



ESTUDO DO MECANISMO DE *FOULING* EM VINHO E CERVEJA

Ricardo Cardoso de Oliveira¹, Thiago Delboni Innocenti¹

João Adriano Alves¹, Sueli Teresa Davantel de Barros²

Elisabete Scolin Mendes²

RESUMO: Bebidas fermentadas, como vinho e cerveja, devem apresentar a melhor limpidez possível para serem comercializadas. Para tanto, são submetidas a processos de filtração realizados por meio de filtros de terra diatomácea. Em substituição às técnicas clássicas de clarificação de bebidas, a filtração por membranas está emergindo como uma tecnologia promissora para este propósito, pois elimina os resíduos gerados pelo método convencional, além de combinar a clarificação/estabilização/esterilização em uma operação contínua de filtração. O fenômeno do *fouling* está relacionado com o decréscimo do fluxo de permeado com o tempo e é um fator crítico em muitos processos de separação por membranas, sendo ainda um dos principais fatores que limitam sua aplicação. O objetivo deste trabalho foi avaliar o mecanismo de *fouling* apresentado na clarificação de vinho branco e cerveja usando uma membrana cerâmica com diâmetro de poro de 0,01mm para o vinho e uma membrana de polissulfona de fibra oca com peso molecular de corte de 100KDa para a cerveja. A identificação do mecanismo de *fouling* foi realizada por meio da estimação de parâmetros para os modelos de decaimento de fluxo de permeado. Os resultados indicam a ocorrência de bloqueio completo de poros na ultrafiltração do vinho e a predominância dos modelos de bloqueios externos de poros no processamento da cerveja.

PALAVRAS-CHAVE: Ultrafiltração, mecanismos de *Fouling*, bebidas fermentadas.

STUDY OF THE FOULING MECHANISM IN WINES AND BEERS

ABSTRACT: Fermented beverages such as wines and beers must be as clear as possible to be commercialized. To that effect, they are submitted to filtering processes carried out by the means of diatomaceous earth filters. In substitution to the classic techniques of beverage clarification, filtration by membranes is emerging as a promising technology, as it would eliminate the residues generated by the conventional method, besides combining clarification/stabilization/sterilization in a continuous filtering operation. The fouling phenomenon is related to the decreasing of permeate flow with time, and is a critical factor in many separation processes by membranes, as well as being one of the main factors that limit its application. The objective of this work was to assess the fouling mechanism in the clarification of white wine and beer by using a ceramic membrane with pore 0.01 μm in diameter for wine and a hollow fiber polysulfone membrane with molecular weight of 100 KDa for beer. The identification of the fouling mechanism was carried out by estimation of parameters for models of permeate flow decrease. The results indicate the occurrence of total blockage of pores in the ultra-filtration of wines, and the predominance of models of external blockages of pores in the processing of beer.

KEYWORDS: Ultra-Filtration; Fouling Mechanisms; Fermented Beverages.

¹ Acadêmicos do Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, ricardocar1983@yahoo.com.br, thiagodi@gmail.com, joaoaa@gmail.com

² Orientadoras e Docentes do Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, sueli@deq.uem.br, bete@deq.uem.br



1. INTRODUÇÃO

Estima-se que o homem tenha começado a utilizar bebidas fermentadas há 30 mil anos (VENTURI FILHO; CEREDA, 2001). Durante séculos a humanidade saboreou suas bebidas fermentadas: os babilônios com sua cerveja, os gregos com o vinho e os índios brasileiros com o caíçuma, uma bebida fermentada a partir do milho.

A cerveja é a bebida resultante da fermentação, mediante leveduras selecionadas, do mosto procedente do malte de cevada, sozinho ou misturado com outros produtos amiláceos transformáveis em açúcares por digestão enzimática e cozimento, e aromatizado com flores de lúpulo, seus extratos e concentrados. O processamento industrial de cerveja pode ser dividido em três fases: produção de mosto, que envolve a moagem do malte, mosturação, filtração, fervura e clarificação do mosto; processo fermentativo, subdividido em fermentação e maturação; e acabamento ou pós-tratamento da cerveja, o qual engloba operações de filtração, carbonatação, modificação de aroma e sabor, standardização de cor, pasteurização, etc (VENTURI FILHO; CEREDA, 2001).

Chama-se vinificação em branco o processo de fermentação alcoólica do mosto, obtido a partir da uva, realizado na ausência da casca ou sem a maceração. Por esse processo, vinho branco pode ser obtido até mesmo de uvas tintas, pois as matérias corantes presentes nas cascas são separadas antes da fermentação. Vinhos brancos não devem conter constituintes das cascas, das sementes nem engaço, uma vez que estes componentes prejudicam sua qualidade (PINTO, 2004). As principais etapas deste tipo de vinificação, segundo Aquarrone *et al.* (1983), são: esmagamento e desengaçamento, escorrimento, prensagem, sulfitação, defecação, correções do mosto, trasfega e fermentação alcoólica.

