatada variação significativa nas demais análises físico-químicas realizadas a ponto de descaracterizar o vinho obtido. Notou-se nas amostras de alimentado, retido e permeado o comportamento reológico de fluido newtoniano.

2.4 A Microfiltração, Ultrafiltração e a Osmose Inversa

De forma geral, os PSM podem ser divididos de acordo com a força motriz aplicada e o tamanho das partículas de soluto que são retidas pelos poros das membranas, a partir dos quais se classificam principalmente a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, a diálise, a eletrodialise, a permeação de gases e a pervaporação.

2.4.1 Microfiltração

Processo convectivo, que se aplica em pressões baixas na faixa entre 0,1 – 1 bar, retendo partículas coloidais e em suspensão, além de alguns microorganismos. As membranas de microfiltração possuem tamanho de poro na faixa de 0,1 – 10 μm . É o PSM que mais se

aproxima da filtração clássica. Tem como permeado água e sais dissolvidos. Exemplos de aplicação são: clarificação de vinhos e cervejas; esterilização bacteriana; concentração de células etc. (HABERT *et al.*, 2006).

2.4.2 Ultrafiltração

Processo convectivo aplicável sob gradiente de pressão na faixa de 0,5 – 5 bar, capaz de separar sólidos suspensos e solúveis de alto peso molecular ($PM > 5000$), tendo como permeado água e solutos orgânicos, tais como açúcares e sais de baixo peso molecular. As membranas de ultrafiltração são densas e possuem poros menores, que compreendem a faixa entre 0,001 – 1 μm , e desta forma a força motriz necessária é maior para que o processo de separação ocorra. Exemplos de aplicação são: fracionamento e concentração de proteínas; recuperação de pigmentos e óleos. A ultrafiltração também tem sido utilizada como pré-filtração de sistemas de osmose inversa, visto que garante a remoção de macromoléculas (HABERT *et al.*, 2006).

2.4.3 Osmose Inversa

Também denominado osmose reversa, consiste no PSM que age sob o mecanismo de difusão, sendo aplicável sob gradiente de pressão mecânica superior à pressão osmótica (20 – 100 bar). Conforme mostra a Figura 2.7, diferentemente do fluxo osmótico, essa pressão é aplicada no lado mais concentrado, promovendo a remoção de sólidos solúveis ou em suspensão, produzindo como permeado água de alta pureza. As membranas de osmose inversa são microporosas com tamanho na faixa entre 10^{-4} – 10^{-2} μm . São exemplos de aplicação: dessalinização de água; concentração de sucos de frutas e leite; desmineralização de água, dentre outros (HABERT *et al.*, 2006).

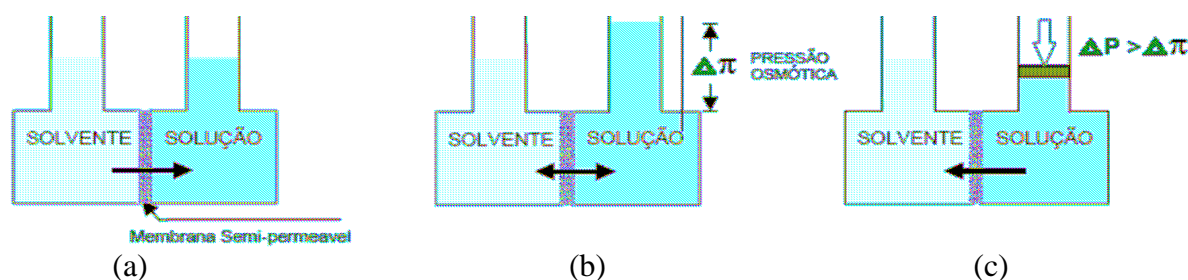


Figura 2.7 : Representação esquemática do processo que age sob gradiente de concentração: (a) fluxo osmótico; (b) equilíbrio osmótico; (c) osmose inversa

2.5 Efeitos limitantes do fluxo permeado

Como a membrana é seletiva, ocorre o acúmulo de solutos que são rejeitados pela membrana, resultando em uma camada concentrada na interface da mesma que confere maior resistência à transferência de massa. Esse fenômeno é denominado de polarização por concentração e corresponde a um dos fatores limitantes do uso de membranas. Outros fatores, tais como as interações físico-químicas entre o soluto e a membrana, o pH da solução, a morfologia da membrana, o diâmetro dos poros, fluidodinâmica, pressão, temperatura e velocidade do fluxo de alimentação no módulo de separação, implicam resistências adicionais à transferência de massa, devido ao fenômeno de *fouling*.

Portanto, a principal limitação dos PSM está nos efeitos que limitam o fluxo permeado ao longo do tempo, diminuindo a vida útil da membrana, os quais são caracterizados pelo fenômeno de polarização por concentração e pelo fenômeno de *fouling*. A polarização por concentração consiste basicamente na formação de uma camada limite de concentração próxima à superfície da membrana, conforme apresentado na Figura 2.8. Já o *fouling* é caracterizado pela adsorção de partículas sobre a superfície ou interior dos poros das membranas e/ou formação da camada gel, também denominada de camada de torta, conforme apresentado na Figura 2.8.

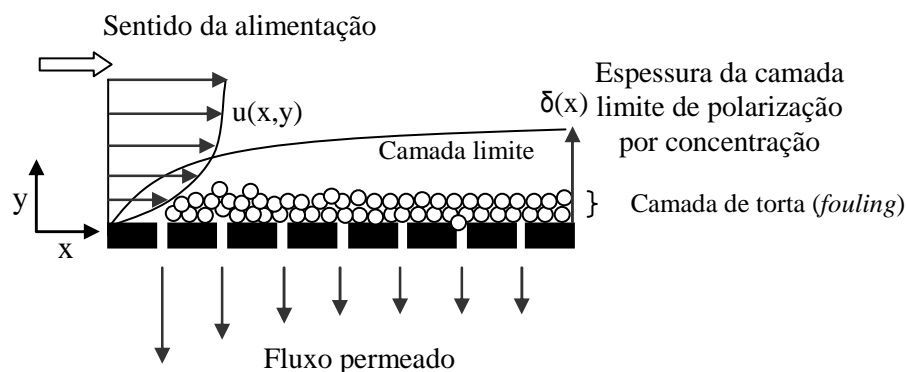


Figura 2.8: Representação esquemática da camada de polarização por concentração e *fouling* em escoamento tangencial (RIPPERGER e ALTMANN, 2002)

A formação da camada de polarização por concentração e da camada de torta (*fouling*) podem ser minimizadas quando condições operacionais ótimas são adotadas. Um razoável desempenho dos PSM pode ser observado aumentando-se a velocidade de escoamento tangencial, o que implica aumento da turbulência e, conseqüentemente, redução da camada de polarização por concentração. Já o *fouling* reversível pode ser minimizado por meio de eficientes métodos de limpeza da membrana. Por outro lado, o *fouling* irreversível é

caracterizado pelo acúmulo de partículas que não podem ser removidas por nenhum tratamento químico.

2.5.1 Polarização por Concentração

A polarização por concentração é um fenômeno comum a qualquer tipo de PSM, caracterizado pela formação de uma camada de elevada concentração de partículas próximas à superfície da membrana. Segundo NIJHUIS *et al* (1991), a utilização de fluxo tangencial permite uma minimização significativa do problema, pois simples alterações na fluidodinâmica do processo podem estabilizar a polarização por concentração e permitir que a separação ocorra com eficiência no regime estabelecido. Entretanto, segundo PEREIRA *et al* (1998) não é possível extinguir o fenômeno de polarização por concentração, mesmo adotando-se as melhores condições operacionais e uma membrana eficiente.

2.5.2 Mecanismos de fouling

O *fouling* da membrana é considerado a principal desvantagem de sua aplicação, devido às frequentes limpezas ou substituição da membrana, e principalmente pelo aumento do custo operacional ocasionado pelo maior consumo de energia, em consequência à redução do fluxo permeado ao longo do tempo.

Os principais fenômenos que caracterizam os mecanismos de *fouling* são: o bloqueio completo dos poros da membrana; o bloqueio parcial dos poros; o bloqueio interno dos poros devido à adsorção de partículas no seu interior; a formação de torta ou camada gel, devido à adsorção de partículas à superfície da membrana e/ou resultante de altas concentrações de soluto na superfície da membrana. Representações esquemáticas desses fenômenos podem ser visualizadas Figura 2.9.

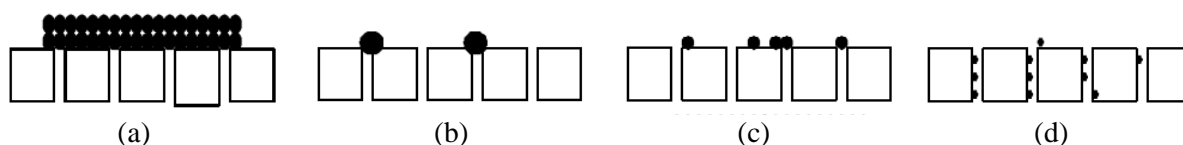


Figura 2.9: Representações esquemáticas dos mecanismos de *fouling* (GOMES *et al*, 2008): (a) camada de torta; (b) bloqueio total; (c) bloqueio parcial; (d) bloqueio interno

O bloqueio completo de poros ocorre quando o diâmetro das partículas são maiores que o diâmetro dos poros da membrana, resultando na obstrução completa dos mesmos, e, por conseguinte reduzindo a superfície da membrana. Assim, a redução do fluxo permeado é proporcional à redução da área de superfície da membrana relativa aos poros não bloqueados.

No bloqueio parcial dos poros, as partículas apresentam tamanhos similares ao diâmetro dos poros e, desta forma, a obstrução ocorre parcialmente pela sobreposição de mais de uma partícula na superfície. Por outro lado, o bloqueio interno dos poros resulta no declínio do fluxo permeado, devido às reduções dos volumes dos poros, ou seja, redução do diâmetro dos poros da membrana em virtude da adsorção interna. Esse mecanismo de *fouling* é característico de partículas do soluto com diâmetro menor que o diâmetro dos poros. Além desses bloqueios, a formação de torta ou camada gel é comumente observada como um dos mecanismos de *fouling*, sendo uma característica de solutos com concentrações elevadas e partículas com diâmetro maiores que o diâmetro dos poros, ocasionando o acúmulo de partículas em camadas sobrepostas na superfície da membrana (GIORNO *et al*, 1998).

Assim, de forma geral, o declínio do fluxo permeado ao longo do tempo ocorre em função dos diâmetros das partículas do soluto e dos poros da membrana. A redução do diâmetro dos poros das membranas resulta em um declínio moderado no fluxo permeado, devido às partículas menores que se depositam nas paredes dos poros. E por outro lado, um declínio acentuado no fluxo permeado pode ocorrer devido às partículas de tamanho similar aos poros da membrana e às partículas maiores que os poros.

Portanto, dentre os fatores que afetam o *fouling* estão aspectos relativos à morfologia da membrana, tais como a geometria, material, porosidade, rugosidade, tamanho de poros, hidrofobicidade etc, além das propriedades físico-químicas da solução a ser filtrada e das condições operacionais do processo, tais como pressão transmembrana, velocidade tangencial e limpeza.

Segundo BARROS (2002), os pré-tratamentos utilizando enzimas conferem um aumento acentuado aos fluxos de permeado obtidos nos processos de clarificação por UF dos sucos de frutas. A diminuição do fluxo é devido ao *fouling* na membrana por complexos de altas massas moleculares como as pectinas. As enzimas pectinase, celulase e hemicelulase são muito usadas no processamento de sucos para aumentar o rendimento dos mesmos, degradando polissacarídeos estruturais que interferem na extração, filtração, clarificação e concentração de sucos.

2.6 Modelos Matemáticos para o mecanismo de *fouling*

O fluxo permeado foi ajustado pelo modelo matemático descrito pela equação (2.3), o qual foi proposto por FIELD *et al.* (1995). Este modelo descreve o declínio do fluxo ao longo do tempo em escoamento tangencial, à pressão constante, podendo caracterizar o mecanismo

de *fouling*, a partir do valor do parâmetros n , conforme apresentado na Tabela 2.3 e do parâmetro k considerado como a constante empírica relacionada aos fenômenos experimentais. Segundo FIELD *et al.*, (1995) o fluxo crítico corresponde ao fluxo permeado que ocorre antes do *fouling*, ou seja, consiste no maior fluxo permeado onde não se observa a redução do fluxo com o tempo. Este modelo foi adaptado do modelo proposto por HERMIA (1982), o qual descreve o volume permeado em filtração transversal à pressão constante, a partir da equação (2.4), capaz de caracterizar o mecanismo de *fouling*, conforme a Tabela 2.3.

$$\frac{dJ}{dt} = -k(J - J^*)J^{2-n} \quad (2.3)$$

Sendo J o fluxo permeado, J^* o fluxo crítico e t o tempo

$$\frac{dt^2}{dV^2} = -k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.4)$$

As mudanças que ocorrem na estrutura e distribuição de tamanho de partículas nas tortas de ultra e microfiltração podem ser justificadas quando se considera o fluxo crítico (que é o fluxo inicial, que não conduz ao declínio de fluxo devido ao *fouling*, durante o processo de MF e UF; se o fluxo inicial for maior do que o fluxo crítico, o *fouling* ocorrerá). Segundo FIELD citado em SCOTT e HUGHES (1996), o conceito de fluxo crítico tem consequências para o início do processo (*start-up*).

Tabela 2.3 – Valores para o parâmetro n que caracterizam o mecanismo de *fouling*

Mecanismo de <i>fouling</i>	Parâmetro n
Camada de torta	0
Bloqueio parcial dos poros	1
Bloqueio interno dos poros	1,5
Bloqueio completo dos poros	2

Na Figura 2.10 pode-se observar o perfil do fluxo permeado em função do tempo para a solução apresenta comportamentos diferentes quando o fluxo ocorre em escoamento convencional e tangencial, respectivamente. É possível observar que no escoamento tangencial o efeito da polarização por concentração e do *fouling* são menores se comparados ao escoamento convencional. Os perfis são apresentados para o solvente puro (1) e para a solução (2 e 3), ver Figura 2.10a.

Para o escoamento tangencial, a Figura 2.10b indica que o comportamento do perfil de fluxo permeado em função do tempo observado somente para o efeito da polarização por concentração, resulta em um declínio no fluxo, até que o estado estacionário seja atingido, conforme apresentado pelo perfil 2. Por outro lado, conforme apresentado pelo perfil 3, o declínio do fluxo permeado continua suavemente quando a polarização por concentração e o mecanismo de *fouling* surgem durante o processo de separação.

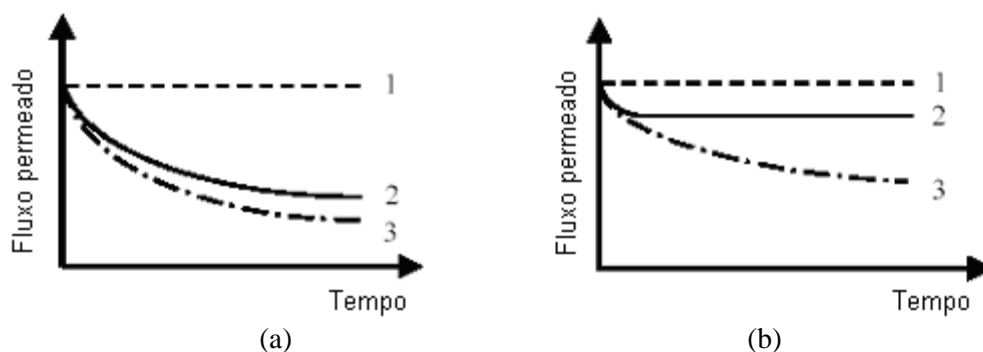


Figura 2.10: Perfil do fluxo permeado em função do tempo para solvente puro (1); solução (2 e 3) (PEREIRA *et al*, 2005): (a) escoamento convencional; (b) escoamento tangencial

Conforme apresentado na Figura 2.11, o comportamento típico do fluxo permeado em escoamento tangencial é o seu declínio acentuado logo nos primeiros instantes, devido à alta concentração de soluto na superfície da membrana que caracteriza a polarização por concentração. Em seguida, o declínio do fluxo prossegue gradualmente, devido à precipitação do soluto acumulado na polarização por concentração, resultando em outros mecanismos resistivos que caracterizarão o fenômeno de *fouling*. Desta forma, tem-se o último estágio do perfil de fluxo permeado, o qual mostra um comportamento suavemente decrescente que representa o *fouling* da membrana.

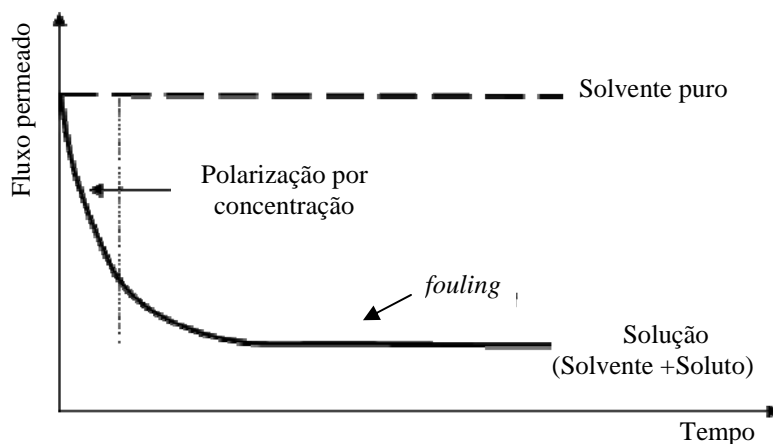


Figura 2.11: Perfil do fluxo permeado em função do tempo em escoamento tangencial (HABERT *et al*, 2006)

A análise da literatura apresentada mostra que existe uma gama de aplicações dos PSM, para sucos de frutas, vinhos e etc., as informações a respeito do suco de uva são muito escassas. Assim, este trabalho apresenta uma metodologia para o estudo da concentração do suco de uva utilizando processos com membranas. O mesmo se desenvolverá por intermédio de uma micro/ultrafiltração seguido de osmose inversa do permeado da micro/ultrafiltração.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta da Uva e Preparo da Polpa

Para a realização dos experimentos utilizou-se a polpa de uva da variedade Isabel, cuja coleta foi realizada no Distrito de Xaxim, Município de Toledo-PR. As uvas recém colhidas foram lavadas e aquecidas até 70°C e em seguida despulpadas em um equipamento apropriado (despolpadeira), e acondicionadas em embalagens plásticas de 15 Kg, em um total de 285 kg e armazenadas em câmara fria. A polpa congelada foi transportada para Maringá e acondicionada em freezer horizontal na temperatura de 4°C, no DEQ/UEM-Bloco D90. A polpa era descongelada para utilização ao longo do trabalho. Durante o procedimento experimental, objetivou-se utilizar o mesmo lote do produto, e quando isso não foi possível, uma nova caracterização físico-química foi realizada para a amostra.

3.2 Membranas Utilizadas

Os experimentos de microfiltração e ultrafiltração foram realizados utilizando-se membranas cerâmicas tubulares (α -Al₂O₃/TiO₂) Shumacher GmbH-Ti, cujas características são apresentadas na Tabela 3.1, as quais foram disponibilizadas pelo laboratório de processos de separação do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UEM).

Tabela 3.1 – Características da membrana cerâmica tubular utilizada nos experimentos de micro/ultrafiltração

Característica	Valor
Diâmetro médio dos poros	0,05 µm; 0,1 µm e 0,2 µm
Comprimento	25 cm
Diâmetro interno	0,70 cm
Área de filtração	0,005 m ²

Os ensaios de osmose inversa foram realizados utilizando membranas em espiral, de filme composto, modelo BW30–2514 da FILMTEC, cujas características são apresentadas na Tabela 3.2. Tais membranas apresentam rejeição de 99% de solução de NaCl, 2.000 ppm de soluto a 15,5 bar, 25°C e pH=7.

Tabela 3.2 – Características da membrana espiral utilizada nos experimentos de osmose inversa

Pressão máxima de operação	Altura	Diâmetro	Área de filtração
41 bar	355,6 mm	63,5 mm	1,3 m ²

3.3 Pré-tratamento da Polpa de Uva

Como estudo complementar foram realizados diferentes pré-tratamentos na polpa de uva para avaliar sua influência no fluxo de permeado durante a micro/ultrafiltração em membrana cerâmica, bem como avaliar as características físico-químicas do permeado ao longo do tempo de processamento, quando ocorre o aumento do fator de concentração.

Visto que os sucos de frutas despulpados são ricos em partículas insolúveis e em materiais em suspensão, os pré-tratamentos, tais como as reações químicas e enzimáticas, a centrifugação e a pré-filtração, são essenciais como etapas preliminares aos processos de micro/ultrafiltração para preservar a eficiência da membrana, minimizando a formação de camada de torta e a polarização por concentração. Desta forma, a polpa de uva foi submetida a duas etapas de pré-tratamento: a centrifugação e o tratamento enzimático.