O vinho e a cerveja devem apresentar a melhor limpidez possível para serem comercializados. Para tanto, são submetidos a processos industriais de filtração. Atualmente o filtro mais utilizado nesse processo é o filtro de terra diatomácea, devido a seu baixo custo operacional. A terra diatomácea é um mineral de origem fóssil, extraído em países como os Estados Unidos e o México. Dentre os vários tipos de filtro de terra diatomácea, os mais comumente encontrados são o de folhas horizontais e o de folhas verticais.

A esse processo de filtração, que visa eliminar partículas em suspensão, principalmente células de fermento, deixando a bebida transparente e brilhante, dá-se o nome de clarificação. A clarificação não altera a composição e o sabor da bebida, mas é fundamental para garantir sua apresentação, conferindo-lhe um aspecto cristalino.

Na filtração de bebidas fermentadas devem-se tomar alguns cuidados para evitar a entrada de ar (oxigênio) e contaminação microbiológica. Além disso, para o processamento da cerveja, a temperatura deve ser a mais baixa possível, para favorecer a formação de turbidez (complexo proteína-tanino), que deverá ser removida na filtragem.

Os processos de separação por membranas estão sendo muito usados nas indústrias alimentícias, substituindo as técnicas con-

vencionais de concentração, separação e clarificação (BLANPAIN *et al.*, 1993). A micro e ultrafiltração em fluxo cruzado parece ser uma alternativa ao processo convencional de clarificação e esterilização de cerveja e vinho usado nas indústrias. Este processo elimina os resíduos gerados pelo método convencional, além de combinar a clarificação, a estabilização e a esterilização em uma operação contínua de filtração (CZEJAK *et al.*, 2000).

Além disso, os processos de separação por membranas apresentam uma série de vantagens que lhes permitem competir com as técnicas clássicas de separação (HABERT *et al.*, 1997). Entre estas vantagens destacam-se:

- *Economia de energia:* os processos de separação por membranas, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, e neste sentido são processos energeticamente favoráveis;
- *Seletividade:* a seletividade é outra característica importante dos processos com membranas; em algumas aplicações estes processos se apresentam como única alternativa técnica de separação;
- *Separação de termolábeis:* como estes processos são operados à temperatura ambiente, eles podem ser aplicados no fracionamento de substâncias termo sensíveis;
- *Simplicidade de operação e de scale up:* ao contrário da maioria dos processos de separação, os processos com membranas apresentam a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de *scale up*. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra.

Os processos com membranas ainda apresentam as seguintes desvantagens:

- * Redução do fluxo durante o processo, exigindo parada para limpeza;
- * Alto custo de reposição das membranas.

Uma das características dos processos de separação com membranas é que eles podem ser operados em fluxo cruzado (*cross flow filtration*), além da operação clássica do tipo *dead end filtration*. Na filtração convencional *dead-end* o fluido é pressionado contra a membrana filtrante e escoado perpendicularmente através dela, fazendo com que os solutos se depositem sobre a sua superfície (ocorrendo a formação de torta de filtração), o que torna necessária a interrupção do processo para limpeza e substituição da membrana. Na filtração tangencial *cross-flow* a solução de alimentação flui paralelamente à membrana, e o fluxo de permeado, perpendicularmente, o que permite o escoamento de grandes volumes de fluidos, pois este tipo de escoamento, a altas velocidades, tem o efeito de arrastar os sólidos que tendem a se acumular sobre a superfície da membrana. Como ocorre menor acúmulo de material retido sobre a superfície da membrana, esta tem menos tendência ao entupimento, e a produção pode ser mantida em níveis acima

dos que são possíveis para o mesmo sistema operando em fluxo estático (BARROS, 2002).

Processos com membranas para os quais a diferença de pressão é a força motriz têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, são empregadas membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros, ou mesmo densas, caracterizando os processos conhecidos como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

A ultrafiltração é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. A ultrafiltração é aplicada na clarificação, na concentração de solutos e no fracionamento de componentes de uma mistura. Na indústria é usada na recuperação de tintas coloidais na pintura de veículos, na recuperação de proteínas do soro do leite, na produção de queijo, na recuperação da goma da indústria têxtil, na concentração de gelatina, na recuperação de óleos e também na clarificação do suco da maçã (HABERT *et al.*, 1997).

Na ultrafiltração é necessária uma elevada força motriz para se obterem fluxos permeados maiores, ou seja, as diferenças de pressão transmembrana variam na faixa de 1 a 7atm. Devido à natureza da mistura e aos diferentes tamanhos de poros, a ultrafiltração é sempre corrida no modo de fluxo cruzado.

Os fluxos permeados em ultrafiltração estão, geralmente, na faixa de 150 a 250L/h.m². Fluxos permeados bem menores podem ser obtidos em função do nível de polarização de concentração e de *fouling* a que fica submetida a membrana, em função da natureza da solução a ser tratada e das condições de operação do sistema.