3.3.1 Centrifugação

Após o descongelamento, a polpa de uva foi centrifugada a 3000 rpm, durante 15 minutos em centrífuga C3.12 marca JOUAN (BALISCHI, 2002). Após a centrifugação (de 3,5 a 5 litros), o sobrenadante foi encaminhado ao tratamento enzimático e posteriormente à micro/ultrafiltração.

3.3.2 Tratamento enzimático

Visando à melhoria das condições reológicas do suco, o tratamento enzimático da polpa de uva foi realizado buscando as suas melhores condições operacionais, conforme descrito por BALISCHI (2002), BARROS (2002) e PRATO (2003), para posterior processo de clarificação e concentração.

Duas enzimas Novozymes foram testadas em diferentes temperaturas, concentrações e tempos de tratamento. A enzima Novozym 33095 (pectino liase) foi testada nas temperaturas de 35 e 45 °C e a enzima Ultrazym AFP L (poligalacturonase celulase) foi testada nas temperaturas de 25 e 35 °C. Segundo informações técnicas do fabricante, nessas temperaturas ocorrem as maiores percentagens de atividade pectolítica.

As concentrações utilizadas para as enzimas foram de 50, 100 e 150 ppm, com tempos de tratamento de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos, adotando-se a amostra controle, sem adição de enzimas, no tempo inicial. Depois de alcançados os tempos de tratamento, todas as amostras foram desativadas, a fim de interromper a ação enzimática.

A amostra foi preparada para o tratamento enzimático por meio do descongelamento e homogeneização da polpa de uva em um bécker, com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, com uma proveta, foram distribuídos volumes iguais a 100 ml de polpa em vários erlenmeyers de 250 ml, devidamente tampados com papel de alumínio, a fim de se evitar a evaporação da água presente na polpa.

Os tratamentos enzimáticos foram realizados em um banho termostaticado, com agitação controlada. Após a estabilização da temperatura desejada no *Shaker*, os erlenmeyers foram colocados no banho e deixados por aproximadamente 15 minutos, para que fosse atingida a temperatura desejada da amostra. Considerou-se como tempo zero, o instante em que as amostras estavam estabilizadas termostaticamente. Neste momento, foi realizada a adição da enzima. Antes de serem adicionadas na polpa, as enzimas foram diluídas com água destilada em balão de 10 ml.

Atingidos os tempos de tratamento, as amostras foram retiradas do *Shaker* e desativadas, sendo deixadas em água à temperatura de 70°C por cerca de 20 minutos.

As análises físico-químicas foram realizadas na amostra controle e demais amostras tratadas enzimaticamente. As análises realizadas foram: teor de polpa, cor, turbidez, sólidos totais, °Brix, pH e acidez total titulável.

Para a determinação da enzima a ser utilizada nos ensaios de micro/ultrafiltração, foi realizada uma análise estatística dos resultados por intermédio do *software* estatístico SAS 9.1 ®. Após a análise foi determinada qual a condição de tratamento e a escolha da enzima a ser utilizada foi a Novozym 33095.

Assim, a polpa de uva foi submetida a uma centrifugação e o sobrenadante da mesma encaminhado ao tratamento enzimático com a enzima Novozym 33095 (dentro das condições estabelecidas) e encaminhada às etapas de micro/ultrafiltração com as membranas de 0,05, 0,1 e 0,2 µm de diâmetros médios de poro, o permeado encaminhado para a osmose inversa, o retido da micro/ultrafiltração que não foi reservado para futura recomposição de suco juntamente com o concentrado da osmose inversa, conforme o diagrama simplificado do procedimento experimental apresentado na Figura 3.1.

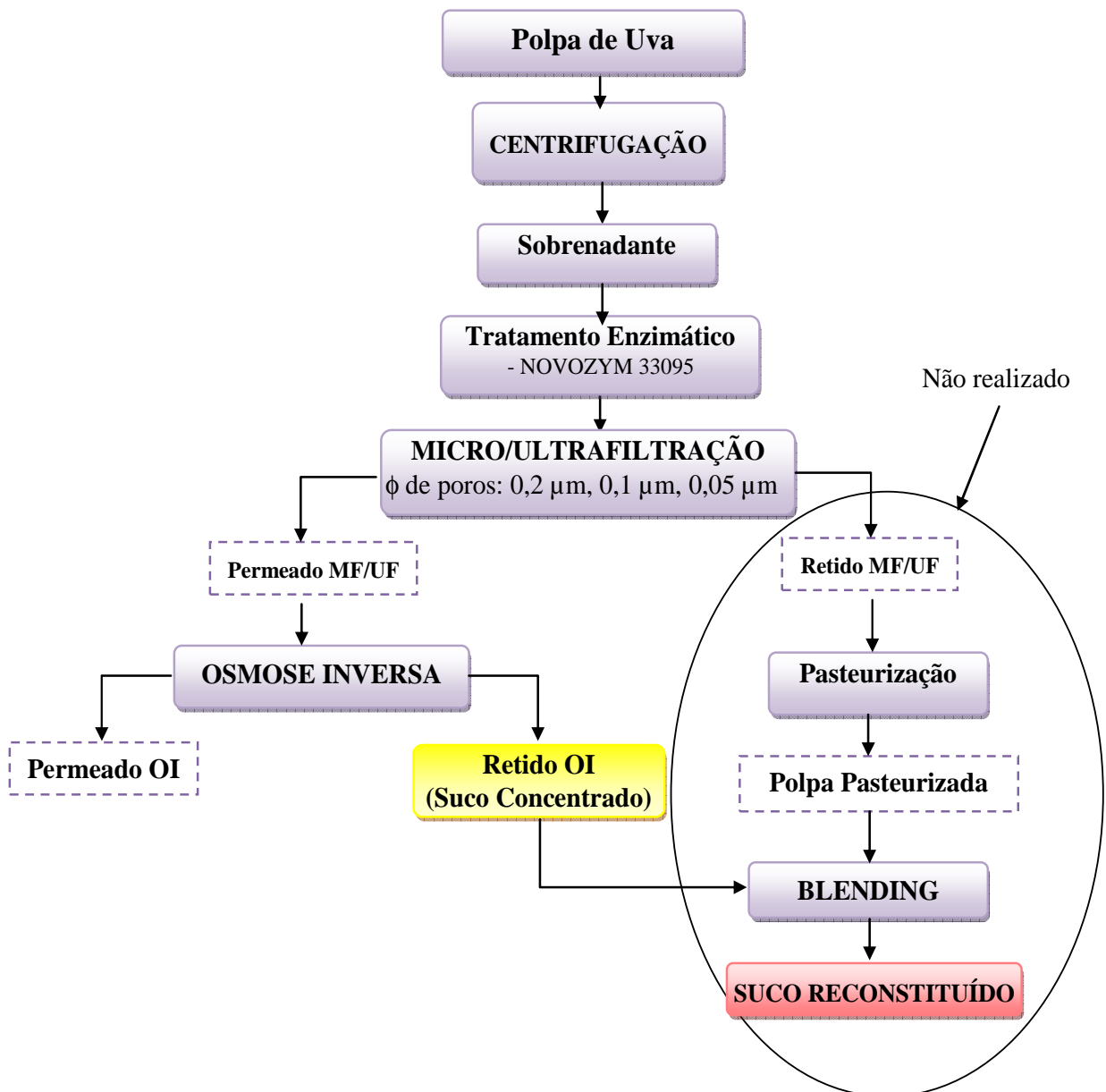


Figura 3.1: Diagrama simplificado para a obtenção do suco de uva clarificado pelos processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI)

3.4 Micro/Ultrafiltração

Os experimentos de clarificação foram realizados na unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH, modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, disponível no Laboratório de Processos de Separação do DEQ/UEM, cuja representação esquemática pode ser visualizada na Figura 3.2. A unidade piloto opera em escoamento tangencial, com velocidade tangencial máxima de 4,17 m/s, e possui um tanque de alimentação estimado em um volume útil de 5 litros.

O procedimento de clarificação por micro/ultrafiltração foi realizado nas condições experimentais, visando o melhor fluxo e qualidade de permeado da uva, conforme descritas por PRATO (2003).

Utilizando-se as membranas com diâmetro médio de poros de 0,05; 0,1 e 0,2 μm , a polpa de uva resultante do pré-tratamento (centrifugação e tratamento enzimático sem a etapa de desativação da enzima) foi submetida à microfiltração e ultrafiltração nas temperaturas de 30 e 40°C (faixa de temperatura para conservar algumas propriedades parâmetros físico-químicos) e nas pressões de 1, 2 e 3 bar. As temperaturas e pressões adotadas nos ensaios são justificadas pelos valores extraídos da literatura acerca das melhores condições experimentais aplicadas na clarificação de sucos de fruta.

Os experimentos foram conduzidos de acordo com o método de concentração por batelada, coletando separadamente a linha de permeado e recirculando o retido, conforme pode ser visualizado na esquematização da unidade piloto apresentado na Figura 3.2 e fotografias da unidade na Figura 3.3.

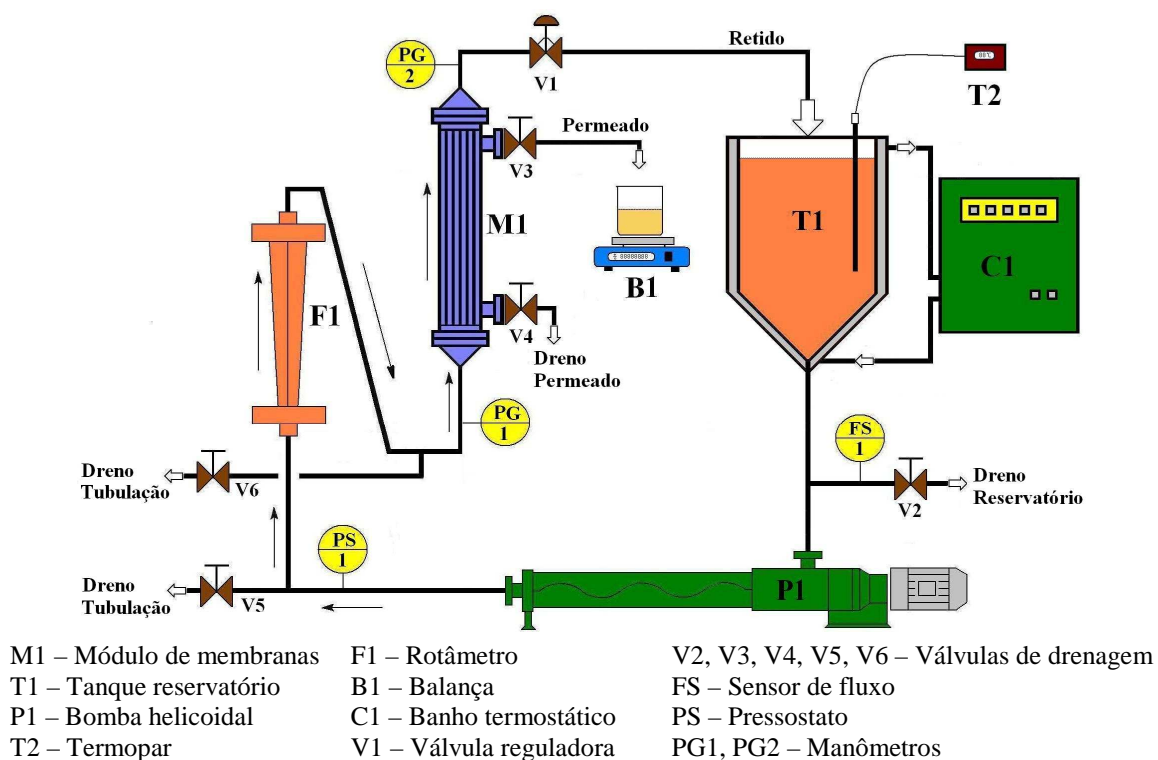


Figura 3.2: Representação esquemática da unidade experimental de micro/ultrafiltração

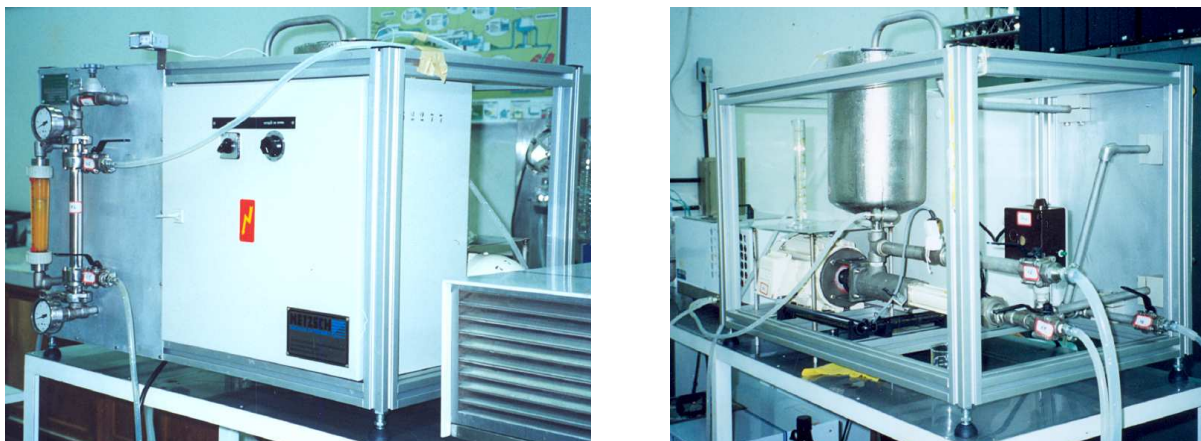


Figura 3.3: Unidade piloto de micro/ultrafiltração: (a) vista frontal; (b) vista lateral

3.5 Osmose Inversa

Os experimentos de osmose inversa foram realizados em um módulo disponível no Laboratório de Processos de Separação do DEQ/UEM, o qual pode ser visualizado nas Figuras 3.4 e 3.5. Conforme a representação esquemática apresentada na Figura 3.4, o módulo de osmose inversa consiste em um tanque de alimentação com volume útil de 15 litros, uma bomba de pistão modelo G-10 (Hidra-Cell), um motor de 4 Hp, um termômetro bimetálico e um manômetro.

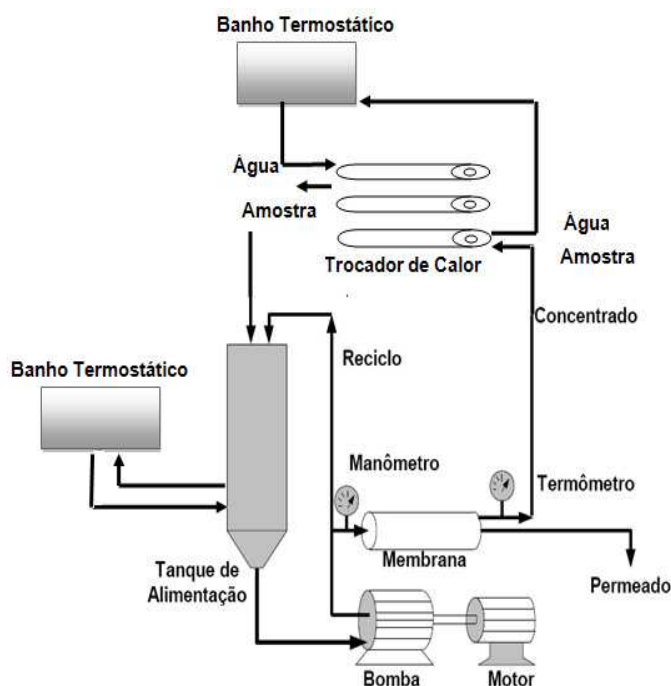
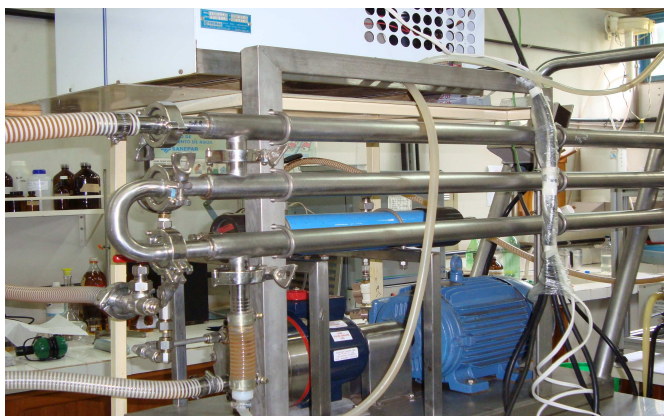


Figura 3.4: Representação esquemática do módulo de osmose inversa



(a)



(b)

Figura 3.5: Módulo de osmose inversa: (a) vista frontal; (b) vista lateral

3.6 Quantificação do fluxo permeado

O fluxo permeado em função do tempo foi determinado para a microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa, por meio da equação (3.1).

$$J = \frac{\Delta m}{t A} \quad (3.1)$$

Sendo J o valor de fluxo de permeado ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$); Δm a massa de permeado coletada durante o tempo (kg); t o tempo durante o qual a amostra foi coletada (s) e A a área de filtração da membrana (m^2).

3.7 Caracterização do Suco

Os métodos analíticos empregados na caracterização das amostras obtidas na micro/ultrafiltração e osmose inversa foram realizados nos laboratórios do DEQ/UEM. Todos os métodos estão descritos em seguida:

3.7.1 pH

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Digimed DM 20, onde a calibração foi realizada com soluções padrões de pH 4 e 7, a 25 °C (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.7.2 Sólidos solúveis (°Brix)

Para a determinação de sólidos solúveis utilizou-se um refratômetro Shimadzu (Blawsch & Lomb) modelo ABBE-3L, com correção de temperaturas para 20 °C (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.7.3 Acidez total

A determinação da acidez total utilizada foi pelo método titulométrico utilizando NaOH e fenoftaleína (Anexo A).

3.7.4 Sólidos totais

Este parâmetro foi obtido por meio de secagem em estufa a 70 °C, até massa constante, % massa (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.7.5 Cor

Este parâmetro foi determinado utilizando-se um espectrofotômetro (Portable Datalogging Spectrophotometer, HACH DR/2010). A intensidade de cor foi avaliada medindo-se as absorbâncias dos sucos despulpados e clarificados, para ambos os retidos e permeados, nos comprimentos de onda de 440 nm. Desta forma, foi observado o grau de clarificação dos sucos, expresso em % T. Estes mesmos valores de comprimento de onda foram utilizados por FERNANDES (1999), BALISCHI (2002), e PRATO (2003).

3.7.6 Turbidez

A turbidez dos sucos foi determinada por meio de leitura direta no comprimento de onda de 860 nm (no espectrofotômetro - Portable Datalogging Spectrophotometer, HACH DR/2010). Este mesmo valor de comprimento de onda foi utilizado também por BARROS (2002), BALISCHI (2002) e PRATO (2003). Resultados expressos em FAU (Formazin Attenuation Units, onde 1 FAU= 1 NTU).

3.7.7 Massa específica

Este parâmetro corresponde à relação entre a massa e o volume, o qual foi determinado utilizando um picnômetro à temperatura ambiente, cujos valores são expressos em g/cm³.

3.8 Procedimento de Limpeza da Membrana

3.8.1 Micro/Ultrafiltração e Limpeza da Membrana

Para este procedimento, primeiro inicia-se com os passos para a retirada da membrana do módulo, conforme descrição no Anexo B, e em seguida os procedimentos para limpeza da membrana, que consiste em realizar 12 enxágues com solução de NaOH 0,8% a 60°C e 8 enxágues com água deionizada a 60°C.

Após o procedimento anterior, procedeu-se a verificação do fluxo com água deionizada. Se o fluxo não fosse até 95% do fluxo inicial, reiniciava-se o procedimento de limpeza da membrana até obtenção do fluxo desejado.

3.8.2 Osmose Inversa e Limpeza da Membrana

A limpeza da membrana do módulo consiste em procedimento padrão, conforme instruções do fabricante, após as bateladas de concentração do suco.

Primeiramente, enxaguando-se com água limpa até retirada total do suco e, posteriormente, circulando-se uma solução de NaOH 0,01%. A solução foi recirculada por 1 hora à temperatura média de 25 °C, na pressão transmembrana de 5 bar. Após este tratamento enxágua-se novamente com água destilada, até retorno do pH original.

Após cada tratamento de limpeza, foi medida a permeabilidade da água na membrana à temperatura média de 25°C e em condições de pressão fixa.