Quando se processa uma solução utilizando-se separação com membrana, independentemente de a operação ser do tipo *dead end* ou do tangencial, haverá um aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, uma vez que a membrana é supostamente seletiva ao soluto. Imediatamente inicia-se uma retrodifusão deste soluto em direção ao seio da solução estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração deste soluto nesta região próxima à interface membrana/solução. Este fenômeno é conhecido como polarização de concentração. No caso de filtração tangencial, o nível desta polarização de concentração é função direta das condições hidrodinâmicas de escoamento da solução de alimentação no interior do módulo contendo a membrana. Para uma mesma pressão de operação transmembrana, quanto maior a velocidade de escoamento tangencial da alimentação tanto menor será a polarização de concentração.

Segundo Barros (2002), a variação típica do fluxo de permeado com o tempo consiste em um rápido decréscimo inicial, devido ao fenômeno de polarização de concentração seguido de um longo e gradual declínio até a estabilização do fluxo. Na maioria dos casos, o que se observa é um decréscimo contínuo do fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos devem estar ocorrendo além da simples e inevitável polarização de concentração. Dentre tais fenômenos devem ser destacados os seguintes.

* *Adsorção das moléculas de soluto* na superfície da mem-

brana e/ou no interior de seus poros. Interações físico-químicas entre o material acumulado e a membrana e entre as próprias espécies que constituem este material são de tal monta que os efeitos de transferência de massa pela retrodifusão ou do arraste de partículas ante a hidrodinâmica do escoamento se tornam desprezíveis.

* *Entupimento de poros* por moléculas ou partículas em suspensão: consiste na ação mecânica de bloqueamento de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo da sua morfologia. Em membranas assimétricas este fenômeno é superficial, uma vez que as menores dimensões de poros estão na superfície. Nas membranas simétricas é possível que o bloqueamento ocorra no interior da membrana.

* *Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana* com formação de uma espécie de torta. No caso de soluções de macromoléculas pode-se atingir uma concentração, na interface membrana/solução, suficientemente elevada, de modo a ocorrer a geleificação da solução nesta região. Solutos de baixo peso molecular, como sais, por exemplo, podem atingir o limite de solubilidade e precipitar-se na superfície da membrana.

A este conjunto de fenômenos, em sua maioria de natureza irreversível, dá-se o nome de *fouling*. O *fouling* pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capaz de provocar uma queda no fluxo permeado, quando se trabalha com uma solução ou suspensão. A extensão do fenômeno do *fouling* depende da natureza da solução do problema, mas depende também, e de maneira acentuada, das condições de operação do sistema de membrana. Em particular, na ultra e microfiltração o declínio de fluxo é muito grande, podendo chegar a 5% do valor do fluxo de água pura.

A operação do sistema com velocidades tangenciais elevadas (alto Reynolds) e pressão transmembrana não muito elevada deve minimizar o *fouling*, uma vez que ambas as providências tendem a minimizar os fenômenos acima mencionados. O aumento de velocidade provoca uma diminuição da espessura da camada-limite de polarização, aumentando o fluxo de retrodifusão e, como consequência, diminui a concentração na interface com a membrana. A operação em baixa pressão, por diminuir o fluxo permeado, diminui o aporte de soluto em direção à superfície da membrana. Assim a membrana ficará menos polarizada. Como os fenômenos de adsorção e de eventual precipitação do soluto sobre a membrana dependem, fundamentalmente, da concentração do soluto na interface da membrana/solução, eles serão minimizados. O fato de se trabalhar em pressões não muito elevadas e, portanto, com fluxos permeados menores, pode parecer uma incoerência; no entanto, os resultados, principalmente para tempos longos de operação, podem ser surpreendentemente melhores. Em condições menos polarizadas o *fouling* é bem menor e o fluxo permeado se estabiliza mais rapidamente e em valores superiores aos dos fluxos estáveis, quando se trabalha em condições mais severas de pressão transmembrana. O fluxo inicial, no caso de pressões maiores, é mais elevado, mas este cai rapidamente com o tempo de operação.

A ocorrência do *fouling* afeta o desempenho da membrana pela

deposição de uma nova camada sobre a superfície da membrana ou pelo bloqueio parcial ou completo dos poros, o que acarreta a mudança efetiva da distribuição do tamanho de poros ou da massa molar média de corte da mesma.

Segundo Stopka *et al.* (2001), o *fouling* é um fator crítico em muitos processos de separação por membranas e ainda é um dos principais fatores que limitam sua aplicação.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o mecanismo de *fouling* apresentado na filtração de bebidas fermentadas.

2. MODELOS MATEMÁTICOS DOS MECANISMOS DE FOULING

Segundo Giorno *et al.* (1998), os vários modos de bloqueio de poros são uma função do tamanho e forma sólido/soluto em relação à distribuição de tamanho de poros da membrana.