3.9 Modelagem Matemática e Análise Estatística

O mecanismo de *fouling* foi caracterizado pelo ajuste do modelo proposto por FIELD *et al.*, (1995) aos dados experimentais de fluxo permeado em função do tempo, conforme a equação (2.3) apresentada na seção 2.6. Assim, o fenômeno responsável pelo *fouling* foi determinado pelo valor do parâmetro n do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de microfiltração e ultrafiltração.

$$\frac{dJ}{dt} = -k(J - J^*)J^{2-n} \quad (2.3)$$

3.9.1 Determinação dos parâmetros dos modelos

Para os modelos que contêm dois parâmetros, a estimativa destes valores pode ser determinada facilmente por meio da linearização das equações. Contudo, a linearização torna-se difícil em modelos que contêm três parâmetros. Além disso, geralmente, os parâmetros obtidos linearmente não são os que melhor se ajustam aos dados experimentais, devido ao erro associado às variáveis dependentes obtidas durante o procedimento. Os métodos de otimização de modelos não lineares fornecem melhores resultados (HO, 2006). Em geral, os métodos de otimização aplicados na estimativa de parâmetros são eficientes, mas podem não garantir a otimidade global dos resultados, convergindo para valores ótimos locais, dificultando, portanto a interpretação física de qual fenômeno de *fouling* predomina no processo. O algoritmo de otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization* – PSO), foi aplicado para a determinação dos parâmetros k e n do modelo de FIELD *et al.*, (1995), por meio do ajuste não-linear aos dados experimentais, aplicando-se como critério de otimização a minimização da função objetivo, descrita pela equação (3.2). Além desses parâmetros, o fluxo crítico foi adicionado como parâmetro a ser otimizado durante o procedimento de otimização.

$$F.O. = \sum_{i=1}^n \left(\frac{f_i^{exp} - f_i^{pred}}{f_i^{exp}} \right)^2 \quad (3.2)$$

Sendo f^{exp} valor do fluxo obtido experimentalmente e f^{pred} valor do fluxo predito pelo modelo.

O algoritmo PSO foi implementado no *software* Maple 14[®], conforme descrito por TRIGUEROS *et al.*, (2010), executado no *Windows* 7, utilizando-se um microcomputador Intel[®] Core™ i7-930, 2.8 GHz e 8 GB de memória RAM.

3.9.2 Análise Estatística

Os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos nas etapas de tratamento enzimático e após a micro/ultrafiltração foram analisados utilizando o *software* estatístico SAS 9.1[®] por intermédio do teste de Tukey.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Polpa

A polpa de uva foi caracterizada por meio de análises dos parâmetros físico-químicos: pH, cor, turbidez, sólidos solúveis e acidez total, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.1. A caracterização foi realizada para a polpa original e para a mesma centrifugada, onde foi possível observar uma elevada redução nos valores dos parâmetros cor e turbidez.

Tabela 4.1 - Parâmetros físico-químicos da polpa original e centrifugada em duplicata

Parâmetros	Amostra original	Amostra centrifugada
pH	3,1	2,95
Cor (mg PCto/L)	31.000	3.900
Turbidez (FAU)	8.700	600
sólidos solúveis (°Brix)	11,0	11,7
acidez total titulável (% v/m)	13,5	14,0

4.2 Influência do tratamento enzimático

Por intermédio de análises físico-químicas das amostras pré-tratadas, determinou-se a enzima mais eficiente e a melhor condição experimental para o tratamento enzimático da amostra, a qual foi encaminhada para o processo de micro/ultrafiltração. Os dados originais das análises dos parâmetros são apresentados no Apêndice A.

4.2.1 Acidez total titulável

Os resultados obtidos para o parâmetro acidez total titulável para a enzima Novozym 33095, estão apresentados no Apêndice A1.1. Estes dados foram analisados, conforme apresentado nas Tabelas 4.2 e 4.3. Os valores do parâmetro acidez para as temperaturas de 35 e 45 °C apresentaram um nível de significância maior que 5%, apresentando médias de acidez significativamente diferentes: 13,8398^b (35°C) e 15,0336^a (45°C). Enquanto para a variável tempo os valores obtidos para o parâmetro acidez não foram significativamente diferentes (menor que 5%). Para a variável concentração foram significativamente diferentes. Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.2 – Resultados para a acidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
Acidez	14,7850 ^a	14,0300 ^a	14,5100 ^a	14,1300 ^a	14,5050 ^a	14,5050 ^a	14,5917 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.3 – Resultados para a acidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Concentração	0	50	100	150
Acidez	14,7850 ^b	13,0600 ^c	13,6642 ^c	14,7850 ^b

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Da mesma forma, os resultados obtidos para o parâmetro acidez total titulável para a enzima Ultrazym AFP L, estão apresentados no Apêndice A1.2. Estes dados foram analisados, conforme apresentado nas Tabelas 4.4 e 4.5. Os valores do parâmetro acidez para as temperaturas de 25 e 35 °C apresentaram um nível de significância maior que 5%, apresentando médias de acidez significativamente diferentes: 16,1264^b (25°C) e 17,2945^a (35°C). Enquanto para a variável tempo os valores obtidos para o parâmetro acidez não foram significativamente diferentes (menor que 5%). Para a variável concentração não foram significativamente diferentes, exceto para a concentração de 150 ppm. Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.4 – Resultados para a acidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
Acidez	17,4858 ^a	16,6458 ^a	17,1133 ^a	17,0217 ^a	16,4517 ^a	16,1783 ^a	16,0767 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.5 – Resultados para a acidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Concentração	0	50	100	150
Acidez	17,4858 ^a	17,0621 ^a	17,2942 ^a	15,3875 ^b

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

4.1.2 Sólidos solúveis (°Brix)

Os resultados obtidos para o parâmetro sólidos solúveis (°Brix) para a enzima Novozym 33095, estão apresentados no Apêndice A2.1. Estes dados foram analisados, conforme apresentado nas Tabelas 4.6 e 4.7. Os valores do parâmetro sólidos solúveis (°Brix) para as temperaturas de 35 e 45 °C apresentaram um nível de significância maior que 5%, apresentando médias de sólidos solúveis (°Brix) significativamente diferentes: 8,2333^b (35°C) e 12,1857^a (45°C). Para a variável tempo, os valores obtidos para o parâmetro sólidos solúveis

(°Brix) não foram significativamente diferentes (menor que 5%). Para a variável concentração, eles foram significativamente diferentes. Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.6 – Resultados para os sólidos solúveis (°Brix) obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
°Brix	10,4500 ^a	9,9667 ^a	10,4667 ^a	10,1333 ^a	10,1167 ^a	10,5500 ^a	9,7833 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.7 – Resultados para os sólidos solúveis (°Brix) obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
°Brix	10,4500 ^{ab}	9,5917 ^b	10,1750 ^{ab}	10,7417 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Da mesma forma, os resultados obtidos para o parâmetro sólidos solúveis (°Brix) para a enzima Ultrazym AFP L, estão apresentados no Apêndice A2.2. Estes dados foram analisados, conforme apresentado nas Tabelas 4.8 e 4.9. Os valores do parâmetro sólidos solúveis (°Brix) para as temperaturas de 25 e 35 °C apresentaram um nível de significância maior que 5%, apresentando médias de sólidos solúveis (°Brix) significativamente diferentes: 10,4476^b (25°C) e 11,1714^a (35°C). Enquanto para a variável tempo os valores obtidos para o parâmetro sólidos solúveis (°Brix) não foram significativamente diferentes (menor que 5%). Para a variável concentração foram significativamente diferentes. Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.8 – Resultados para os sólidos solúveis (°Brix) obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
°Brix	11,2500 ^a	10,7833 ^a	11,1000 ^a	11,0000 ^a	10,7500 ^a	10,3667 ^a	10,4167 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.9 - Resultados para os sólidos solúveis (^oBrix) obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
^o Brix	11,2500 ^a	10,6917 ^{ab}	11,1583 ^{ab}	10,3583 ^b

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

4.1.3 Cor

Os resultados obtidos para o parâmetro cor para a enzima Novozym 33095, estão apresentados no Apêndice A3.1. Os resultados obtidos para o parâmetro cor foram analisados, conforme apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11. Os valores do parâmetro cor para as temperaturas de 35 e 45 °C apresentaram um nível de significância menor que 5%, não apresentando médias de cor significativamente diferentes: 27.260^a (35°C) e 28.693^a (45°C). Enquanto para a variável tempo os valores obtidos para o parâmetro cor não foram significativamente diferentes (menor que 5%). Para a variável concentração também não foram significativamente diferentes. Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.10 - Resultados para cor obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
Cor	26.767 ^a	24.167 ^a	29.917 ^a	28.200 ^a	28.933 ^a	30.177 ^a	27.683 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4. 11 - Resultados para cor obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
Cor	26.767 ^a	27.600 ^a	30.250 ^a	26.683 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Da mesma forma, os resultados obtidos para o parâmetro cor para a enzima Ultrazym AFP L, estão apresentados no Apêndice A3.2. Os resultados obtidos para o parâmetro cor foram analisados, conforme apresentados nas Tabelas 4.12 e 4.13. Os valores do parâmetro cor para as temperaturas de 25 e 35 °C apresentaram um nível de significância menor que 5%, não apresentando médias de cor significativamente diferentes: 35.569^a (25°C) e 37.290^a (35°C). Para as variáveis tempo e concentração, os valores obtidos para o parâmetro cor foram

significativamente diferentes (maior que 5%). Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.12 - Resultados para cor obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
Cor	32.475 ^b	36.233 ^{ab}	40.950 ^a	38.950 ^{ab}	34.783 ^{ab}	37.850 ^{ab}	33.767 ^{ab}

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.13 - Resultados para cor obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
Cor	32.475 ^b	41.358 ^a	33.792 ^b	36.117 ^b

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

4.1.4 pH

Os resultados obtidos para o parâmetro pH para a enzima Novozym 33095, estão apresentados no Apêndice A4.1. Os resultados obtidos para o parâmetro pH foram analisados, conforme apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15. Os valores do parâmetro pH para as temperaturas de 35 e 45 °C apresentaram um nível de significância maior que 5%, apresentando médias de pH significativamente diferentes: 3,26810^a (35°C) e 3,18357^b (45°C). Para a variável tempo, os valores obtidos para o parâmetro pH não foram significativamente diferentes (menor que 5%). Para a variável concentração, não foram diferentes, exceto para a concentração de 150 ppm. Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.14 - Resultados para o pH obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
pH	3,23417 ^a	3,24000 ^a	3,25833 ^a	3,21167 ^a	3,20667 ^a	3,21167 ^a	3,21833 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.15 - Resultados para o pH obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
pH	3,23417 ^a	3,26500 ^a	3,25333 ^a	3,15500 ^b

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Da mesma forma, os resultados obtidos para o parâmetro pH para a enzima Ultrazym AFP L, estão apresentados no Apêndice A4.2. Os resultados obtidos para o parâmetro pH foram analisados, conforme apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17, para a enzima. Os valores do parâmetro pH para as temperaturas de 25 e 35 °C apresentaram um nível de significância maior que 5%, apresentando médias de pH significativamente diferentes: 3,09571^a (25°C) e 3,07333^b (35°C). Para as variáveis tempo e concentração, os valores obtidos para o parâmetro pH foram significativamente diferentes (maior que 5%). Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.16 - Resultados para o pH obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
pH	3,09833 ^{ab}	3,13667 ^a	3,12500 ^a	3,10833 ^a	3,09167 ^{ab}	3,04500 ^{bc}	2,98667 ^c

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.17 - Resultados para o pH obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
pH	3,09833 ^{ab}	3,12917 ^a	3,05500 ^c	3,06250 ^{bc}

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Comparando com os resultados de RIZZON, MANFROI e MENEGUZZO (1998), o pH de todas as amostras ficou dentro da faixa prevista.

4.1.5 Sólidos totais

Os resultados obtidos para o parâmetro sólidos totais para a enzima Novozym 33095, estão apresentados no Apêndice A5.1. Os resultados obtidos para o parâmetro sólidos totais foram analisados, conforme apresentados nas Tabelas 4.18 e 4.19. Os valores do parâmetro sólidos totais para as temperaturas de 35 e 45 °C apresentaram um nível de significância maior que 5%, apresentando médias de sólidos totais significativamente diferentes: 7,8256^b (35°C) e 8,5190^a (45°C). Enquanto para a variável tempo os valores obtidos para o parâmetro sólidos totais não foram significativamente diferentes (menor que 5%), para a variável concentração foram significativamente diferentes. Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.18 - Resultados para os sólidos totais obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Tempo (min)	0	15	30	45	60	75	90
Sólidos Totais (%m/m)	8,4000 ^a	7,7667 ^a	8,1167 ^a	7,9167 ^a	7,9500 ^a	7,9833 ^a	8,0333 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.19 - Resultados para os sólidos totais obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
Sólidos Totais (%m/m)	8,4000 ^b	7,1333 ^d	7,7500 ^c	9,0000 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Da mesma forma, os resultados obtidos para o parâmetro sólidos totais para a enzima Ultrazym AFP L, estão apresentados no Apêndice A5.2. Os resultados obtidos para o parâmetro sólidos totais foram analisados, conforme apresentados nas Tabelas 4.20 e 4.21. Os valores do parâmetro sólidos totais para as temperaturas de 25 e 35 °C apresentaram um nível de significância maior que 5%, apresentando médias de sólidos totais significativamente diferentes: 8,8857^b (25°C) e 10,3714^a (35°C). Para as variáveis tempo e concentração, os valores obtidos para o parâmetro sólidos totais não foram significativamente diferentes (menor que 5%). Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.20 - Resultados para os sólidos totais obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
Sólidos totais (% m/m)	10,1500 ^a	9,3833 ^a	9,9667 ^a	9,5500 ^a	9,0500 ^a	9,3000 ^a	10,0000 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.21 - Resultados para os sólidos totais obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
Sólidos totais (% m/m)	10,1500 ^a	9,4333 ^a	9,6750 ^a	9,5167 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

4.1.6 Turbidez

Os resultados obtidos para o parâmetro turbidez para a enzima Novozym 33095, estão apresentados no Apêndice A6.1. Os resultados obtidos para o parâmetro turbidez foram analisados, conforme apresentados nas Tabelas 4.22 e 4.23. Os valores do parâmetro turbidez para as temperaturas de 35 e 45 °C não apresentaram um nível de significância maior que 5%, não apresentando médias de turbidez significativamente diferentes: 7.278,6^a (35°C) e 7.688,1^a (45°C). Para as variáveis tempo e concentração, os valores obtidos para o parâmetro turbidez foram significativamente diferentes (maior que 5%). Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.22 - Resultados para a turbidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
Turbidez	6.500,0 ^{ab}	5.616,7 ^b	6.866,7 ^{ab}	9.366,7 ^a	7.850,0 ^{ab}	8.3366,7 ^{ab}	7.816,7 ^{ab}

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.23 - Resultados para a turbidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 35 e 45°C (Enzima Novozym 33095)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
Turbidez	6.500,0 ^b	7.175,0 ^{ab}	8.508,3 ^a	7.258,3 ^{ab}

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Da mesma forma, os resultados obtidos para o parâmetro turbidez para a enzima Ultrazym AFP L, estão apresentados no Apêndice A6.2. Os resultados obtidos para o parâmetro turbidez foram analisados, conforme apresentados nas Tabelas 4.24 e 4.25. Os valores do parâmetro turbidez para as temperaturas de 25 e 35 °C não apresentaram um nível de significância maior que 5%, não apresentando médias de turbidez significativamente diferentes: 8.804,8^a (25°C) e 8.745,2^a (35°C). Enquanto para a variável tempo os valores obtidos para o parâmetro turbidez não foram significativamente diferentes (menor que 5%), para a variável concentração foram significativamente diferentes. Todas as análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 4.24 - Resultados para a turbidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável tempo antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Tempo	0	15	30	45	60	75	90
Turbidez	8.241,7 ^a	9.983,3 ^a	9.766,7 ^a	8.600,0 ^a	7.666,7 ^a	9.650,0 ^a	7.516,7 ^a

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Tabela 4.25 - Resultados para a turbidez obtidos pelo software SAS 9.1 ® para a variável concentração antes e após o tratamento enzimático nas temperaturas de 25 e 35 °C (Enzima Ultrazym AFP L)

Concentração (ppm)	0	50	100	150
Turbidez	8.241,7 ^b	10.225,0 ^a	8.041,7 ^b	8.325,0 ^{ab}

(^a) médias seguidas de mesma letra minúscula (a,b,c,d,e,f,g), dentro de cada coluna, não diferem entre si a $p \geq 0,05$

Na Tabela 4.26 é apresentado um resumo dos principais resultados, obtidos para todas as condições de temperatura, tempo e concentração estudadas.

Tabela 4.26 - Melhores resultados para as condições de tratamento enzimático

Variáveis	Temperatura (° C)		Concentração (ppm)		Tempo (min)	
	Novozym 33095	Ultrazym AFP L	Novozym 33095	Ultrazym AFP L	Novozym 33095	Ultrazym AFP L
Acidez		35		50		15
° Brix		35		50		15
Sólidos Totais		25		50		15
Cor	35	25	50	100	15	90
Turbidez		25		100		15
pH		35		100		15

OBS: A melhor condição é: Enzima – Novozym 33095®, Concentração = 50 ppm, T = 35°C e t = 15 min.

Na Tabela 4.26 podemos verificar que para a enzima Novozym os resultados para temperatura, concentração e tempo foram mais homogêneos em todos os parâmetros analisados. Dessa forma, considerando a Tabela 4.26, vemos que o fator tempo não sofreu alteração para as condições aplicadas na enzima Novozym. Os fatores temperatura e concentração não variaram para a enzima Novozym. Deste modo foi escolhida a enzima Novozym 33095 para o pré-tratamento enzimático, nas condições de 50 ppm de concentração, tempo de 15 minutos e 35°C de temperatura.

Na Tabela 4.27 são apresentados os valores médios obtidos para a enzima escolhida para o tratamento enzimático, verificando-se o comparativo entre os parâmetros do suco de uva (sobrenadante da centrifugação) tratado enzimaticamente, o mesmo sem o tratamento enzimático e o obtido da literatura.

Tabela 4.27: Os valores médios obtidos pelo Teste de Tukey dos parâmetros analisados para a enzima Novozym 33095

Parâmetros	15 minutos, 50 ppm e 35°C		Parâmetros da literatura**
	Novozym 33095	Amostra controle	Suco de uva brasileiro
Turbidez (FAU)	4.550	8.700	-
Cor (mg PCto/L)	25.900	31.550	-
pH	3,45	3,36	2,80 – 3,43
Sólidos solúveis (°Brix)	7,4	7,9	12,8 – 18,9
Acidez total titulável (%v/m)	12,82	13,95	-
Sólidos totais (%m/m)	6,7	7,7	-

** Fonte: Rizzon *et al* (1998).

4.2 Experimentos de Micro/Ultrafiltração

Após a determinação da melhor condição do tratamento enzimático passamos a etapa de micro/ultrafiltração. Foram utilizadas membranas tubulares cerâmicas, com diâmetros médios de poros (ϕ) de 0,2 e 0,1 μ m (Microfiltração) e 0,05 μ m (Ultrafiltração). As membranas foram caracterizadas e após a realização dos experimentos, obteve-se o fluxo em função do tempo para todas as membranas nas temperaturas de 30°C e 40°C (faixa de temperatura para evitar a decomposição da vitamina C presente no suco), e pressões de 1, 2 e 3 bar, conforme apresentado na Tabela 4.28. Foram utilizados os parâmetros como pressão e temperatura, num total de 18 experimentos realizados em duplicata.

Tabela 4.28 – Números dos testes experimentais de micro/ultrafiltração com suco de uva

Pressão	1bar		2bar		3bar	
	30°C	40°C	30°C	40°C	30°C	40°C
Temperatura						
$\phi = 0,2 \mu\text{m}$	1	4	7	10	13	16
$\phi = 0,1 \mu\text{m}$	2	5	8	11	14	17
$\phi = 0,05 \mu\text{m}$	3	6	9	12	15	18

*Suco de Uva – Suco de Uva Centrifugado e Tratado com a Enzima NOVOZYM 33095.

Cada número (1 à 18) refere-se a cada experimento conduzido, por exemplo: 1, 7 e 13 (membrana de 0,2 μ m, na temperatura de 30°C e pressão de 1, 2 e 3 bar respectivamente).

As temperaturas e pressões adotadas nos ensaios são justificadas pelos valores extraídos da literatura acerca das melhores condições experimentais aplicadas na clarificação de sucos de fruta.

Operou-se na unidade piloto de ultra/microfiltração com a vazão de recirculação fornecida pela bomba (550L/h). Todo o permeado foi coletado, enquanto o retido reciclado ao tanque de alimentação. Desta forma, o suco no tanque de alimentação tornou-se cada vez mais concentrado, influenciando o fluxo de permeado.

O fluxo de permeado com água destilada na membrana limpa, a 30°C e 3 bar foi tomado como parâmetro para garantir que a membrana estivesse sempre limpa após cada corrida na micro/ultrafiltração da polpa de uva, tolerando-se no entanto até 20% de perda do fluxo original devido a problemas de entupimento na membrana. Valores de fluxo para as membranas cerâmicas de 0,05, 0,1 e 0,2µm de diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 4.29.