Field *et al.* (1995) apresentaram um modelo matemático baseado nas equações clássicas de filtração *dead end* a pressão constante (HÉRMIA, 1982) capaz de descrever o declínio de fluxo em processos de filtração tangencial. Esse modelo pode ser descrito pela equação seguinte equação diferencial geral:

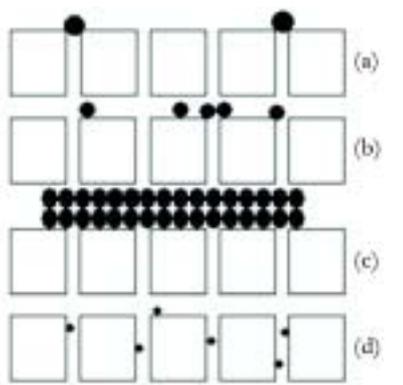
$$(1) \quad \frac{DJ}{Dt} J^{N-2} = k_n (J - J^*)$$

Esta equação é característica do fluxo tangencial e as constantes k_n e n são coeficiente fenomenológico e índice geral, respectivamente, ambas dependentes do mecanismo de *fouling* (TODISCO *et al.*, 1996).

O termo J^* pode ser entendido como o fluxo crítico que não deve ser excedido se o *fouling* deve ser evitado. Havendo o *fouling* e o conseqüente declínio de fluxo, $J^* = J_{lim}$, que é o fluxo assintótico para grandes períodos de tempo. Neste trabalho o valor limite J foi considerado o fluxo de permeado no estado estacionário, de acordo com Giorno *et al.* (1998).

A partir da equação (1), formulou-se equações para cada tipo de bloqueio, ilustrados na Figura 1.

Figura 1. Mecanismos de *fouling* para membrana: (a) bloqueio completo de poro; (b) bloqueio parcial de poro; (c) formação de torta; (d) bloqueio interno de poro



Fonte: FIELD *et al.* (1995)

Bloqueio completo de poro (n=2)

O bloqueio completo de poros ocorre quando as partículas são maiores que os poros da membrana. As partículas que chegam à superfície da membrana a bloqueiam, obstruindo o poro completamente. A equação resultante para este tipo de bloqueio é:

$$(2) \quad J = J_{Lim} (J_0 - J_{lim}) e^{-k_2 t}$$

onde J é o fluxo de permeado e J_0 é o fluxo inicial de permeado ($t = 0$).

O bloqueio completo de poro reduz a superfície da membrana. Dependendo da velocidade de fluxo cruzado, o fluxo de permeado pode ser aumentado pelo aumento pressão transmembrana (TODISCO *et al.*, 1996).

Bloqueio parcial de poro (n=1)

O bloqueio parcial de poro ocorre quando partículas sólidas ou macromoléculas que chegam ao poro o selam. As partículas podem também se agrupar na forma de ponte na entrada do poro, obstruindo-o, mas não completamente. A equação resultante para este tipo de bloqueio é:

$$(3) \quad T = \frac{1}{J_{lim} \ln \frac{J_0 - J_{lim}}{J - J_{lim}}}$$

onde $s = k_r$.

Formação de torta (n = 0)

A diminuição do fluxo devido à formação de torta ocorre quando as partículas ou macromoléculas que não entram nos poros formam uma camada na superfície da membrana. A resistência total, neste caso, é composta da resistência de difusão na torta adicionada à resistência da membrana, suposta constante. A equação resultante para este tipo de bloqueio é:

$$(4) \quad G t = \frac{1}{J_{lim}^2} \ln \frac{J - J_0}{J - J_{lim}} + J_{lim} \frac{1}{J} - \frac{1}{J_0}$$

onde $G = k_0$

Bloqueio interno de poro (n = 1,5; $J_{lim} = 0$)

O bloqueio interno ocorre quando as espécies entram nos poros e são neles depositadas ou adsorvidas, reduzindo-lhes o volume. As irregularidades das passagens dos poros provocam uma forte fixação das partículas, fechando-os. Nesse caso, a resistência da membrana aumenta como conseqüência da redução do tamanho de poros. Além disso, se o bloqueio interno de poros ocorre, o

fouling se torna independente da velocidade e não se alcança um valor-limite para o fluxo, ou seja, $J_{lim}=0$. A equação resultante para este tipo de bloqueio é:

$$(5) \quad \frac{1}{J^{0.5}} = \frac{1}{J_0^{0.5}} (K_s / 2) A^{0.5} t$$

onde $(K_s / 2) \cdot A^{0.5} = k_{1,5}$

3. DESENVOLVIMENTO

Materiais e Métodos

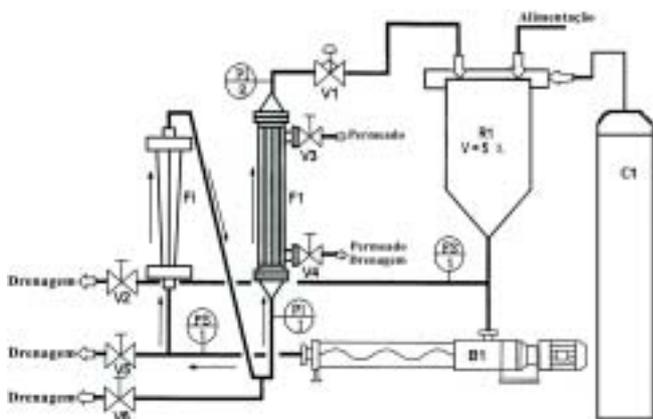
Os experimentos foram realizados na unidade de micro e ultrafiltração NETZSCH, modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, adaptado para operar em ambiente fechado e atmosfera inerte e com um módulo de aço inoxidável AISI 304.

Em todos os experimentos foram utilizados vinho e cerveja brutos, obtidos a partir da etapa anterior à clarificação, provenientes de empresas da Região Sul do Brasil.

Foram utilizadas uma membrana cerâmicas (material: a - Al₂O₃/TiO₂) Shumacher GmbH-Ti 01070, módulo tubular com diâmetro de poro de 0,01mm e com área de filtração de 0,005m² para a clarificação do vinho e uma membrana de polissulfona com massa molar de corte (MWCO) de 100KDa e área de filtração de 0,12m², produzida pela AIG Technology Corporation para a filtração da cerveja.

As pressões de trabalho foram de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 bar e a temperatura esteve na faixa de 5 a 6°C para o processamento da cerveja e 20°C para o vinho. O gás inerte utilizado no tanque foi o gás nitrogênio. Em todos os ensaios, a velocidade tangencial utilizada foi máxima.

Figura 2. Desenho esquemático da unidade piloto de ultrafiltração



A unidade piloto, cujo esquema pode ser visto na Figura 2, utiliza o princípio de filtração tangencial com membranas, e é composta por: PI = Manômetro; R1 = Reservatório; B1 = Bomba; FS = Chave de Fluxo; FI = Rotâmetro; F1 = Módulo de Filtração; V1 =

Válvula reguladora de Pressão; C1 = Cilindro de gás; PS = Pressostato e V2, V3, V4, V5, V6 = Válvulas manuais.

Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando-se 4 litros de cerveja ou vinho maturados em cada teste.

Para cada bebida, manteve-se a velocidade tangencial e a temperatura, fixando a pressão de trabalho. Ao entrar em contato com a membrana, o não-permeado retornava ao tanque de alimentação.

A identificação do mecanismo de *fouling* durante o processamento da cerveja e do vinho foi realizada por meio da estimativa dos parâmetros k_n e n realizada de acordo com o procedimento de otimização de regressão linear usando o *software* MATLAB[®], através do programa desenvolvido por Barros (2002) para clarificação de sucos de abacaxi e acerola por ultrafiltração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para cada conjunto de dados experimentais fluxo por tempo, uma série de quatro corridas de ajuste e otimização foram realizadas seqüencialmente, utilizando-se as equações dos modelos (Equações de 2 a 5) e os correspondentes valores de J_{lim} em estado estacionário, observados experimentalmente.

A Tabela 1 apresenta os valores estimados de k_n e o desvio dos dados experimentais (ssd_n) em relação a cada modelo estudado, obtido pelo método da soma dos mínimos quadrados, na clarificação de vinho. A Tabela 2 traz os resultados obtidos para o processamento da cerveja.

Tabela 1. Parâmetros obtidos na modelagem de decaimento de fluxo de permeado na clarificação do vinho branco com membrana cerâmica de 0,01mm

	0,5 bar	1,0 bar	1,5 bar	2,0 bar
k_0	$1,945 \cdot 10^{-7}$	$2,242 \cdot 10^{-7}$	$7,232 \cdot 10^{-8}$	$5,911 \cdot 10^{-8}$
ssd_0	149,5	361,0	399,8	586,4
k_1	$2,441 \cdot 10^{-5}$	$2,441 \cdot 10^{-5}$	$1,221 \cdot 10^{-5}$	$1,221 \cdot 10^{-5}$
ssd_1	138,8	312,5	283,6	541,1
$k_{1,5}$	$1,526 \cdot 10^{-5}$	$1,221 \cdot 10^{-5}$	$1,221 \cdot 10^{-5}$	$1,373 \cdot 10^{-5}$
$ssd_{1,5}$	45,9	99,7	705,9	574,4
k_2	$2,000 \cdot 10^{-3}$	$1,400 \cdot 10^{-3}$	$2,400 \cdot 10^{-3}$	$1,700 \cdot 10^{-3}$
ssd_2	32,7	43,8	276,1	303,2