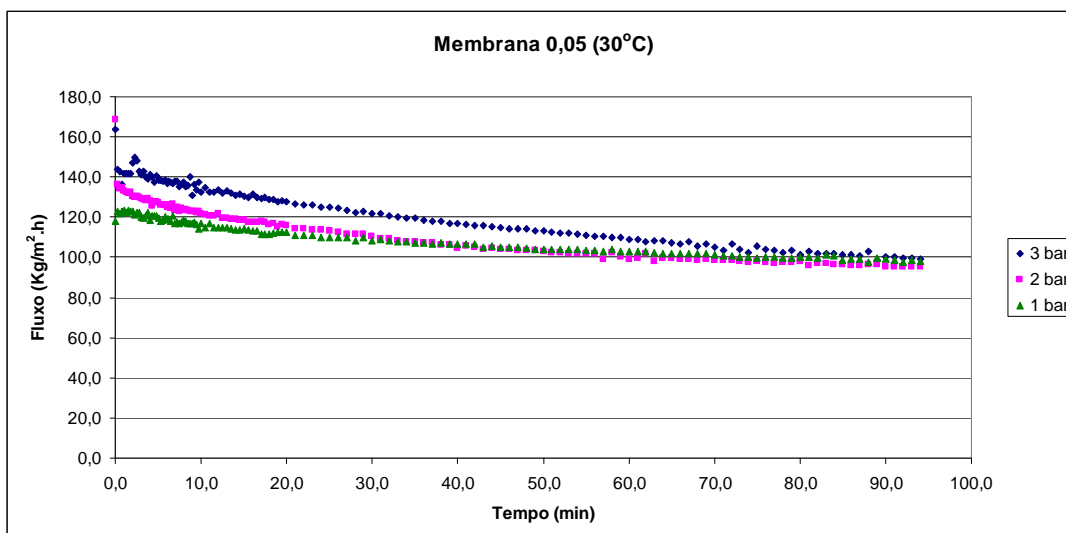
Tabela 4.29 - Fluxo médio de permeado com água pura na micro/ultrafiltração a 30° C e 3 bar

Membrana (ϕ de poros)	0,05 μm	0,1 μm	0,2 μm
Fluxo (kg/ h.m^2)	2.305,00	3.769,00	3.638,00

4.2.1 Desempenho do Fluxo Permeado na Microfiltração e Ultrafiltração

Verificou-se inicialmente um fluxo de permeado do suco de uva muito baixo em relação ao obtido com água (Tabela 4.29). O decaimento no fluxo de permeado foi observado com o passar do tempo de processo, o que pode estar relacionado ao aumento da concentração do suco com o passar do tempo e isto obviamente vai reduzir o fluxo e terá uma influência maior do que a contínua ação enzimática. A variação dos fluxos com o tempo em função de pressão (1, 2 e 3 bar) e temperatura de 30°C para as membranas de 0,05, 0,1 e 0,2 μm podem ser observados nas Figuras 4.1 a 4.3.

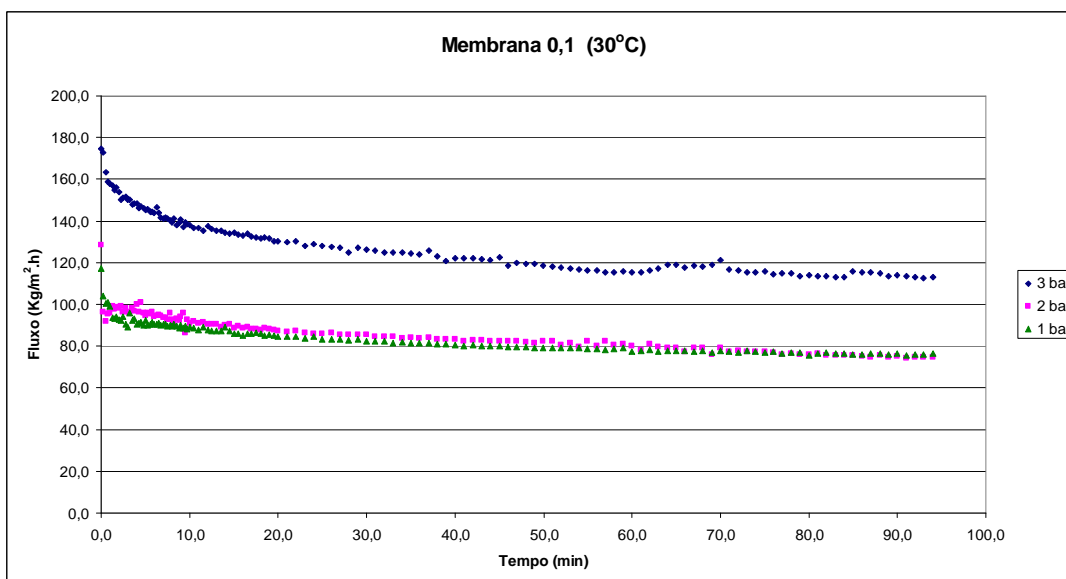
O fluxo médio apresentado nas figuras é a média aritmética calculada dos fluxos onde após determinado tempo de experimento (normalmente entre os cinco a dez últimos pontos medidos) se mantiveram próximos ou quase sem variação.



Fluxo Médio:	3 bar	2 bar	1 bar
kg/m ² .h	100,44	96,54	99,54

Figura 4.1: Fluxo permeado em função do tempo para a ultrafiltração com membrana de 0,05 µm à 30°C

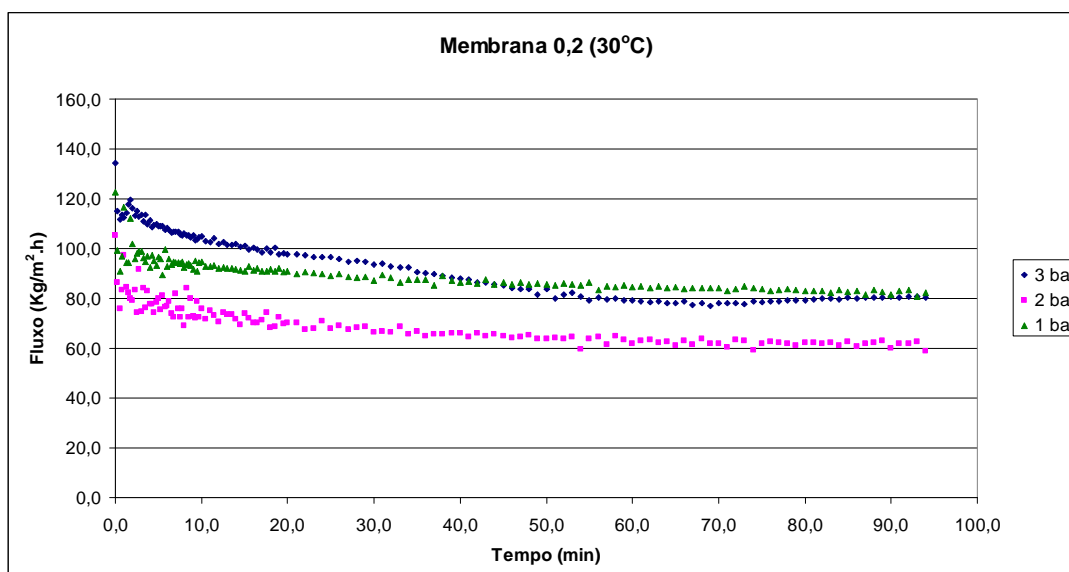
A Figura 4.1 apresenta o fluxo permeado do suco de uva para a ultrafiltração com a membrana de 0,05 µm a 30°C.



Fluxo Médio:	3 bar	2 bar	1 bar
kg/m ² .h	118,00	77,83	76,91

Figura 4.2: Fluxo permeado em função do tempo para a microfiltração com membrana de 0,1 µm à 30°C

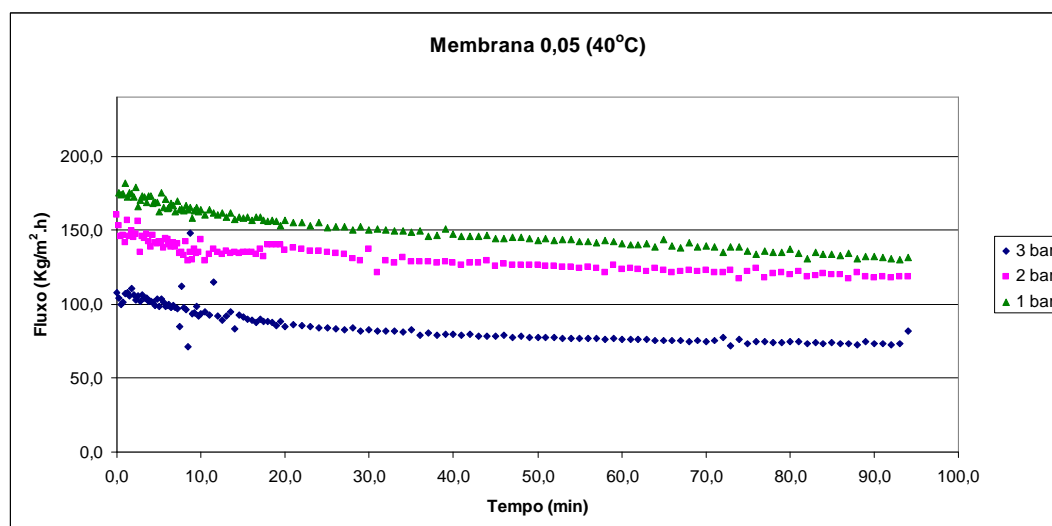
A Figura 4.2 apresenta o fluxo permeado do suco de uva para a ultrafiltração com a membrana de 0,1 µm a 30°C.



Fluxo Médio:	3 bar	2 bar	1 bar	
	kg/m ² .h	79,28	63,01	83,01

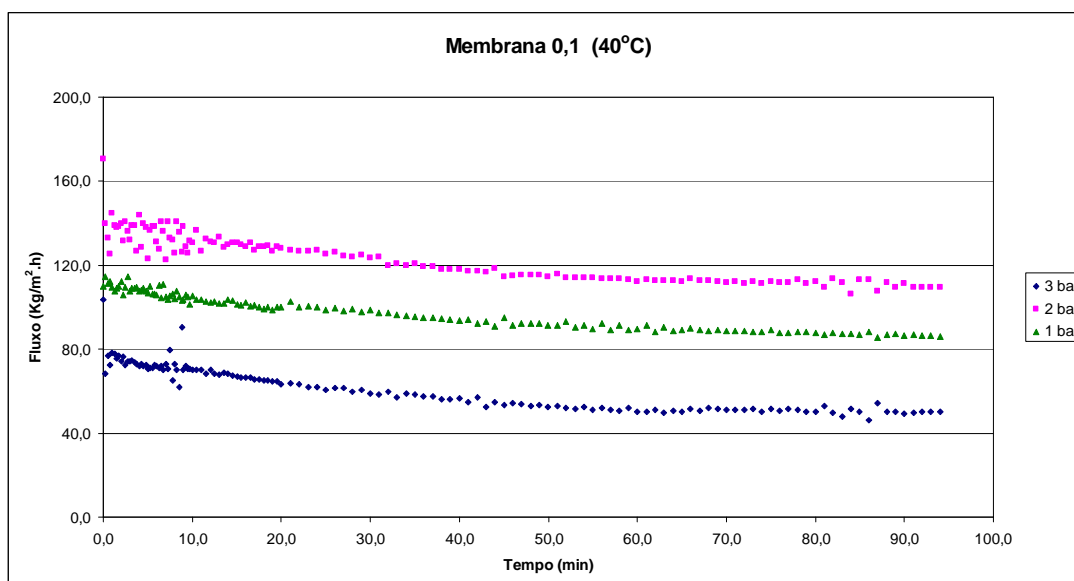
Figura 4.3: Fluxo permeado em função do tempo para a microfiltração com membrana de 0,2 µm à 30°C

A Figura 4.3 apresenta o fluxo permeado do suco de uva para a ultrafiltração com a membrana de 0,2 µm a 30°C. Nas Figuras 4.1 a 4.3 observa-se um comportamento típico de processos com membranas com um fluxo inicial maior e sua diminuição com o tempo. Estes experimentos indicam que, até o presente momento a membrana de 0,05 µm apresentou os melhores resultados. Nas Figuras 4.4 a 4.6 observa-se a variação dos fluxos com o tempo em função de pressão (1, 2 e 3 bar) e temperatura de 40°C para as membranas de 0,05, 0,1 e 0,2 µm.



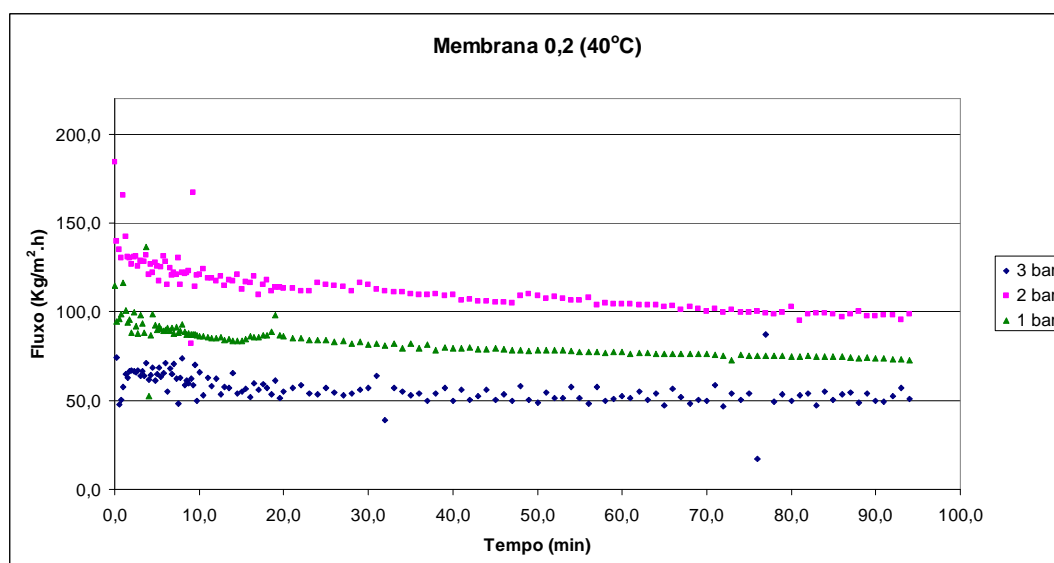
Fluxo Médio:	3 bar	2 bar	1 bar	
	kg/m ² .h	79,21	120,00	136,38

Figura 4.4: Fluxo permeado em função do tempo para a ultrafiltração com membrana de 0,05 µm à 40°C



Fluxo Médio:	3 bar	2 bar	1 bar
kg/m ² .h	50,82	112,50	87,95

Figura 4.5: Fluxo permeado em função do tempo para a microfiltração com membrana de 0,1 μm à 40°C



Fluxo Médio:	3 bar	2 bar	1 bar
kg/m ² .h	53,56	98,92	74,53

Figura 4.6: Fluxo permeado em função do tempo para a microfiltração com membrana de 0,2 μm à 40°C

Observando as Figuras 4.4 a 4.6, nota-se que para os ensaios de micro/ultrafiltração com o suco à 40°C tanto o efeito do aumento do diâmetro médio de poros como o aumento da pressão causaram a redução do fluxo de permeado.

Na Tabela 4.30 estão apresentados os fluxos médios obtidos em todas as condições.

Tabela 4. 30 – Fluxo permeado médio (kg/m².h) dos testes experimentais de micro/ultrafiltração com suco de uva

Pressão	1bar		2bar		3bar	
	30°C	40°C	30°C	40°C	30°C	40°C
Temperatura	30°C	40°C	30°C	40°C	30°C	40°C
$\phi = 0,2 \mu\text{m}$	83,01	74,53	63,01	98,92	79,28	53,56
$\phi = 0,1 \mu\text{m}$	76,91	87,95	77,83	112,50	118,00	50,82
$\phi = 0,05 \mu\text{m}$	99,54	136,38	96,54	120,00	100,44	79,21

Como pode ser observado na Tabela 4.30, em bateladas de micro/ultrafiltração seqüenciais (4,0 L), o melhor fluxo foi de 136,38 kg/ m².h (com a membrana de 0,05 μm , pressão de 1 bar e 40°C).

Comparando-se o melhor fluxo inicial, obtido na UF do suco (136,38 kg/ m².h) com o fluxo de água na membrana limpa, verificou-se uma redução acentuada. Segundo CHERYAN e ALVAREZ (1995), este comportamento deve-se à consolidação da camada gel polarizada, que no caso do suco de uva se forma devido à pectina presente, uma vez que a pectina tem um grande potencial para formar géis. Logo, na micro/ultrafiltração da mesma, ocorre à formação da camada gel sobre a membrana. Esta camada, que constitui o meio filtrante, propriamente dito, é comprimida a altas pressões resultando em diminuição dos valores de fluxos permeados. Existe também uma dependência entre o tamanho dos poros/tamanho médio das partículas insolúveis da solução a ser micro/ultrafiltrada.

Segundo PETRUS (1997), o fluxo médio do suco de uva com tratamento enzimático, para ser viável comercialmente deve ser a partir de 50 Kg/m².h, condição esta de fluxo obtido em todos os ensaios.

O que ocorre com o aumento da temperatura, com conseqüente redução da viscosidade é que ao aumentar-se a pressão força-se a passagem de partículas que são carregadas pelo suco menos viscoso, o que também contribui para o fechamento dos poros e conseqüente redução do fluxo.

Na membrana de 0,05 μm na temperatura de 40 °C, quanto menor a pressão maior foi a contribuição do fluxo transversal assim, maior foi o fluxo com a menor pressão. Se a temperatura diminui para 30°C, há um aumento da viscosidade e assim a contribuição do fluxo transversal diminui e a pressão não exerce mais influência significativa. Dessa forma, tem-se então um menor fluxo para a temperatura de 30 °C, ou seja, existe uma torta

obstruindo o fluxo e quanto maior a pressão maior a força para vencer esta torta. Na temperatura de 40 °C, com a viscosidade baixa faz com que ocorra um fluxo transversal alto para baixa pressão, por isso existe um maior fluxo.

Para a membrana de 0,1 µm na temperatura de 40 °C, a viscosidade menor aumenta o *fouling*. Na temperatura de 30 °C, a viscosidade maior permite que o *fouling* mantenha-se constante e a pressão exerce menor influência, ou seja, depende mais da viscosidade do que da pressão. O aumento da resistência se dá pela torta formada.

Para a membrana de 0,2 µm, o fluxo aumenta com a temperatura e o *fouling* passa a ser maior.

Conclui-se então que para 30 °C o fluxo é maior na membrana de 0,1µm e a 40 °C o fluxo é maior na membrana de 0,05µm devido a existência de *fouling*. Analisando em termos de fluxo, a membrana que ofereceu a melhor condição de fluxo foi a de 0,05 µm, na temperatura de 40 °C e pressão de 1 bar. De acordo com estas informações apresentadas sobre a clarificação a observação visual dos sucos envolvidos na micro/ultrafiltração pode ser feita pela Figura 4.7, onde as variações nas tonalidades são mostradas indicando uma boa eficiência do processo como um todo.



Figura 4.7: Aspecto visual da polpa de uva antes (UVA) e após o tratamento enzimático (TE), e do retido (RE) e permeado (MF/UF) da micro/ultrafiltração

Observa-se na Figura 4.7, as variações nas tonalidades do suco *in natura*, após o tratamento enzimático, do retido e do permeado da micro/ultrafiltração.

4.2.2 Análise estatística dos ensaios físico-químicos

As análises físico-químicas para o suco clarificado deve se manter o mais próximo possível do suco original, exceto os parâmetros de turbidez e cor que devem ser reduzidos. A análise posterior foi realizada levando-se em conta a máxima redução de todas as variáveis, visando-se obter a condição de processo de micro/ultrafiltração com maior eficiência, ou seja, que permitisse obter um suco clarificado com um valor de fluxo aceitável.

Nas Tabelas 4.31 a 4.36, pode-se verificar os resultados das análises estatísticas dos parâmetros físico-químicas dos permeados. Os dados referentes a esta análise são apresentados no Apêndice B.

4.2.2.1 Acidez

A Tabela 4.31 apresenta os resultados de acidez, considerando o diâmetro de poro e a pressão transmembrana.

Este parâmetro ficou próximo dos valores esperados para suco de uva original (13,5 % v/m).

Tabela 4.31 - Acidez - Enzima Novozym 33095

Parâmetros	Temperatura (°C)		
	30/40	30/40	30/40
Pressão (bar)	1	2	3
Acidez	13,2627 ^a	11,6350 ^b	11,5525 ^b
Diâmetro de Poro (µm)	0,05	0,1	0,2
Acidez	11,7145 ^a	12,1692 ^a	12,4375 ^a

Pelo teste de Tukey, a variável temperatura, apresenta médias iguais ao nível de 5%: 12,2617^a (30°C) e 11,9665^a (40°C). Apesar da temperatura de 40°C apresentar a menor média. Analisando a Tabela 4.31, para a variável pressão, as médias são iguais ao nível de 5%, para as pressões de 2 e 3 bar e significativamente diferentes à 1 bar. Apesar de que na pressão de 3bar apresentou-se a menor média. Para a variável, diâmetro de poros, as médias não foram significativamente diferentes entre as membranas, apesar de que a menor média foi apresentada pela membrana de 0,05µm.

4.2.2.2 Sólidos solúveis (^oBrix)

A Tabela 4.32 apresenta os resultados de sólidos solúveis (^oBrix), para as variáveis pressão e diâmetro de poro.

Tabela 4.32 - Sólidos Solúveis (^oBrix) - Enzima Novozym 33095

Parâmetros	Temperatura (°C)		
	30/40	30/40	30/40
Pressão (bar)	1	2	3
^o Brix	10,2500 ^a	9,6167 ^a	9,6250 ^a
Diâmetro de Poro (µm)	0,05	0,1	0,2
^o Brix	9,4500 ^a	9,7250 ^a	10,3167 ^a

Pelo teste de Tukey, os valores médios para sólidos solúveis das variáveis temperatura (9,8167^a (30°C) e 9,8444^a (40°C)) e pressão, são iguais ao nível de 5% de significância. No entanto, a temperatura de 40°C e pressão de 2 bar apresentam o menor valor médio.

Analisando a Tabela 4.32, para a variável, diâmetro de poros, pelo teste de Tukey, este parâmetro não foi significativamente diferente entre as membranas, apesar de que a menor média foi apresentada pela membrana de 0,05µm.

4.2.2.3 Cor

A Tabela 4.33 apresenta os resultados de cor, para as variáveis pressão e diâmetro de poro.

Tabela 4.33 - Cor - Enzima Novozym 33095

Parâmetros	Temperatura (°C)		
	30/40	30/40	30/40
Pressão (bar)	1	2	3
Cor	4.283,3 ^a	4.108,3 ^a	4.475,0 ^a
Diâmetro de Poro (µm)	0,05	0,1	0,2
Cor	3.583,3 ^b	4.583,3 ^a	4.700,0 ^a

Pelo teste de Tukey, os valores médios das variáveis temperatura (4.233,3^a (30°C) e 4.344,4^a (40°C)) e pressão são iguais ao nível de 5% de significância. No entanto, a temperatura de 40°C e pressão de 2 bar apresentam o menor valor médio.

Analisando a Tabela 4.33, para a variável, diâmetro de poros, pelo teste de Tukey, este parâmetro foi significativamente diferente entre as membranas de 0,1 e 0,05µm, apesar de que a menor média foi apresentada pela membrana de 0,05µm.

4.2.2.4 *pH*

A Tabela 4.34 apresenta os resultados de pH, para as variáveis pressão e diâmetro de poro.

Tabela 4.34 - pH - Enzima Novozym 33095

Parâmetros	Temperatura (°C)		
	30/40	30/40	30/40
Pressão (bar)	1	2	3
pH	3,07583 ^a	3,23833 ^a	3,05667 ^a
Diâmetro de Poro (µm)	0,05	0,1	0,2
pH	3,00917 ^b	3,27917 ^a	3,08250 ^{ab}

Pelo teste de Tukey, os valores médios das variáveis temperatura (3,12889^a (30°C) e 3,11833^a (40°C)) e pressão, são iguais ao nível de 5%. No entanto, a temperatura de 40°C e pressão de 3 bar apresentam o menor valor médio.

Analisando a Tabela 4.34, para a variável, diâmetro de poros, pelo teste de Tukey, este parâmetro foi significativamente diferente entre as membranas de 0,1 e 0,05µm, apesar de que a menor média foi apresentada pela membrana de 0,05µm.

4.2.2.5 *Massa Específica*

A Tabela 4.35 apresenta os resultados de massa específica, para as variáveis pressão e diâmetro de poro.

Tabela 4.35 – Massa específica (g/cm³) - Enzima Novozym 33095

Parâmetros	Temperatura (°C)		
	30/40	30/40	30/40
Pressão (bar)	1	2	3
Massa Específica	1,034900 ^a	1,037767 ^a	1,032525 ^a
Diâmetro de Poro (µm)	0,05	0,1	0,2
Massa Específica	1,032900 ^a	1,034475 ^a	1,037817 ^a

Pelo teste de Tukey, os valores médios das variáveis temperatura (1,035833^a (30°C) e 1,034294^a (40°C)) pressão, e diâmetro de poros são iguais ao nível de 5% de significância. No entanto, a temperatura de 40°C, pressão de 3 bar, e membrana de 0,05µm apresentam o menor valor médio.

4.2.2.6 Turbidez

A Tabela 4.36 apresenta os resultados de turbidez, para as variáveis pressão e diâmetro de poro.

Tabela 4.36 - Turbidez - Enzima Novozym 33095

Parâmetros	Temperatura (°C)		
	30/40	30/40	30/40
Pressão (bar)	1	2	3
Turbidez	125,00 ^a	158,33 ^a	141,67 ^a
Diâmetro de Poro (µm)	0,05	0,1	0,2
Turbidez	133,33 ^a	125,00 ^a	166,67 ^a

Pelo teste de Tukey, os valores médios das variáveis temperatura (127,78^a (30°C) e 155,56^a (40°C)) e pressão são iguais ao nível de 5% de significância. No entanto, a temperatura de 30°C e pressão de 1 bar apresentaram o menor valor médio.

Analisando a Tabela 4.36, para a variável, diâmetro de poros, pelo teste de Tukey, este parâmetro não foi significativamente diferente entre as membranas, apesar de que a menor média foi apresentada pela membrana de 0,1µm.

4.2.2.7 Análise dos Resultados para os Parâmetros Físico-Químicos

Na Tabela 4.37 é apresentado um resumo dos principais resultados obtidos, para as condições de temperatura, pressão e diâmetro de poros estudados. Os resultados dos parâmetros apresentados são para a melhor condição de clarificação apresentada na temperatura de 40°C.

Tabela 4.37 - Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos dos experimentos

Enzimas	Novozym 33095
Variáveis	Melhor Condição
	Temp. 40°C, Diâmetro - 0,05 µm, Pressão - 1bar
Turbidez	155,56
Cor	4.344,4
pH	3,12
Sólidos Solúveis (°Brix)	9,84
Acidez Total Titulável	11,97
Massa específica	1,03

Verificando a análise dos resultados apresentados concluímos que a membrana de 0,05 µm seria a mais indicada para aplicação em clarificação de suco de uva.

4.2.3 Determinação do mecanismo de fouling

4.2.3.1 Membrana de 0,05 μm

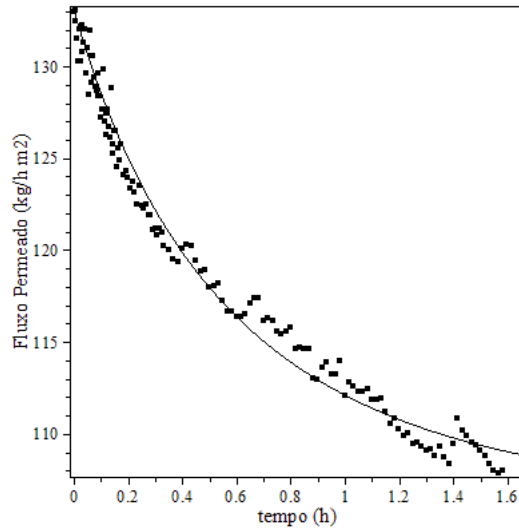
Utilizando os resultados apresentados nas Figuras 4.1 e 4.4, e usando o ajuste do modelo proposto por FIELD *et al.*, (1995) aos dados experimentais de fluxo permeado em função do tempo conforme a equação (3.1). O algoritmo de otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization* – PSO), foi aplicado para a determinação dos parâmetros k e n do modelo de FIELD *et al.*, (1995), por meio do ajuste não-linear aos dados experimentais, aplicando-se como critério de otimização a minimização da função objetivo (F. O.), descrita pela equação (3.2). Além desses parâmetros, o fluxo crítico foi adicionado como parâmetro a ser otimizado durante o procedimento de otimização.

Os resultados do ajuste são apresentados na Tabela 4.38. Para a menor F.O., o mecanismo predominante para as três pressões (1, 2 e 3 bar), a 30 °C, foi para $n=0$. Este é o mecanismo de formação de torta ou camada gel, devido à adsorção de partículas à superfície da membrana e/ou resultante de altas concentrações de soluto na superfície da membrana. O menor valor da F.O. foi obtido para a condição de pressão de 1 bar.

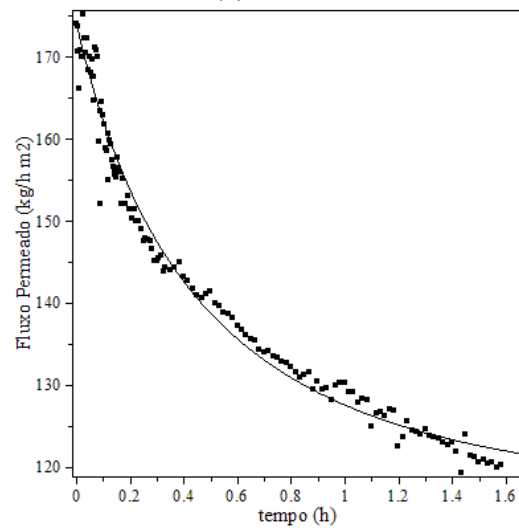
Tabela 4.38 – Valores dos parâmetros do modelo FIELD *et al.*, (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de ultrafiltração à 30 °C na membrana de 0,05 μm

Pressão	n	k	J ^{crítico}	F.O.
1 bar	0	0.000109	106.523941	0.008979
	1	0.014438	107.521939	0.010052
	1,5	0.163991	107.810181	0.010681
	2	1.876092	108.180767	0.011388
2 bar	0	0.000083	117.213004	0.030370
	1	0.014081	120.101437	0.035839
	1,5	0.181386	121.119480	0.039598
	2	2.335056	122.041273	0.044151
3 bar	0	0.000127	113.544708	0.075947
	1	0.022255	116.446216	0.111910
	1,5	0.292775	117.529273	0.136138
	2	3.844134	118.403222	0.164559

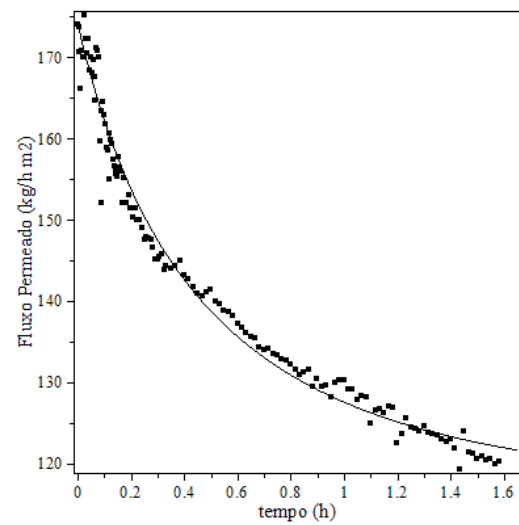
Os dados experimentais de ultrafiltração à 30 °C, juntamente com o ajuste do modelo FIELD *et al.*, (1995) obtido utilizando o algoritmo PSO, para as pressões de 1, 2 e 3 bar, são apresentados na Figura 4.8.



(a) 1 bar



(b) 2 bar



(c) 3 bar

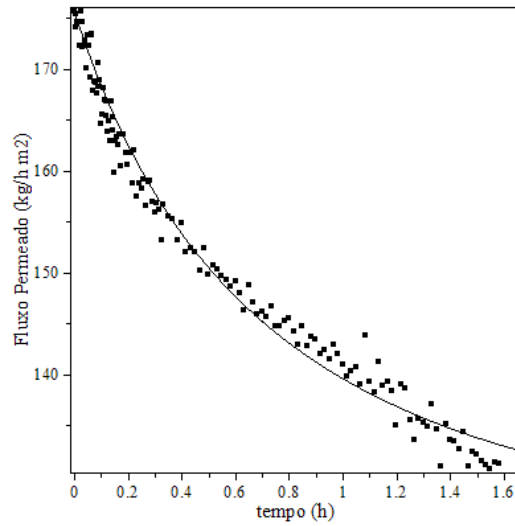
Figura 4.8: Dados experimentais de ultrafiltração (0,05 μm) à 30 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995)

Para a temperatura de 40 °C, os resultados do ajuste são apresentados na Tabela 4.39 onde o mecanismo predominante, com a menor F.O., foi para o parâmetro $n=0$, formação de torta ou camada gel, devido à adsorção de partículas à superfície da membrana e/ou resultante de altas concentrações de soluto na superfície da membrana, para as pressões de 1 e 2 bar para $n=1,5$, que é o mecanismo de bloqueio interno dos poros, como predominante para a pressão de 3 bar. A menor F.O. ficou para a condição de pressão de 1 bar.

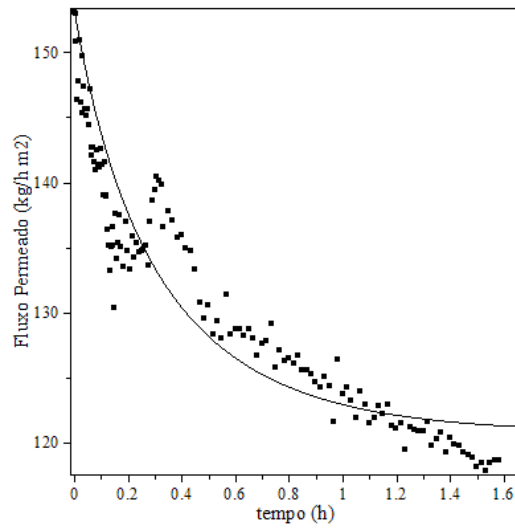
Tabela 4.39 – Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de ultrafiltração à 40 °C na membrana de 0,05µm

Pressão	n	k	$J_{crítico}$	F.O.
1 bar	0	0.000052	124.514670	0.019271
	1	0.009235	127.745151	0.021908
	1,5	0.123585	129.222596	0.023555
	2	1.614563	130.188163	0.025438
2 bar	0	0.000157	120.764639	0.079492
	1	0.022624	121.245560	0.086923
	1,5	0.273433	121.493628	0.090980
	2	3.293656	121.714906	0.095265
3 bar	0	0.000259	70.692664	0.021383
	1	0.026585	72.330922	0.019374
	1,5	0.266188	72.912129	0.019308
	2	2.667014	73.433732	0.020047

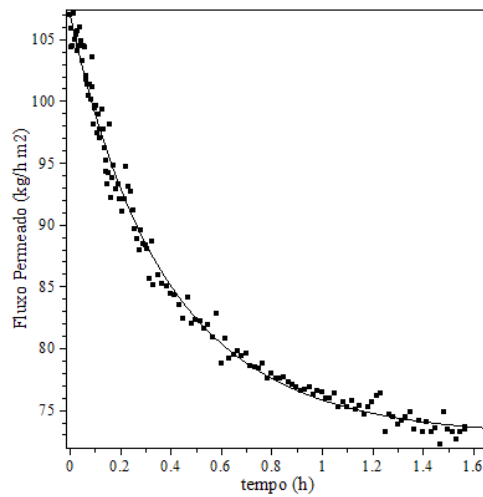
Os Dados experimentais de ultrafiltração à 40 °C juntamente com o ajuste do modelo FIELD et al., (1995) obtido utilizando o algoritmo PSO, para as pressões de 1, 2 e 3 bar, são apresentados na Figura 4.9.



(a) 1 bar



(b) 2 bar



(c) 3 bar

Figura 4.9: Dados experimentais de ultrafiltração ($0,05 \mu\text{m}$) à 40°C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).

4.2.3.2 Membrana de 0,1 μm

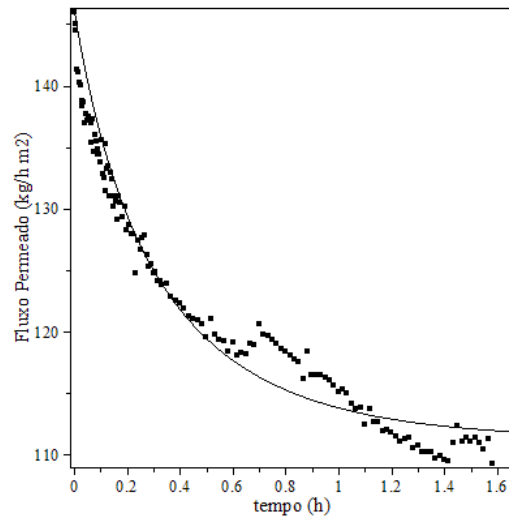
De posse dos resultados apresentados nas Figuras 4.2 e 4.5, fez-se o ajuste do modelo proposto por FIELD *et al.*, (1995) aos dados experimentais de fluxo permeado em função do tempo (equação 3.1). O algoritmo de otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization* – PSO), foi aplicado para a determinação dos parâmetros k e n do modelo de FIELD *et al.*, (1995), por meio do ajuste não-linear aos dados experimentais, aplicando-se como critério de otimização a minimização da função objetivo (F.O.), descrita pela equação (3.2). Além desses parâmetros, o fluxo crítico foi adicionado como parâmetro a ser otimizado durante o procedimento de otimização.

Os resultados do ajuste são apresentados na Tabela 4.40. Pode-se observar que o mecanismo predominante, com a menor F.O., foi para as três pressões (1, 2 e 3 bar), a 30 °C, foi $n=0$, formação de torta ou camada gel, devido à adsorção de partículas à superfície da membrana e/ou resultante de altas concentrações de soluto na superfície da membrana. O menor valor da F.O. foi obtido para a condição de pressão de 3 bar.

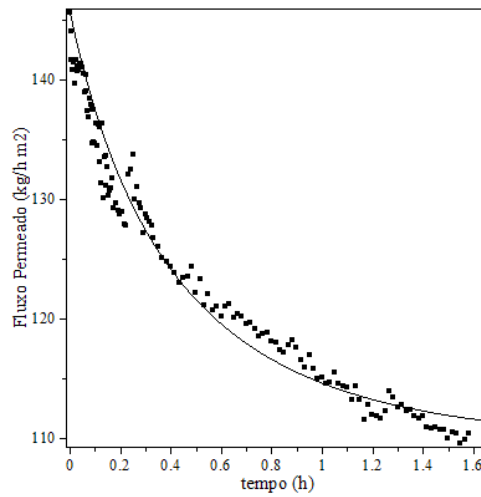
Tabela 4.40 - Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de microfiltração à 30 °C na membrana de 0,1 μm

Pressão	n	k	J ^{crítico}	F.O.
1 bar	0	0.000174	111.320648	0.032904
	1	0.024109	111.986988	0.039213
	1,5	0.282952	112.262840	0.042804
	2	3.330076	112.564517	0.046671
2 bar	0	0.000130	109.825172	0.027529
	1	0.018303	110.899597	0.032101
	1,5	0.215228	111.336887	0.034793
	2	2.521453	111.633956	0.037770
3 bar	0	0.000178	100.993001	0.020634
	1	0.024132	102.167692	0.030569
	1,5	0.283595	102.777877	0.036828
	2	3.275307	103.149614	0.043976

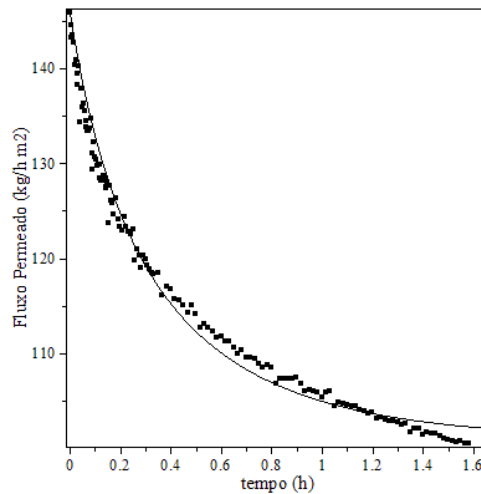
Os dados experimentais de ultrafiltração à 30 °C juntamente com o ajuste do modelo FIELD *et al.*, (1995) obtido utilizando o algoritmo PSO, para as pressões de 1, 2 e 3 bar, são apresentados na Figura 4.10.



(a) 1 bar



(b) 2 bar



(c) 3 bar

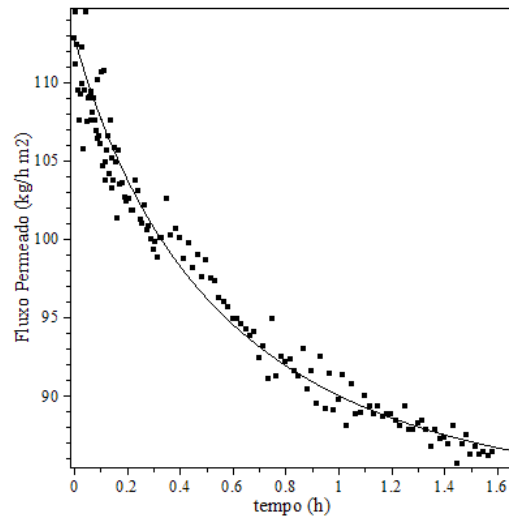
Figura 4.10: Dados experimentais de microfiltração (0,1 μm) à 30 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).