Tabela 2. Parâmetros obtidos na modelagem de decaimento de fluxo de permeado na clarificação de cerveja com membrana polissulfona com massa molar de corte de 100KDa

	0,5 bar	1,0 bar	1,5 bar	2,0 bar
k_0	$3,549 \cdot 10^{-4}$	$3,853 \cdot 10^{-4}$	$2,213 \cdot 10^{-4}$	$3,056 \cdot 10^{-4}$
ssd_0	112,5	75,8	41,2	50,3
k_1	$6,500 \cdot 10^{-3}$	$9,400 \cdot 10^{-3}$	$6,000 \cdot 10^{-3}$	$9,200 \cdot 10^{-3}$

ssd_1	137,9	90,2	37,9	54,2
$k_{1,5}$	$3,300 \cdot 10^{-3}$	$3,400 \cdot 10^{-3}$	$2,100 \cdot 10^{-3}$	$1,700 \cdot 10^{-3}$
$ssd_{1,5}$	340,4	398,0	127,5	159,6
k_2	$1,657 \cdot 10^{-1}$	$3,694 \cdot 10^{-1}$	$1,590 \cdot 10^{-1}$	$4,226 \cdot 10^{-1}$
ssd_2	179,9	127,7	40,2	58,5

A modelagem incluiu ainda a construção de gráficos comparativos entre o comportamento experimental do fluxo permeado com o tempo e os comportamentos obtidos através dos modelos matemáticos. Esses gráficos são apresentados nas figuras 3 e 4.