Para a temperatura de 40 °C, os resultados do ajuste são apresentados na Tabela 4.41. O mecanismo predominante, com a menor F.O., foi o de $n=0$, que é de formação de torta ou camada gel, devido à adsorção de partículas à superfície da membrana e/ou resultante de altas concentrações de soluto na superfície da membrana, para a pressão de 1 bar e $n=2$, que é o mecanismo de bloqueio completo dos poros como predominante para as pressões de 2 e 3 bar. O menor valor da F.O. foi obtido para a condição de pressão de 1 bar.

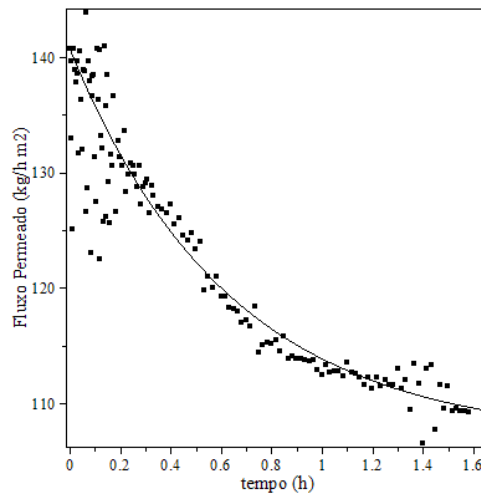
Tabela 4.41 - Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de microfiltração à 40 °C na membrana de 0,1 μ m

Pressão	n	k	J ^{crítico}	F.O.
1 bar	0	0.000158	83.647887	0.027311
	1	0.017649	84.983502	0.029146
	1,5	0.184671	85.443918	0.030303
	2	1.928092	85.898869	0.031647
2 bar	0	0.000081	103.365543	0.093728
	1	0.011427	105.407982	0.093513
	1,5	0.134285	106.250765	0.093479
	2	1.578215	106.919653	0.093469
3 bar	0	0.000370	43.666358	0.055576
	1	0.029138	46.737836	0.048421
	1,5	0.254240	47.817684	0.045540
	2	2.178883	48.552319	0.043710

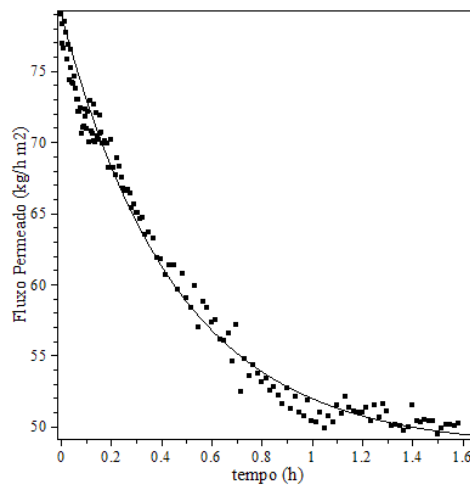
Os Dados experimentais de ultrafiltração à 40 °C juntamente com o ajuste do modelo FIELD et al., (1995) obtido utilizando o algoritmo PSO, para as pressões de 1, 2 e 3 bar, são apresentados na Figura 4.11.



(a) 1 bar



(b) 2 bar



(c) 3 bar

Figura 4.11: Dados experimentais de microfiltração (0,1 μm) à 40 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).

4.2.3.3 Membrana de 0,2 μm

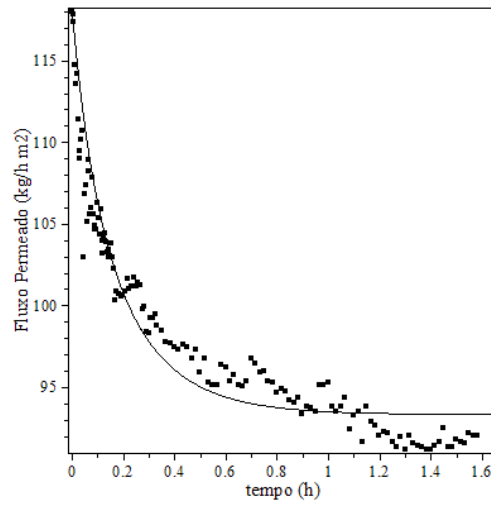
De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 4.3 e 4.6, e usando o ajuste do modelo proposto por FIELD *et al.*, (1995) aos dados experimentais de fluxo permeado em função do tempo (equação 3.1). O algoritmo de otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization* – PSO), foi aplicado para a determinação dos parâmetros k e n do modelo de FIELD *et al.*, (1995), por meio do ajuste não-linear aos dados experimentais, aplicando-se como critério de otimização a minimização da função objetivo, descrita pela equação (3.2). Além desses parâmetros, o fluxo crítico foi adicionado como parâmetro a ser otimizado durante o procedimento de otimização.

Os resultados do ajuste são apresentados na Tabela 4.42. O mecanismo predominante, com a menor valor da F.O., foi para as três pressões (1, 2 e 3 bar), a 30 °C, foi $n=0$. Este mecanismo relacion-se à formação de torta ou camada gel, devido à adsorção de partículas à superfície da membrana e/ou resultante de altas concentrações de soluto na superfície da membrana. O menor valor da F.O. foi obtido para a condição de pressão de 1 bar.

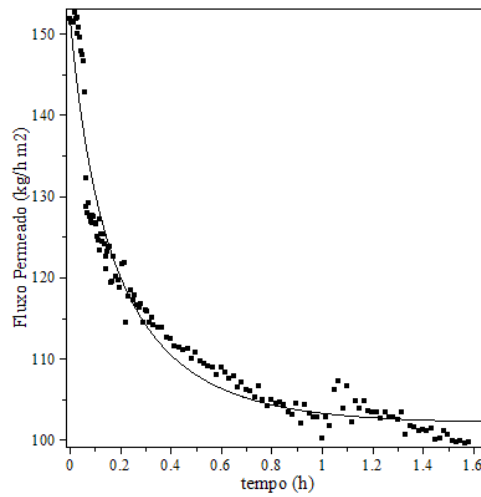
Tabela 4.42 – Valores dos parâmetros do modelo FIELD *et al.*, (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de microfiltração à 30 °C na membrana de 0,2 μm

Pressão	n	k	J ^{crítico}	F.O.
1 bar	0	0.000521	93.349341	0.042743
	1	0.056664	93.443360	0.048756
	1,5	0.604637	93.639076	0.051881
	2	6.350429	93.688236	0.055143
2 bar	0	0.000291	102.133143	0.079376
	1	0.039479	102.811365	0.090330
	1,5	0.465272	103.208589	0.097757
	2	5.448818	103.478667	0.106483
3 bar	0	0.000157	85.523997	0.053352
	1	0.021199	88.647632	0.079331
	1,5	0.244753	89.750608	0.096555
	2	2.831503	90.772266	0.116871

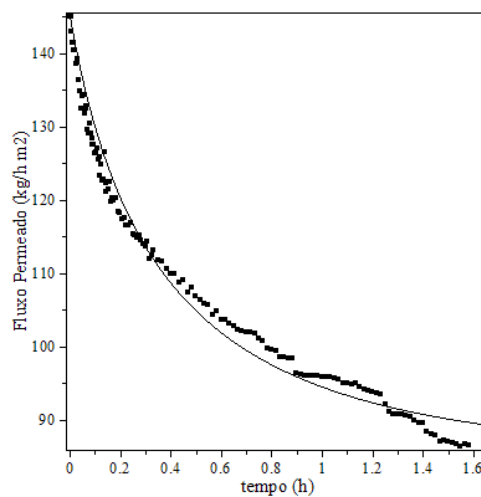
Os dados experimentais de ultrafiltração à 40 °C juntamente com o ajuste do modelo FIELD *et al.*, (1995) obtido utilizando o algoritmo PSO, para as pressões de 1, 2 e 3 bar, são apresentados na Figura 4.12.



(a) 1 bar



(b) 2 bar



(c) 3 bar

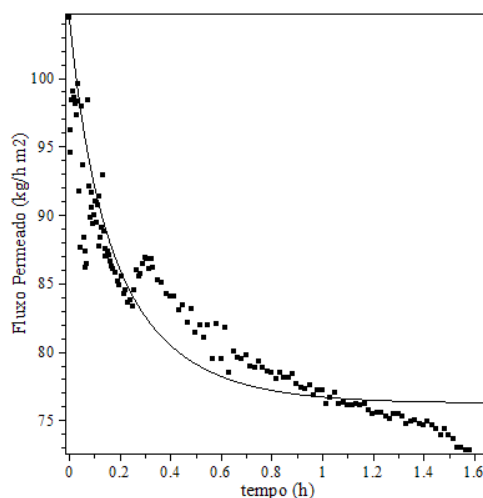
Figura 4.12: Dados experimentais de microfiltração (0,2 μm) à 30 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).

Nesta mesma membrana, na temperatura de 40°C, os resultados do ajuste são apresentados na Tabela 4.43. O mecanismo predominante, foi $n=0$ com a menor F.O., para as pressões de 1, 2 e 3 bar. O menor valor da F.O. foi obtido para a condição de pressão de 1 bar.

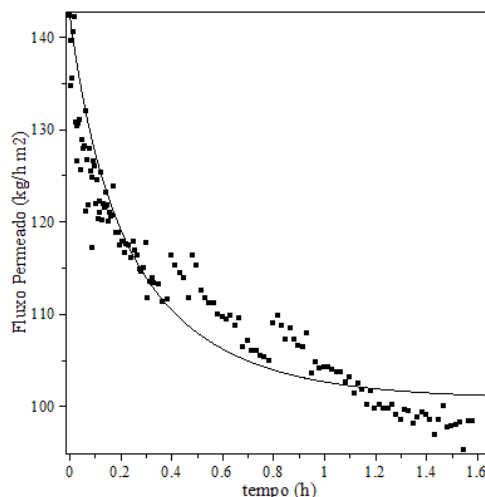
Tabela 4.43 – Valores dos parâmetros do modelo FIELD et al., (1995) estimados pelo PSO para os dados experimentais de microfiltração à 40 °C na membrana de 0,2µm

Pressão	n	k	$J^{crítico}$	F.O.
1 bar	0	0.000611	76.274423	0.152547
	1	0.058691	76.633248	0.172356
	1,5	0.582016	76.814417	0.182939
	2	5.713772	76.969266	0.193872
2 bar	0	0.000247	100.821464	0.136509
	1	0.032147	101.579762	0.159284
	1,5	0.375760	102.006020	0.171810
	2	4.310847	102.337374	0.224132
3 bar	0	0.001327	51.545163	0.329209
	1	0.086484	51.734730	0.333271
	1,5	0.701357	51.830226	0.336292
	2	5.663746	51.907259	0.339970

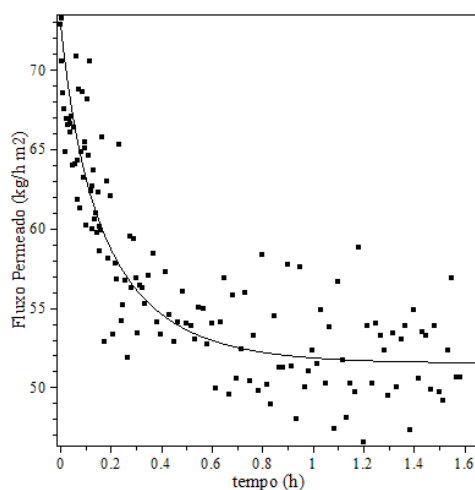
Os dados experimentais de ultrafiltração à 40 °C juntamente com o ajuste do modelo FIELD et al., (1995) obtido utilizando o algoritmo PSO, para as pressões de 1, 2 e 3 bar, são apresentados na Figura 4.13.



(a) 1 bar



(b) 2 bar



(c) 3 bar

Figura 4.13: Dados experimentais de microfiltração (0,2 μm) à 40 °C e ajuste do modelo FIELD et al., (1995).

Comparando-se os dados de ajuste do modelo aos dados experimentais concluímos que a membrana de 0,05 μm na temperatura de 40 °C e pressão de 1 bar, apresentou o maior valor de fluxo crítico ($J^{\text{crítico}}$), que equivale ao fluxo médio determinado experimentalmente corroborando os resultados dos dados experimentais.

4.3 Experimentos de Osmose Inversa

O permeado da micro/ultrafiltração foi então concentrado por osmose inversa em diferentes condições de operação (40 bar a 30 e 40°C) avaliando-se a influência no fluxo permeado, bem como a qualidade do concentrado. Para tanto, foi necessário, em cada um dos

quatro ensaios de OI, 15 litros de permeado, utilizando a soma dos volumes obtidos em todas as condições dos experimentos de micro/ultrafiltração, conforme demonstrado na Tabela 4.44.

O tanque de alimentação e a linha do retido na osmose inversa foram mantidos sob refrigeração utilizando-se dois banhos termostatizados, para manutenção da temperatura próxima à desejada.

Tabela 4.44 - Testes Experimentais da Osmose Inversa

Material	Permeado da Micro/Ultrafiltração*	
Pressão	40bar	
Temperatura	30°C	40°C
BW-2514**	1	2

*Permeado – Suco de Uva centrifugado permeado da Micro/Ultrafiltração.

**Membrana espiral, de filme composto, com área de 1,3 m², altura de 355,6 mm e diâmetro de 63,5 mm.

4.3.1 Desempenho do fluxo de permeado na osmose inversa

Verificou-se inicialmente um fluxo de permeado do suco de uva baixo em relação ao obtido com água (Tabela 4.45). O decaimento no fluxo de permeado foi observado com o passar do tempo de processo. Em bateladas de osmose inversa (15,0 L), o melhor fluxo foi de 8,51 kg/h.m² (pressão de 40 bar e 30°C).

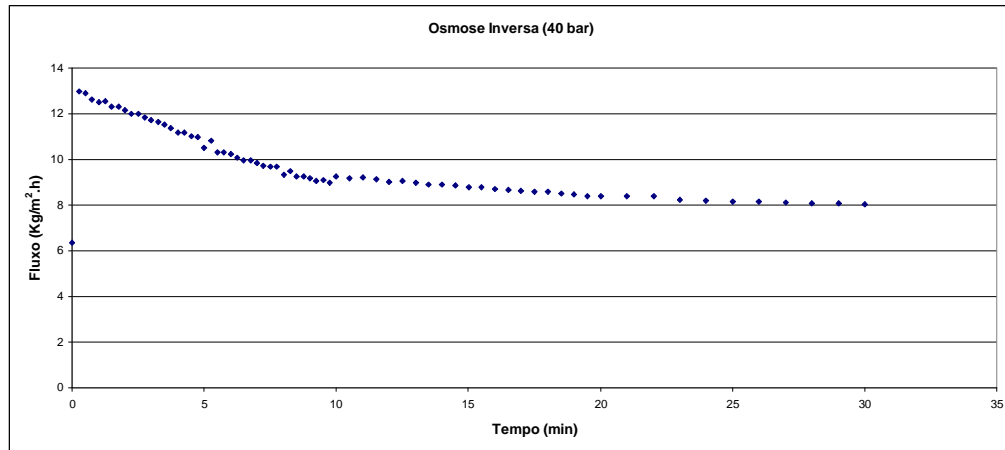
Tabela 4.45 - Fluxo médio de permeado com água pura na osmose inversa a 30 °C

Pressão (bar)	Fluxo (kg/ h.m ²)
20	19,70
30	26,45
40	33,11

Os resultados de fluxo com água obtidos na Tabela 4.45, se justificam para manutenção do fluxo original após cada experimento de osmose inversa e a temperatura de 30°C, sendo recomendada para a verificação do fluxo limpo pelo fabricante.

A variação dos fluxos com o tempo em função de pressão e temperatura podem ser observados nas Figuras 4.14 e 4.15. Juntamente com estas figuras podem ser visualizados os valores de fluxo médio, pressão, tempo de experimento e fator de concentração (FC).

Os experimentos de osmose inversa totalizaram dois experimentos em duplicata.



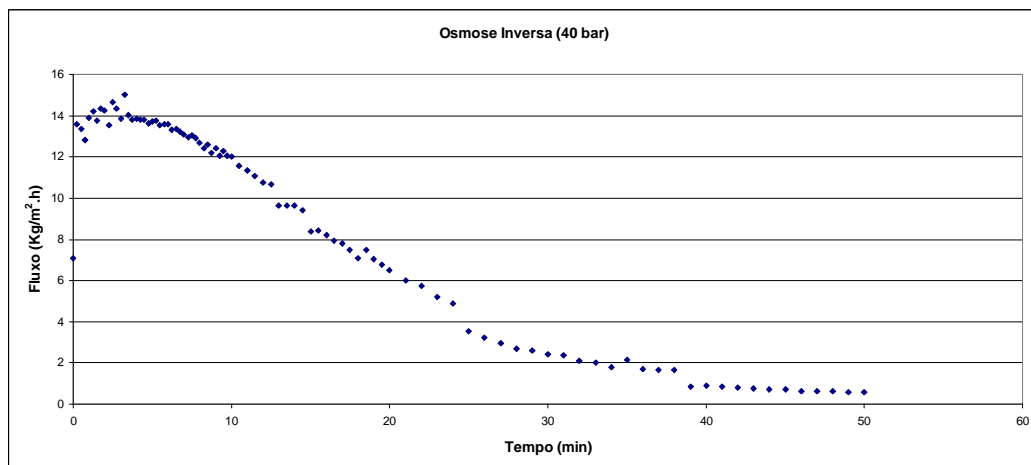
Fluxo Médio: kg/m ² .h	8,51
-----------------------------------	------

Pressão (bar)	40
---------------	----

Tempo (min)	30
-------------	----

FC	2,1
----	-----

Figura 4.14: Fluxo Permeado em função do tempo na osmose inversa à 30 °C



Fluxo Médio: kg/m ² .h	4,65
-----------------------------------	------

Pressão (bar)	40
---------------	----

Tempo (min)	30
-------------	----

FC	2,52
----	------

Figura 4.15: Fluxo Permeado em função do tempo na osmose inversa à 40 °C

Da Figura 4.15, pode-se perceber o comportamento de fluxo quando ocorre *fouling*.

A Figura 4.16 apresenta o aspecto visual do suco de uva concentrado, ao final do processo, na pressão de 40 bar. A tonalidade vinho inicial torna-se mais escura ao final do processo de osmose inversa (suco concentrado).



Figura 4.16: Aspecto visual do suco de uva concentrado por OI na pressão de 40 bar a partir do suco MF/UF. Aspecto visual da polpa de uva antes (UVA), do permeado da osmose inversa (POI) e do concentrado pela osmose inversa (COI)

4.3.2 Acompanhamento das características físico-químicas do suco concentrado e da água permeada ao longo da Osmose Inversa

No processo OI foram realizadas tomadas de amostras, nas linhas de concentrado e permeado, como demonstrado nas Tabelas 4.46 e 4.47.

No concentrado observou-se um aumento na concentração de todos os componentes do suco, isso devido as moléculas serem maiores que os poros da membrana e esta apresentar praticamente rejeição de 100%. Mesmo com o aumento do teor de sólidos solúveis (°Brix), houve uma diminuição da turbidez. Houve também diminuição da cor em relação à polpa original, denotando maior intensidade da cor vinho. O permeado apresentou-se praticamente isento dos componentes rejeitados pela membrana.

Tabela 4.46 - Análises dos Parâmetros Físico-Químicos da Osmose Inversa - (Concentrado)

Amostra	Suco <i>in natura</i>	30°C	40°C
Parâmetros			
pH	3,1	3,62	3,43
°Brix	11,0	18,4	20,4
Acidez Total Titulável	13,5	22,4	23,8
Cor (mg PCto/L)	31.000	10.600	13.000
Turbidez (FAU)	8.700	900	780
Massa Específica (g/cm ³)	-	1,05	1,08

Tabela 4.47 - Análises dos Parâmetros Físico-Químicos da Osmose Inversa - (água permeada)

Amostra	Suco <i>in natura</i>	30°C	40°C
Parâmetros			
pH	3,1	3,56	3,74
°Brix	11,0	0,1	0,2
Acidez Total Titulável	13,5	0,75	0,85
Cor (mg PCto/L)	31.000	0	225
Turbidez (FAU)	8.700	550	600
Massa Específica (g/cm ³)	-	-	-

Das Tabelas 4.46 e 4.47, partindo-se de um suco ultrafiltrado com 9,84 °Brix (a 40°C), obteve-se um suco com 18,4 e 20,4 °Brix, o que significa um aumento aproximado de 2,0 a 2,2 vezes em 30 minutos.

Na Tabela 4.48 podemos visualizar os resultados das análises físico-químicas para o alimentado e permeado da micro/ultrafiltração e osmose inversa nas temperaturas de 30 e 40 °C. Os resultados demonstram uma redução acentuada da cor e turbidez importantes para o suco de uva com vistas a comercialização, um aumento do pH na osmose inversa em relação a polpa *in natura* e um aumento dos sólidos solúveis (°Brix) em relação a polpa original.

Tabela 4. 48 – Resultados dos parâmetros físico-químicos ótimos obtidos para o suco de uva no processo de micro/ultrafiltração e osmose inversa

Parâmetros	Suco <i>in natura</i>	Micro/Ultrafiltração				OI	
		A*	30°C	A**	40°C	30°C	40°C
pH	3,10	3,61	3,13	3,60	3,12	3,62	3,43
°Brix	11,00	10,3	9,82	9,4	9,84	18,4	20,4
Acidez Total Titulável (%v/m)	13,5	11,2	12,26	10,6	11,97	22,4	23,8
Cor (mg PCto/L)	31.000	5.400	4.233	5.100	4.344	10.600	13.000
Turbidez (FAU)	8.700	200	127,78	550	155,56	900	780
Massa Específica (g/cm ³)	-	-	1,04	-	1,03	1,05	1,08

A* - Suco de uva alimentado a 30°C após tratamento enzimático antes da micro/ultrafiltração.

A** - Suco de uva alimentado a 30°C após tratamento enzimático antes da micro/ultrafiltração.

Na Tabela 4.49 podemos visualizar os resultados comparados com outros autores no que diz respeito à trabalhos com suco. SIPOLI (2010), produziu suco de maracujá por osmose inversa e GOMES (2006) produziu suco de acerola por osmose inversa.

Tabela 4.49 – Análises Comparativa de Alguns Parâmetros da Osmose Inversa
Autores

Parâmetros	Este Trabalho	Sipoli, 2010	Gomes, 2006
°Brix final	13,4*	20,50	17,06
FC final	2,1	2,21	2,52
Fluxo (kg/m ² .h)	8,51	7,47	7,30
Tempo (min)	30	60	54
Pressão (bar)	40	40	40

* Dentro da faixa indicada por Rizzon *et al* (1998) - (12,8 – 18,9)

Tomando como base a Figura 3.1, página 48, e os resultados da Tabela 4.48 podemos visualizar a diminuição dos valores de cor e turbidez em relação à polpa de uva original, ficando os demais parâmetros próximos ao que foi apresentado para a polpa original (*in natura*). Concluí-se que o processo de produção de suco de uva por osmose inversa se apresenta como uma boa alternativa de soma aos processos de produção de suco de uva existentes.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Com base nos resultados apresentados, as principais conclusões deste trabalho foram:

O tratamento enzimático, utilizado como pré-tratamento ao alimento da micro/ultrafiltração (polpa de uva *in natura*), possibilitou a obtenção de um suco ultrafiltrado de boa qualidade, permitiu um bom valor para o fluxo de permeado.

A clarificação por ultrafiltração do suco tratado enzimaticamente foi eficaz na remoção das substâncias causadoras de turbidez, obtendo-se um suco claro e límpido, de tonalidade vinho.

A análise dos parâmetros físico-químicos do permeado da micro/ultrafiltração demonstrou a redução, principalmente, da turbidez e cor do suco *in natura*.

Os valores dos fluxos médios estabilizados do processo de micro/ultrafiltração, na pressão de 1 bar e temperatura de 40°C demonstram que a membrana atuou como um divisor de fluxos. Nessa condição, o fluxo de permeado obtido pode ser considerado alto, quando comparado com dados da literatura, atingindo valor inicial de 136,38 kg/m².h para a melhor condição experimental e nos resultados de ajuste do modelo aos dados experimentais o valor de 124,51 kg/m².h.

No processo de OI contínuo para pressões de 20, 30 e 40 bar, o fluxo permeado médio com água, na membrana de filme composto à temperatura de 30°C foi de, 19,70, 26,45 e 33,11 kg/h.m². Para a pressão de 40 bar o valor médio do fluxo com suco de uva, após estabilização, foi de, 8,35 kg/m².h para a temperatura de 30°C, e de, 4,65 kg/m².h para a temperatura de 40°C.

Quanto à influência da temperatura, a pressão constante, no processo de osmose inversa com o suco de uva, o aumento da temperatura causou a diminuição do fluxo.

O processo de OI pode ser potencialmente considerado como uma boa alternativa na concentração do suco de uva. Os fluxos de permeado na OI apresentaram decaimento típico, na temperatura de 30°C e pressão de 40bar. Já na temperatura de 40°C e pressão de 40bar foi identificado o *fouling* conforme demonstrado no gráfico dos resultados, causado pela decomposição do suco em partículas menores ou por ação enzimática. A melhor condição operacional neste processo foi a pressão de 40 bar, considerando-se o menor tempo de

processo, 30 minutos a 30°C, alcançando o teor de 18,4 a 20,4°Brix partindo-se de um valor médio inicial de 10,2°Brix.

Na linha de concentrado da OI observou-se um aumento na concentração de todos os constituintes do suco e na linha de permeado a maioria desses constituintes não foi identificada.

5.2 Sugestões

Sugere-se os seguintes procedimentos complementares visando à melhoria dos processos como um todo, bem como a promoção da sua aplicabilidade industrial:

Realizar diferentes pré-tratamentos no suco de uva *in natura*, avaliando além das suas características físico-químicas, suas características sensoriais e a influência no processo de micro/ultrafiltração;

Pasteurizar o suco tratado enzimaticamente para inativação enzimática e comparar com o suco tratado enzimaticamente sem inativação, avaliando características físico-químicas e sensoriais, bem como sua estabilidade bioquímica após micro/ultrafiltração;

Utilizar atmosfera inerte no tanque de alimentação dos módulos de MF/UF e OI, para evitar a oxidação do suco.

Utilizar coleta e envasamento asséptico na saída do permeado dos módulos de MF/UF e OI.

Melhorar o sistema de refrigeração do módulo de OI, visando principalmente o sistema de bombeamento.

Aumentar a concentração do suco obtido por OI, utilizando outros processos de concentração por membranas, como por exemplo, a destilação osmótica.

Avaliar os teores de outros constituintes no suco concentrado tal como o teor de vitamina C.

Promover a avaliação da vida de prateleira dos produtos obtidos, por um maior período de armazenamento.

Promover a formulação do suco reconstituído utilizando diferentes proporções de suco concentrado e polpa retida por MF/UF, bem como, diferentes diluições com água e quantidade de adoçante.

Avaliar os aspectos relacionados à cor e ao aroma do suco, em todas as etapas do processo.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASAMI, D.K., HONG, Y.J., BARRETT, D., MITCHELL, A.E., Comparison of the total phenolic and ascorbic acid content of freeze-dried and airdried marionberry, strawberry, and corn grown using conventional, organic, and sustainable agricultural practices. *J. Agric. Food Chem.* (2003) 51, 1237–1241.

BLANPAIN, P., HERMIA, J., LENOEL, Mechanisms governing permeate flux and protein rejection in the microfiltration of beer with a Cyclopore membrane, *Journal of Membrane Science*, Volume 84, Issues 1-2, 23 September 1993, Pages 37-51.

BALISCHI, L. *Tratamento enzimático da polpa integral de acerola empregando as enzimas pectinex Ultra SP-L e Citrozym Ultra L*. Maringá, PR, 2002. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química. 87p.

BARROS, S. T. D. *Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi, por ultrafiltração: modelagem e simulação do fluxo de permeado e determinação dos mecanismos de fouling* FEQ – UNICAMP, 2002. 239 pag. Tese (Doutorado).

BARROS, S. T. D., ANDRADE, C. M. G., MENDES, E. S., PRESES, S., Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, v.215, p.213-224, 2003.

BORNEMAN, Z., GTKMEN, V., NIJHUIS, H., Selective removal of polyphenols and brown colour in apple juices using PES/PVP membranes in a single-ultrafiltration process, *Journal of Membrane Science* 134 (1997) 191-197.

BRITO, F. A. Uva. In: INSTITUTO DE PLANEJAMENTO E ECONOMIA AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA. Síntese da agricultura de Santa Catarina – 2002-2003. Florianópolis: ICEPA, 2003.

CASSANO, A., DRIOLI, E., GALAVERNA, G., MARCHELLI, R., DI SILVESTRO, G., CAGNASSO, P., Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes, *Journal of Food Engineering*, v.57, p.153-163, 2003.

CHERYAN, M., ALVAREZ, J. R. Food and beverage industry applications. Department of Food Science, 103 Agricultural Bioprocess Laboratory, University of Illinois, Urbana, IL 61801, USA. Department of Chemical Engineering, University of Oviedo, Spain. 1995.

CISSÉ, M., VAILLANT, F., BOUQUET, S., PALLET, D., LUTIN, F., REYNES, M., DORNIER, M., Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2011), doi:10.1016/j.ifset.2011.02.009

COUTO, D. S. Avaliação da qualidade de suco de abacaxi (*Ananás comosus L. merr cv. Smooth Cayenne*) concentrado por osmose inversa. Seropédica, RJ, 2008. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, 70 p.

DAMASCENO, J. W. *Concentração de suco de acerola por osmose inversa em módulo espiral*. Maringá, PR, 2001. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química.

DANI, C., OLIBONI, L.S., VANDERLINDE, R., BONATTO, D., SALVADOR, M., HENRIQUES, J.A.P., Phenolic content and antioxidant activities of white and purple juices manufactured with organically- or conventionally-produced grapes, *Food and Chemical Toxicology* 45 (2007) 2574–2580

EPAGRI. Normas técnicas para o cultivo da videira em Santa Catarina. Florianópolis: Epagri, 2004a. (Normas Técnicas).

FIELD, R. W., WU, D., HOWELL, J. A., GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100, p. 250-272, 1995.

FULEKI, T., RICARDO DA SILVA, J.M., 2003. Effects of cultivar and processing method on the contents of catechins and procyanidins in grape juice. *J. Agric. Food Chem.* 51, 640–646.

GIORNO, L., TODISCO, S., DONATO, L., DRIOLO, E., Study of fouling phenomena in apple juice clarification by enzyme membrane reactor. *Separation Science and Technology*, 33 (5), p. 739-756, 1998.

GOMES, E. R. S., Concentração de Suco de Acerola (*Malpighia Spp.*) por Ultrafiltração e Osmose Inversa. PEQ/UEM, 2006. 164 p. Tese (Doutorado).

GOMES, M. C. S., PEREIRA, N. C., BARROS, S. T. D, FERREIRA, M. Z., TONELLI, V. P., Estudo da separação de biodiesel e glicerina utilizando microfiltração. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2008, Recife, PE. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2008.

GÜELL, C., DAVIS, R. H., Membrane fouling during microfiltration of protein mixtures, *Journal of Membrane Science* 119 (1996) 269-284.

GUERRA, C. C., BARNABÉ, D., Vinho. In: Waldemar Gastoni Venturini Filho. (Coord.) Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado. São Paulo:Edgard Blücher, 2005, p.423-451.

GUERRA, C. C., Uva para processamento pós-colheita, Frutas do Brasil, Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003.

GURAK, P. D., CABRAL, L. M.C., ROCHA-LEÃO, M. H. M., MATTA, V. M., FREITAS, S. P., Quality evaluation of grape juice concentrated by reverse osmosis, *Journal of Food Engineering* 96 (2010) 421–426.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P., NÓBREGA, R., Escola piloto em engenharia química – processos de separação com membranas, Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1997.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P., NÓBREGA, R., Processos de Separação por Membranas, Rio de Janeiro: E-papers, 2006, 180 p.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws. Applications to power – law non – Newtonian fluids, *Trans Ichem. E.*, 60, pp. 183-187, 1982.

HO, Y., Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparasion of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 81-86, 2006.

IBRAVIN, Cadastro Vitícola do Rio Grande do Sul, 2001-2003, CD-Rom.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, vol.1, 3.ed., São Paulo, 1985.

KREUZ, C. L., SOUZA, A., SCHUCK, Ê., PETRI, J. L.; Avaliação Econômica de Alternativas de Investimento no Agronegócio da Uva no Meio Oeste Catarinense; 2005.

LOMBARDI-BOCCIA, G., LUCARINI, M., LANZI, S., AGUZZI, A., CAPELLONI, M., Nutrients and antioxidant molecules in yellow pluma (*Prunus domestica* L.) from conventional and organic productions: a comparative study. *J. Agric. Food Chem.* (2004) 52, 90–94.

MARZAROTTO, V., Suco de Uva. In: Waldemar Gastoni Venturini Filho. (Coord.) Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado. São Paulo:Edgard Blücher, 2005, p.311-345.

MATTA, V. M. *Estudo da utilização dos processos de separação por membranas para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado*. FEA – UNICAMP, 1999. 181 p. Tese (Doutorado).

NIJHUIS, H. H., MULDER, M. H. V., SMOLDERS, C. A. Removal of trace organics from aqueous solutions. Effect of membrane thickness. *Journal of Membrane Science*, 61 (1991) pp. 99-111. ISSN 0376-7388.

NANDI, B. K., DAS, B., UPPALURI, R., PURKAIT, M.K., Microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membrane, *Journal of Food Engineering*, 95 (2010) 597–605.

OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN. Bulletin de l’O.I.V. Paris: Office International de la Vigne et du Vin, 1999 (supplement).

OLIVEIRA, R. C., MENDES, E. S., BARROS, S. T. D., Estudo reológico do vinho branco clarificado por membrana cerâmica, *Acta Science Technology* Maringá, v. 28, n. 2, p. 165-171, July/Dec., 2006.

ONSEKIZOGLU, P., BAHCECIB, K. S., ACARA, M. J., Clarification and the concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment, *Journal of Membrane Science* 352 (2010) 160–165.

PEREIRA, C. C., HABERT, A. C., NOBREGA, R., BORGES, C. P. . New Insights In The Removal Of Diluted Volatile Organic Compounds From Dilute Aqueous Solution By Pervaporation Process. *Journal of Membrane Science*, Amsterdam - The Netherlands, v. 138, n. 1, p. 227-235, 1998.

PEREIRA, C.C., RUFINO, J. R. M. HABERT, A. C., NOBREGA, R., CABRAL, L. M. C., BORGES, C. P., Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation, *Journal of Food Engineering* 66 (2005) 77–87.

PRATO, A. M. *Clarificação por ultrafiltração da polpa integral de acerola tratada enzimaticamente – Membrana Cerâmica*. Maringá, PR, 2003. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química. 110 p.

RAI, P., MAJUMDAR, G.C., SHARMA, G., DASSGUPTA, S., DE, S., Effect of various cutoff membranes on permeate flux and quality during filtration of mosambi (citrus sinensis (L.) Osbeck) juice, *Food and Bioproducts Processing*, 84, (2006) 213–219.

RIPPERGER, S., ALTMANN, J., Crossflow microfiltration – state of the art, *Separation and Purification Technology*, 26 (2002) 19–31.

RIZZON, L. A., MANFROI, V., MENEGUZZO, J. Elaboração de suco de uva na propriedade vitícola. Bento Gonçalves: EMBRAPA Uva e Vinho, 1998. 24p. (Documentos, 21).

SANTIN, M. M. Aplicação de Tratamento Enzimático Combinado à Microfiltração na Clarificação do Suco de Pêssego, Erechim, RS, Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI) – Campus de Erechim, 2004, 89 p.

SAUTTER, C. K. Avaliação da Presença de Revesterol em Suco de Uva, Santa Maria, RS, Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2003 154 p.

SIPOLI, C. C., Concentração do suco de maracujá por osmose inversa. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Maringá, PR, 2010.

SCOTT, K., HUGHES, R. *Industrial Membrane Separation Technology*. Chapman & Hall, 1996. Cap: Mass transport and the design of membrane systems, p. 93.

SCHENK FILTERSYSTEME. Crossflow filtration. Waldstetten, 1995. Não paginado. Catálogo.

SILVA, F. C. et al, Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura, *Cienc. Tecnol. Alim.*, Campinas, p.121-126, 2005.

TRIGUEROS, D. E. G., MÓDENES, A. N., KROUMOV, A. D., QUIÑONES, F. R. E., Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: Kinetic parameters estimation by using Particle Swarm Global Optimizer, *Process Biochemistry* 45, 1355–1361 (2010).

URKIAGA, A., FUENTES, L. De Las, ACILU, M., URIARTE, J., Membrane comparison for wine clarification by microfiltration, *Desalination* 148 (2002) 115-120.

VERNHET, A., MOUTOUNET, M., Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *Journal of Membrane Science* 201 (2002) 103–122.

VERNHET, A., CARTALADE, D., MOUTOUNET, M., Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines, *Journal of Membrane Science* 211 (2003) 357–370.

VIDAL, J. R. M. B. et al, Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga, *Rev. Cienc. Exatas Nat.*, Guarapuava, p.69-76, 2000.

VITALI, A. A., RAO, M. A., Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration, *Journal of Food Science*, Chicago, v.49, n. 3, p. 876-881, 1984.

YAMAGUCHI, T., NIITSUMA, T., BALAGOPAL, N. N., KAZUAKI, N., Lithium silicate based membranes for high temperature CO₂ separation, *Journal of Membrane Science* 294 (2007) 16-21.

SITES PESQUISADOS

Site do Vinho Brasileiro <http://www.sitedovinhobrasileiro.com.br/IBGE>. Levantamento

Sistemático da Produção agrícola 2003. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>.

Acesso em: 23 jun. 2003.

ANEXOS

ANEXO A – Ácidez Total Titulável

Material

- Proveta de 500mL;
- Erlenmeyer de 125 mL;
- Bureta de 25 mL;
- Vidro de relógio.

Reagentes

- Indicador fenolftaleína;
- Solução de NaOH 0,01 N ou 0,1 N;

Procedimento:

As amostras devem estar bem homogêneas e completamente líquidas. Pese 2g da amostra em frasco erlenmeyer de 125 mL. Adicione 50 mL de água destilada. Adicione duas gotas do indicador fenolftaleína. Titule com solução de hidróxido de sódio 0,1N até o aparecimento da coloração rósea, que deverá persistir por 30 segundos.

Cálculos: (para solução 0,1N)

$$\frac{v.f.5,61}{P} = \text{índice de acidez (mg de KOH / g de amostra)}$$

$$\frac{v.f.10}{P} = \text{acidez em solução molar, por cento, v/m}$$

$$\frac{v.f.100.0,0282}{P} = \text{acidez em ácido oléico, por cento, m/m}$$

v = volume (mL) de solução de hidróxido de sódio 0,1N gasto na titulação

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

P = massa (g) da amostra

Indicador Fenolftaleína

Prepare uma solução com 1 g de fenolftaleína em 100 mL de álcool a 95%. Filtre, se necessário. Conserve a solução em frasco escuro com conta-gotas.

Intervalo de viragem: pH 8,2 a 9,8, respectivamente incolor e vermelho arroxeado.

Preparo da solução normal de hidróxido de sódio

Preparo da solução normal

Pese 4g de NaOH e transfira para frasco com rolha de borracha, com auxílio de 1000mL de água isenta de gás carbônico (fervida).

Adicione gota a gota, solução saturada de Ba(OH)₂ até não se formar mais precipitado e agite. Conserve o frasco fechado em repouso durante 12 horas.

Decante e transfira o líquido claro para o frasco de polietileno.

Conserve protegido contra o gás carbônico do ar.

Titulação com biftalato de potássio

Pese cerca de 5g de biftalato de potássio (C₆H₄(CO₂H)(CO₂K) p.a., previamente seco em estufa a 105°C, durante 1 hora e resfriado em dessecador.

Dissolva em 75 mL de água isenta de gás carbônico.

Junte 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% e titule com a solução de hidróxido de sódio, até o aparecimento de coloração rósea persistente.

Cálculo do fator de correção:

$$\frac{P}{0,2042.V.N} = f$$

P = peso de biftalato de potássio usado na titulação

V = volume em mL da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação

N = normalidade da solução de NaOH

Preparo de soluções de outras normalidades:

Normalidade aproximada	g C ₆ H ₄ (CO ₂ H)(CO ₂ K)
0,01	0,05
0,10	0,50
1,00	5,00

g C₆H₄(CO₂H)(CO₂K) / L de solução = 5,00 . N

ANEXO B – Procedimentos para Limpeza do Módulo, Limpeza das Membranas e Verificação do Fluxo das Membranas

Limpeza do módulo de membranas

- 1- Retirar a membrana do módulo e colocar na proveta com solução de NaOH em água destilada no banho ultrassônico.
- 2- Lavar a parte do módulo onde fica a membrana (parafusos, borracha, mangueira).
- 3- Montar o módulo sem a membrana.
- 4- Colocar aproximadamente 4 L de água em cada enxágue.
- 5- 4 enxágues com água da torneira (recircular por 3 min cada).
- 6- Desmontar a parte do tanque e lavar. Lavar a parte interna do tanque.
- 7- Montar novamente, cuidando para que a rosca fique bem apertada.
- 8- 2 enxágues com água da torneira e detergente (3 min cada).
- 9- 1 enxágue com solução de NaOH (0,8%) (32g em 4L de água destilada), recircular por 45 min a 45°C.
- 10- 1 enxágue com água da torneira (3 min).
- 11- 1 enxágue com água e hipoclorito(10 min).
- 12- 2 enxágues com água da torneira (3 min).
- 13- 1 enxágue com água da torneira (recircular por 5 min na temperatura de 50°C)
- 14- 1 enxágue com água deionizada (10 min).

Limpeza das membranas

Para este procedimento, primeiro iniciava-se com os passos descritos abaixo.

- 1- 12 enxágues com solução de soda 0,8% a 60°C.
- 2- 8 enxágues com água deionizada a 60°C.