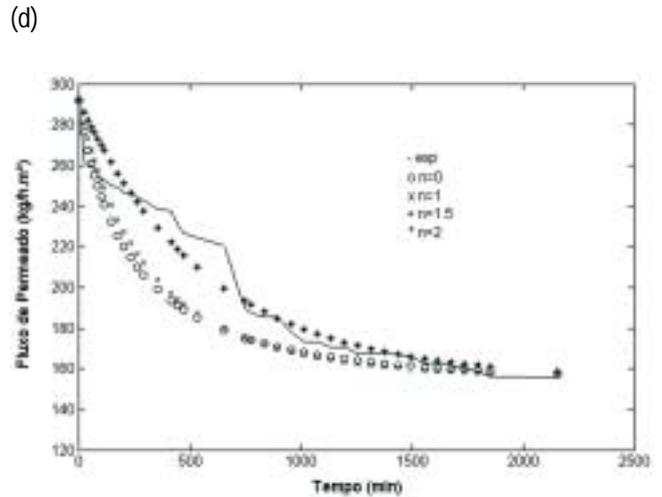
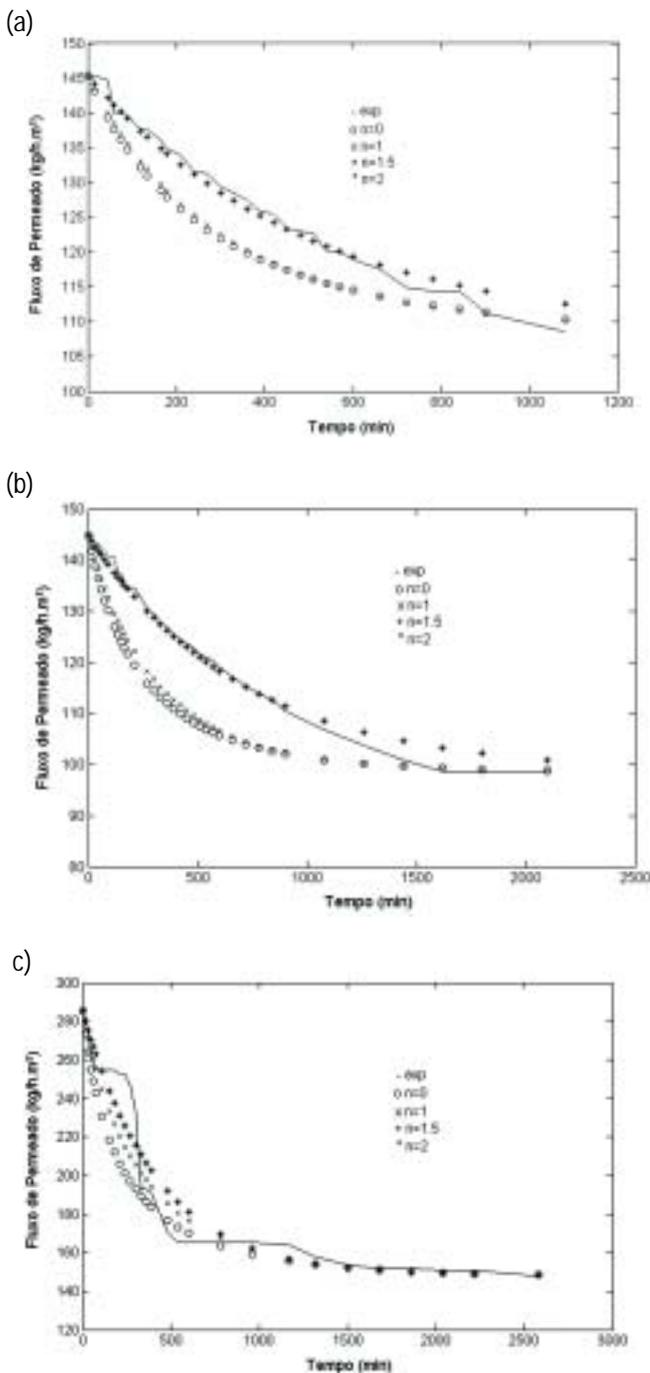
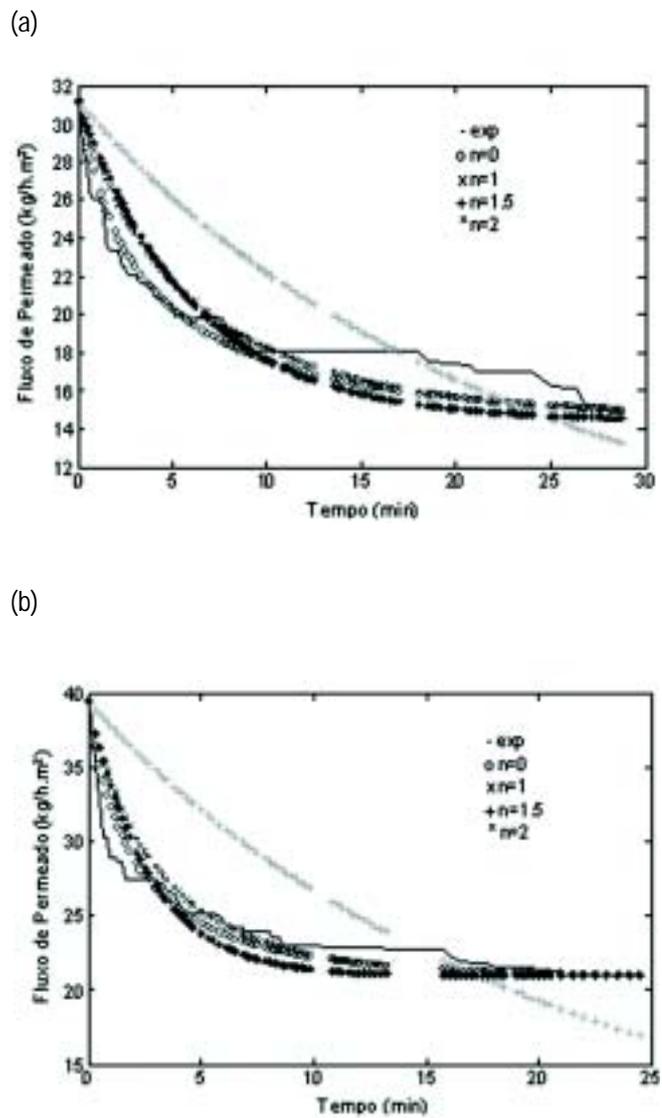
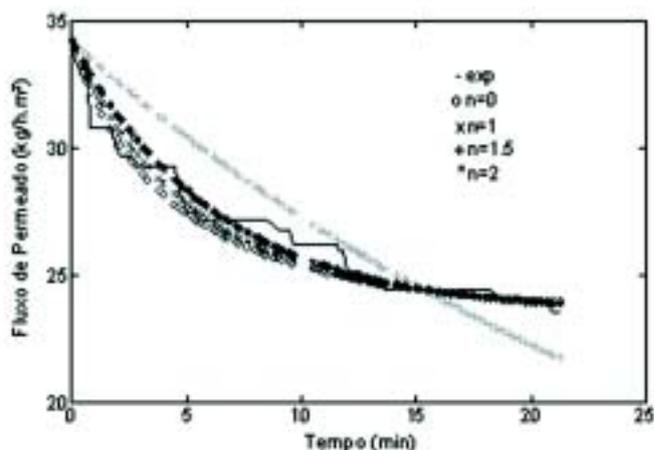


Figura 3: Modelagem de decaimento de fluxo de permeado na clarificação do vinho branco com membrana cerâmica de 0,01mm nas pressões de (a) 0,5 bar (b) 1,0 bar (c) 1,5 bar e (d) 2,0 bar



(c)



(d)