Após o procedimento anterior procedia-se na verificação do fluxo com água deionizada, e se o fluxo não fosse até 95% do fluxo inicial reinicia-se o procedimento de limpeza da membrana até obtenção do fluxo desejado.

Verificação do Fluxo da Membrana

- 1- Colocar aproximadamente 2,5L de água deionizada no módulo.
- 2- Ajustar a temperatura no banho e esperar atingir a temperatura desejada.
- 3- Ligar o módulo.
- 4- Ajustar a pressão desejada.
- 5- Abrir a válvula de coleta de permeado e acionar o cronômetro assim que a água começar a cair no béquer.
- 6- Anotar o valor da massa coletada a cada 15 s, até 5 minutos.
- 7- Despressurizar o módulo e desligar.
- 8- Drenar a água do módulo.
- 9- Comparar os valores de fluxo obtidos com a curva de caracterização da membrana.
- 10- O fluxo deve atingir no mínimo 95% do fluxo inicial.

- 11- Se a membrana estiver limpa, pode ser feita a ultrafiltração.
- 12- Se estiver suja, deve ser lavada novamente.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Dados dos parâmetros físico-químicos para o Tratamento Enzimático da Polpa da Uva

Dados originais dos parâmetros para o estudo da melhor condição para o tratamento enzimático.

A1.1 - Variável acidez total titulável com a enzima Novozym 33095

Nas Tabelas 17 e 18 pode-se observar e comparar a variável acidez total titulável da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Novozym 33095. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 17: Acidez Total Titulável na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	12,83	12,83	15,07	13,95	12,84	16,74
30	12,28	14,51	16,18	13,39	13,39	17,30
45	12,28	12,83	15,07	12,84	15,07	16,74
60	12,28	12,28	15,62	13,39	16,18	17,30
75	12,83	12,83	17,30	13,39	13,95	16,74
90	13,39	12,83	15,62	13,95	14,51	17,30
00 (Controle)	13,95	13,95	13,95	14,51	13,95	18,41

Tabela 18: Acidez Total Titulável na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	12,80	12,81	15,07	13,93	12,83	16,74
30	12,30	14,51	16,18	13,39	13,38	17,30
45	12,29	12,82	15,07	12,80	15,07	16,73
60	12,29	12,28	15,60	13,38	16,18	17,30
75	12,84	12,81	17,30	13,39	13,95	16,74
90	13,38	12,83	15,61	13,93	14,50	17,30
00 (Controle)	13,94	13,94	13,96	14,50	13,95	18,41

A1.2 - Variável acidez total titulável com a enzima Ultrazym AFP L

Nas Tabelas 19 e 20 pode-se observar e comparar a variável acidez total titulável da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Ultrazym AFP L. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 19: Acidez Total Titulável na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	17,30	14,51	15,62	17,86	17,86	16,74
30	17,30	15,62	15,07	18,41	18,41	17,86
45	17,30	17,30	14,51	17,30	17,86	17,86
60	16,74	16,74	14,51	16,74	17,86	16,18
75	16,18	17,30	14,51	18,41	17,86	12,84
90	15,07	17,86	15,62	16,18	18,41	13,39
00 (Controle)	18,97	13,95	16,74	18,97	18,97	17,30

Tabela 20: Acidez Total Titulável na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	17,31	14,51	15,62	17,84	17,86	16,74
30	17,32	15,62	15,07	18,41	18,40	17,86
45	17,31	17,30	14,50	17,30	17,86	17,86
60	16,74	16,72	14,50	16,72	17,86	16,17
75	16,17	17,29	14,50	18,41	17,86	12,84
90	15,06	17,84	15,61	16,16	18,41	13,38
00 (Controle)	18,98	13,96	16,74	18,98	18,97	17,30

A2.1 - Variável sólidos solúveis (°Brix) com a enzima Novozym 33095

Nas Tabelas 13 e 14 pode-se observar e comparar a variável sólidos solúveis (°Brix) da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Novozym 33095. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 13: Sólidos Solúveis (°Brix) na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	7,4	6,8	9,8	11,0	12,9	12,1
30	7,0	7,0	9,8	13,9	13,9	11,2
45	7,0	7,4	9,8	10,9	14,5	11,2
60	7,0	7,4	9,8	10,9	13,8	11,9
75	7,8	7,8	10,8	13,1	12,1	11,9
90	7,2	7,4	9,8	11,9	11,1	11,2
00 (Controle)	7,9	8,0	10,0	13,5	10,2	13,1

Tabela 14: Sólidos Solúveis (°Brix) na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	7,4	6,8	9,8	11,0	12,9	11,9
30	7,0	7,0	9,8	13,9	13,9	11,2
45	7,0	7,4	9,8	10,9	14,5	11,2
60	7,0	7,4	9,8	10,9	13,8	11,8
75	7,8	7,8	10,8	13,1	12,1	11,7
90	7,2	7,4	9,8	11,9	11,1	11,3
00 (Controle)	7,9	8,0	10,0	13,5	10,2	13,1

A2.2 - Variável sólidos solúveis (°Brix) com a enzima Ultrazym AFP L

Nas Tabelas 15 e 16 pode-se observar e comparar a variável sólidos solúveis (°Brix) da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Ultrazym AFP L. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 15: Sólidos Solúveis (°Brix) na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	11,0	9,2	10,2	10,0	11,9	12,0
30	11,0	9,9	10,2	11,4	11,8	12,0
45	11,0	10,2	10,0	10,7	11,8	12,2
60	11,0	10,9	10,6	10,4	12,0	9,4
75	10,2	11,0	10,4	10,9	12,0	7,8
90	9,8	11,0	10,4	10,4	12,1	8,8
00 (Controle)	12,2	9,2	9,6	10,8	12,8	13,0

Tabela 16: Sólidos Solúveis (°Brix) na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	11,2	9,2	10,2	10,1	11,9	12,1
30	11,2	9,9	10,2	11,4	11,8	12,1
45	11,0	10,2	10,0	10,7	11,8	12,3
60	11,2	10,9	10,6	10,4	12,0	9,4
75	10,2	11,0	10,4	10,8	12,0	7,8
90	9,7	11,0	10,4	10,4	12,2	8,8
00 (Controle)	12,0	9,2	9,6	10,8	12,8	13,0

A3.1 - Variável Cor com a enzima Novozym 33095

Nas Tabelas 05 e 06 pode-se observar e comparar a variável cor da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Novozym 33095. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 05: Cor (mg PCto/L) na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	26.000	22.400	25.400	22.400	29.200	20.200
30	25.000	23.800	35.800	25.600	43.800	26.000
45	28.800	25.000	38.700	27.000	26.800	23.200
60	26.800	26.600	32.300	29.800	38.800	19.800
75	34.400	26.600	26.600	36.600	36.400	21.400
90	21.400	28.600	22.700	28.600	35.800	29.400
00 (Controle)	31.600	31.600	14.400	34.000	28.200	21.000

Tabela 06: Cor (mg PCto/L) na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	25.800	22.300	25.400	22.300	29.200	20.000
30	25.000	23.800	35.500	25.600	43.600	26.000
45	28.700	25.000	38.600	27.000	26.800	23.000
60	26.800	26.500	32.200	29.600	38.700	19.800
75	34.200	26.400	26.400	36.500	36.300	21.200
90	21.100	28.700	22.600	28.600	35.700	29.400
00 (Controle)	31.500	31.500	14.300	34.000	28.200	20.900

A3.2 - Variável Cor com a enzima Ultrazym AFP L

Nas Tabelas 07 e 08 pode-se observar e comparar a variável cor da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Ultrazym AFP L. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 07: Cor (mg PCto/L) na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	33.400	33.800	37.600	40.600	39.400	33.200
30	37.000	33.000	35.600	58.200	39.200	43.200
45	39.000	39.400	33.600	48.800	29.200	44.200
60	35.800	32.200	34.800	40.400	26.600	39.600
75	42.200	37.400	32.200	50.800	26.600	38.600
90	31.200	39.200	31.200	40.200	30.400	31.400
00 (Controle)	33.600	31.000	45.800	36.800	31.800	16.400

Tabela 08: Cor (mg PCto/L) na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	33.200	33.700	37.500	40.500	39.400	33.100
30	37.000	33.000	35.400	58.200	39.100	43.000
45	38.900	39.300	33.500	48.700	29.300	44.000
60	35.600	32.100	34.700	40.300	26.500	39.500
75	42.100	37.300	32.100	50.700	26.600	38.300
90	31.000	39.100	31.200	40.100	30.100	31.100
00 (Controle)	33.500	30.900	45.700	36.700	31.500	16.000

A4.1 - Variável pH com a enzima Novozym 33095

Nas Tabelas 09 e 10 pode-se observar e comparar a variável pH da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Novozym 33095. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 09: pH na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	3,49	3,23	3,21	3,29	3,23	3,10
30	3,47	3,28	3,21	3,26	3,23	3,15
45	3,29	3,28	3,18	3,19	3,23	3,16
60	3,28	3,32	3,22	3,18	3,22	3,07
75	3,36	3,22	3,20	3,15	3,27	3,10
90	3,32	3,41	3,19	3,08	3,21	3,15
00 (Controle)	3,36	3,26	3,16	3,32	3,22	3,09

Tabela 10: pH na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	3,41	3,23	3,19	3,29	3,22	3,10
30	3,45	3,27	3,19	3,26	3,23	3,15
45	3,26	3,27	3,18	3,18	3,22	3,16
60	3,28	3,32	3,17	3,18	3,22	3,07
75	3,35	3,20	3,20	3,15	3,27	3,10
90	3,30	3,38	3,20	3,07	3,21	3,15
00 (Controle)	3,36	3,26	3,16	3,32	3,21	3,09

A4.2 - Variável pH com a enzima Ultrazym AFP L

Nas Tabelas 11 e 12 pode-se observar e comparar a variável pH da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Ultrazym AFP L. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 11: pH na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	3,21	3,20	3,07	3,16	3,08	3,11
30	3,16	3,16	3,15	3,13	3,07	3,08
45	3,16	3,15	3,11	3,12	3,05	3,09
60	3,19	3,05	3,09	3,10	3,06	3,07
75	3,17	3,00	2,98	3,04	3,00	3,07
90	3,16	2,91	2,86	2,99	2,95	3,08
00 (Controle)	3,08	3,10	3,08	3,12	3,09	3,12

Tabela 12: pH na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	3,21	3,20	3,07	3,16	3,08	3,10
30	3,16	3,16	3,15	3,13	3,07	3,08
45	3,16	3,15	3,10	3,11	3,05	3,08
60	3,18	3,05	3,09	3,10	3,05	3,08
75	3,17	3,00	2,98	3,04	3,00	3,08
90	3,16	2,90	2,86	2,97	2,95	3,08
00 (Controle)	3,08	3,10	3,08	3,12	3,09	3,12

A5.1 - Variável Sólidos Totais com a enzima Novozym 33095

Nas Tabelas 21 e 22 pode-se observar e comparar a variável sólidos totais (% m/m) da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Novozym 33095. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 21: Sólidos Totais (% m/m) na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	6,7	7,4	8,2	7,4	7,4	9,5
30	6,9	7,4	8,5	7,4	8,9	9,6
45	6,9	6,6	8,7	7,3	8,6	9,4
60	7,0	6,8	8,2	7,4	8,9	9,4
75	7,0	6,8	8,8	6,9	9,0	9,4
90	7,0	6,7	9,1	7,7	8,5	9,2
00 (Controle)	7,7	7,4	8,3	8,0	7,9	11,1

Tabela 22: Sólidos Totais (% m/m) na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	6,7	7,4	8,2	7,4	7,4	9,5
30	6,9	7,4	8,5	7,4	8,9	9,6
45	6,9	6,6	8,7	7,3	8,6	9,4
60	7,0	6,8	8,2	7,4	8,9	9,4
75	7,0	6,8	8,8	6,9	9,0	9,4
90	7,0	6,7	9,1	7,7	8,5	9,2
00 (Controle)	7,7	7,4	8,3	8,0	7,9	11,1

A5.2 - Variável Sólidos Totais com a enzima Ultrazym 33095

Nas Tabelas 23 e 24 pode-se observar e comparar a variável sólidos totais (% m/m) da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Ultrazym 33095. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 23: Sólidos Totais (% m/m) na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	8,9	6,6	9,7	9,4	10,4	11,3
30	8,9	8,0	9,6	11,4	10,5	11,4
45	9,1	8,7	9,4	10,2	11,0	8,9
60	8,2	9,2	8,9	10,2	10,6	7,2
75	8,0	9,4	9,3	10,6	10,8	7,7
90	8,0	9,2	9,3	10,3	11,7	11,5
00 (Controle)	10,0	7,9	10,3	10,9	10,7	11,1

Tabela 24: Sólidos Totais (% m/m) na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	8,9	6,6	9,7	9,4	10,4	11,3
30	8,9	8,0	9,6	11,4	10,5	11,4
45	9,1	8,7	9,4	10,2	11,0	8,9
60	8,2	9,2	8,9	10,2	10,6	7,2
75	8,0	9,4	9,3	10,6	10,8	7,7
90	8,0	9,2	9,3	10,3	11,7	11,5
00 (Controle)	10,0	7,9	10,3	10,9	10,7	11,1

A6.1 - Variável Turbidez com a enzima Novozym 33095

Nas Tabelas 01 e 02 pode-se observar e comparar a variável turbidez da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Novozym 33095. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 01: Turbidez (FAU) na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	4.600	5.400	7.800	6.600	5.600	4.200
30	4.600	9.200	7.800	7.400	6.400	6.400
45	9.600	9.200	13.300	8.400	11.600	5.000
60	7.000	8.200	10.300	7.400	11.200	4.000
75	5.200	6.400	11.500	9.400	12.400	6.200
90	6.600	6.000	3.800	11.000	12.600	7.600
00 (Controle)	8.800	7.200	3.000	9.200	5.800	5.400

Tabela 02: Turbidez (FAU) na polpa de uva tratada com Novozym 33095

Tempo (min)	Novozym 33095 Temperatura 35 °C			Novozym 33095 Temperatura 45 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	4.500	5.300	7.800	6.400	5.500	4.200
30	4.500	9.000	7.800	7.300	6.300	6.300
45	9.500	9.000	13.200	8.200	11.300	5.000
60	6.800	7.900	10.100	7.300	11.000	4.000
75	5.000	6.200	11.400	9.200	12.300	6.100
90	6.500	5.800	3.700	10.900	12.500	7.500
00 (Controle)	8.600	7.100	3.000	9.000	5.700	5.200

A6.2 - Variável Turbidez com a enzima Ultrazym AFP L

Nas Tabelas 03 e 04 pode-se observar e comparar a variável turbidez da polpa de uva antes e após o tratamento com enzima Ultrazym AFP L. As análises das variáveis foram realizadas em duplicatas.

Tabela 03: Turbidez (FAU) na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	7.800	10.400	14.000	12.600	6.600	9.000
30	8.000	7.800	12.400	13.000	9.400	8.800
45	8.800	10.000	8.200	12.600	5.400	7.200
60	9.200	7.400	5.000	8.800	6.600	9.600
75	14.200	12.200	5.400	10.600	6.600	9.800
90	9.000	8.800	3.200	9.600	7.200	8.200
00 (Controle)	7.600	9.600	8.000	12.800	7.200	4.600

Tabela 04: Turbidez (FAU) na polpa de uva tratada com Ultrazym AFP L

Tempo (min)	Ultrazym AFP L Temperatura 25 °C			Ultrazym AFP L Temperatura 35 °C		
	50 ppm	100 ppm	150 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
15	7.600	10.400	14.000	12.400	6.400	9.100
30	8.000	7.700	12.200	12.900	9.100	8.700
45	8.700	10.000	8.000	12.500	5.200	7.200
60	9.000	7.300	5.000	8.800	6.400	9.500
75	14.100	12.000	5.300	10.400	6.400	9.700
90	9.000	8.600	3.000	9.300	7.000	8.200
00 (Controle)	7.500	9.400	7.900	12.800	7.000	4.500

APÊNDICE B – Parâmetros Físico-Químicos do Permeado e Alimentado da Micro/Ultrafiltração à 30 e 40°C

Dados originais dos parâmetros físico-químicos.

Tabela 01.1 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 30°C e 1 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	100	100	100
Cor (mg PCto/L)	3.900	5.000	4.200
pH	3,00	2,92	2,90
Sólidos Solúveis (°Brix)	10,9	10,6	10,8
Acidez Total Titulável (%v/m)	13,57	13,04	13,53
Massa Específica (g/cm^3)	1,0341	1,0415	1,0322

Tabela 01.2 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 30°C e 1 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	100	100	100
Cor (mg PCto/L)	3.600	5.400	4.300
pH	3,00	3,20	3,03
Sólidos Solúveis (°Brix)	10,9	10,6	10,8
Acidez Total Titulável (%v/m)	13,09	13,57	14,51
Massa Específica (g/cm^3)	1,0415	1,0391	1,0566

Tabela 02.1 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 30°C e 2 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	200	100	200
Cor (mg PCto/L)	4.300	5.100	4.300
pH	3,12	3,12	3,23
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	9,8	10,4	11,0
Acidez Total Titulável (%v/m)	12,57	12,58	12,53
Massa Específica (g/cm^3)	1,0328	1,0368	1,0515

Tabela 02.2 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 30°C e 2 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	100	100	200
Cor (mg PCto/L)	4.100	5.000	3.300
pH	3,18	3,09	3,36
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	9,8	10,4	11,0
Acidez Total Titulável (%v/m)	13,05	13,57	12,11
Massa Específica (g/cm^3)	1,0369	1,0415	1,0430

Tabela 03.1 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 30°C e 3 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	100	100	100
Cor (mg PCto/L)	3.600	4.100	3.800
pH	3,17	3,42	2,89
Sólidos Solúveis (°Brix)	8,0	8,4	8,4
Acidez Total Titulável (%v/m)	11,62	10,17	10,17
Massa Específica (g/cm^3)	1,0302	1,0164	1,0291

Tabela 03.2 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 30°C e 3 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	100	100	300
Cor (mg PCto/L)	3.700	4.200	4.300
pH	3,17	3,47	3,05
Sólidos Solúveis (°Brix)	8,0	8,4	8,5
Acidez Total Titulável (%v/m)	11,16	9,69	10,18
Massa Específica (g/cm^3)	1,0261	1,0266	1,0291

Tabela 04.1 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 40°C e 1 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	100	100	200
Cor (mg PCto/L)	3.100	5.800	4.800
pH	3,07	3,50	2,88
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	8,8	9,1	11,2
Acidez Total Titulável (%v/m)	12,07	12,61	14,07
Massa Específica (g/cm^3)	1,0307	1,0282	1,0419

Tabela 04.2 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 40°C e 1 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	200	100	200
Cor (mg PCto/L)	2.900	4.300	4.100
pH	3,00	3,44	2,97
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	8,8	9,2	11,3
Acidez Total Titulável (%v/m)	12,08	12,09	13,73
Massa Específica (g/cm^3)	1,0198	1,0306	1,0226

Tabela 05.1 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 40°C e 2 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	200	200	200
Cor (mg PCto/L)	3.200	2.600	5.700
pH	2,80	3,57	3,05
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	9,6	7,5	9,4
Acidez Total Titulável (%v/m)	10,19	9,68	11,63
Massa Específica (g/cm^3)	1,0400	1,0272	1,0416

Tabela 05.2 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 40°C e 2 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	100	200	100
Cor (mg PCto/L)	3.700	2.700	5.300
pH	2,90	3,59	3,85
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	9,6	7,5	9,4
Acidez Total Titulável (%v/m)	10,67	9,93	11,11
Massa Específica (g/cm^3)	1,0347	1,0400	1,0272

Tabela 06.1 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 40°C e 3 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	200	200	200
Cor (mg PCto/L)	3.200	5.600	5.300
pH	3,80	3,00	2,82
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	9,6	12,3	11,0
Acidez Total Titulável (%v/m)	10,67	14,55	12,60
Massa Específica (g/cm^3)	1,0347	1,0453	1,0405

Tabela 06.2 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 40°C e 3 bar

Parâmetros	Membrana ($\phi = \mu\text{m}$)		
	0,05	0,1	0,2
Turbidez (FAU)	100	100	100
Cor (mg PCto/L)	3.700	6.600	5.600
pH	2,90	3,03	2,96
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	9,6	12,3	11,0
Acidez Total Titulável (%v/m)	10,19	14,55	13,08
Massa Específica (g/cm^3)	1,0333	1,0405	1,0385

Tabela 07.1 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 30°C

Parâmetros	Alimentado
Turbidez (FAU)	200
Cor (mg PCto/L)	5.400
pH	3,61
Sólidos Solúveis (°Brix)	10,3
Acidez Total Titulável (%v/m)	11,2
Massa Específica (g/cm ³)	-

Tabela 08.1 – Resultados das Análises dos Parâmetros Físico-Químicos a 40°C

Parâmetros	Alimentado
Turbidez (FAU)	550
Cor (mg PCto/L)	5.100
pH	3,60
Sólidos Solúveis (°Brix)	9,4
Acidez Total Titulável (%v/m)	10,60
Massa Específica (g/cm ³)	-