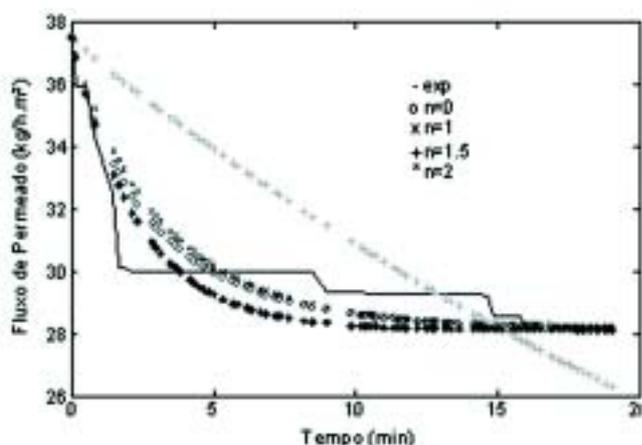


Figura 4: Modelagem de decaimento de fluxo de permeado na clarificação de cerveja com membrana polissulfona de 100 kDa mm nas pressões de (a) 0,5 bar (b) 1,0 bar (c) 1,5 bar e (d) 2,0 bar

Como se pode observar através da Figura 3, o modelo que melhor se ajusta aos valores experimentais para a clarificação do vinho em todas as pressões de trabalho é o de bloqueio completo de poros ($n=2$). A Tabela 1 confirma esse fato através da soma dos mínimos quadrados. Esse tipo de bloqueio é caracterizado pela predominância de partículas maiores que o diâmetro de poro da membrana, partículas essas que obstruem os poros completamente.

Já para a clarificação de cerveja, observam-se na Figura 4 oscilações dos dados experimentais entre os modelos de bloqueio externo de poros (bloqueio parcial, completo e formação de torta). Nas pressões de 0,5 e 1,0 bar, observa-se pela Tabela 2 a predominância do bloqueio devido à formação de torta de filtração. Nesse tipo de bloqueio, há a formação de uma camada gel composta por proteínas e macromoléculas na superfície da membrana, aumentando sua resistência e causando uma conseqüente redução no fluxo de permeado.

Com a elevação da pressão transmembrana, aumenta o caráter dinâmico da filtração tangencial e torna-se difícil estabelecer um modelo para o decréscimo de fluxo com o tempo. Nas pressões de 1,5 e 2,0 bar, a oscilação entre os modelos de bloqueio externo de poros foi mais intensa e, como se pode observar pela Tabela 2, houve um bom ajuste aos modelos de bloqueio parcial, completo e de formação de torta de filtração, o que revela a complexidade do fenômeno de *fouling*.

O ajuste a mais de um modelo de bloqueio de poros também pode induzir a presença de partículas de dimensões variadas na corrente de alimentação.

CONCLUSÃO

Na clarificação do vinho com membrana cerâmica, a variação da pressão não alterou o tipo de bloqueio, melhor representado pelo mecanismo de obstrução completa de poros.

O processo de ultrafiltração para clarificação de cerveja com membrana polissulfona a baixas pressões foi governado pelo modelo de formação de torta de filtração. Para pressões maiores, observou-se uma grande oscilação entre os modelos de bloqueio externo de poros (bloqueio parcial, completo e formação de torta).

Nos ensaios de ultrafiltração com cerveja e vinho, observou-se em todas as condições de trabalho a ocorrência de bloqueio externo de poros, caracterizando a predominância de partículas retidas de dimensões maiores que o diâmetro das membranas utilizadas. O bloqueio externo é preferível ao bloqueio interno, uma vez que, quando este ocorre, observa-se a adsorção de partículas no interior dos poros, causando um *fouling* irreversível na membrana. No caso de bloqueio externo, o fluxo nominal da membrana pode ser restabelecido por processos de limpeza.

De posse dos fluxos iniciais J_0 e estabilizados J_{lim} observados experimentalmente e das constantes k_n obtidas na modelagem, podemos estimar o comportamento do fluxo de permeado com o tempo nos processos de clarificação do vinho branco e da cerveja nas condições de operação adotadas.

REFERÊNCIAS

- AQUARRONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. **Alimentos e Bebidas Produzidos por Fermentação**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1983.
- 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**. 2002. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- BLANPAIN, P.; HERMIA, J.; LEONEL, M. Mechanisms governing permeate flux and protein rejection in the microfiltration of beer with a cyclopore membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 84, p. 37-51, 1993.

CZEKAJ, P.; LÓPES, F.; GÜELL, C. Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages. **Journal of Membrane Science**, v. 166, p. 199-212, 2000.

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

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

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

PINTO, D. M. G. **Clarificação de vinho por ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

STOPKA, J.; BUGAN, S. G.; SCHLOSSER, S.; LARBOT, A. Microfiltration of beer yeast suspensions through stamped ceramic membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 25, p. 535-543, 2001.

TODISCO, S.; PENÁ, L.; DRIOLI, E.; TALLARICO, P. Analysis of the fouling mechanism in microfiltration of orange juice. **Journal Food Processing and Preservation**, v. 20, p. 453-466, 1996.

VENTURINI FILHO, W. G.; CEREDA, M. P. **Cerveja em biotecnologia industrial**. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2001. v. 4.