# KARIME BÁRBARA SANTO CAMINOTO

# ESTUDO DO DECLÍNIO DO FLUXO TRANSMEMBRANA VIA MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DE MISTURAS BIFÁSICAS DE ÓLEOS VEGETAIS E ÁGUA

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Térmica e Fluidos Orientador: **Prof.Dr. Sérgio Rodrigues Fontes** 

São Carlos 2012 ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA VERSÃO CORRIGIDA. A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-SE DISPONÍVEL JUNTO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA EESC-SP

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

Caminoto, Karime Bárbara Santo

C184e Estudo do declínio do fluxo transmembrana via microfiltração tangencial de misturas bifásicas de óleos vegetais e água / Karime Bárbara Santo Caminoto ; -- orientador Sérgio Rodrigues Fontes. -- São Carlos, 2012.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e Fluidos)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Microfiltração. 2. Membrana cerâmica. 3. Ácido palmítico. 4. Ácido oleico. 5. Fluxo transmembrana. I. Título.

### FOLHA DE JULGAMENTO

### Candidata: Engenheira KARIME BARBARA SANTO CAMINOTO.

Título da dissertação: "Estudo do declínio do fluxo transmembrana via microfiltração tangencial de misturas bifásicas de óleos vegetais e água".

Data da defesa: 11/01/2013

Comissão Julgadora:

**<u>Resultado</u>:** 

10.1.1

Prof. Associado Carlos Alberto Fortulan (Orientador Designado) 4provo/A (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Til 7. Bonsymmen

Prof. Titular **Tito José Bonagamba** (Instituto de Física de São Carlos/USP)

Dr<sup>a</sup>. **Rita Margarette Donato Machado** (Pós-Doutorado/FAPESP)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenheira Mecânica: Prof. Associado Marcelo Areias Trindade

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Titular **Denis Vinicius Coury** 

rovada

APROVADA

SCALLSP

Serviça de Pás Graduata Protocolado emilian elemente en

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe Claudete, meu pai João e meu namorado Felipe.

iv

## AGRADECIMENTOS

## Agradeço:

- A Deus por me dar paciência;
- A minha mãe e meu pai por sempre me apoiarem e ainda estarem me apoiando;
- Ao Prof.Dr. Sérgio Rodrigues Fontes por sempre ser meu orientador desde que decidi seguir esse caminho;
- A Agropalma pelas amostras de óleo de palma;
- A Mustang Pluron pelos detergentes alcalinos e enzimáticos e por estar sempre a disposição;
- Ao Dr. Ming Chiu da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp pelas análises das amostras em CAG;
- A CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro;
- Ao Prof.Dr. Carlos Alberto Fortulan pelo apoio e ajuda nesse final de percurso.
- A Dr. Rita Donato por todas as orientações e amizade;
- Aos técnicos do NETeF pela manutenção dos equipamentos, auxílio e companheirismo;
- Ao meu namorado Felipe por me ajudar a comemorar e me ajudar a reclamar quando preciso;
- Aos meus colegas de laboratório Andréa, Toninho, Bruno e Renata, agradeço imensamente.
- Aos meus colegas Dani, Jack, Fran, Sávider e Márcia por tornarem as aulas mais divertidas.
- Ao Douglas, Flavinha, Chibi, Sora, Kag, Tia, Pocks, meus amigos do ASF, meus amigos da orquestra experimental e meus amigos do Nyan Nyan por me perdoarem a todos os ensaios, apresentações, eventos, ensaios fotográficos, reuniões, encontros, aniversários e festas que eu não estive presente.

### Muito Obrigada!!!

vi

#### **RESUMO**

Caminoto, K.B.S., **Estudo do Declínio no Fluxo Transmembrana Via Microfiltração Tangencial de Misturas Bifásicas de Óleos Vegetais e Água**. 2012, 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

O fluido multifásico complexo (suco de açaí) tem uma forte interação com membranas poliméricas ou cerâmicas de microfiltração e a formação de incrustação depende da composição e das condições de dinâmica de fluidos. Neste estudo experimental foi investigada a influência dos dois principais ácidos graxos presentes no açaí, ácido oleico e ácido palmítico, em misturas com água e no processo de microfiltração tangencial com membranas cerâmicas de alumina com um tamanho de poro nominal de 0,2 µm. Mediu-se o fluxo de permeado em função do tempo, nas pressões transmembranas de 300 kPa, 400 kPa e 500 kPa. Para o fluxo da corrente de alimentação foram encontrados valores de Reynolds numa faixa de 9500 a 31000. Cada amostra de misturas de água/ácido oleico, água/ácido palmítico e água/ácidos oleico e palmítico, foi estudada em três séries de ensaios realizados durante 180 minutos e 72 minutos para a mistura água/ácido palmítico, a temperatura em 25°C. Analisou-se as incrustações resultantes e as fortes interações fluido/membrana utilizando o modelo de resistência em série e imagens tomadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os melhores resultados de permeado encontrados para a mistura de água/ácido oleico foram para Re = 33000, no entanto, resultados satisfatórios foram encontrados para Re = 20000. Agora para a água/ácido palmítico foram encontrados para Re = 20000. Os melhores resultados de permeado para a mistura água/ácidos oleico e palmítico foram para Re = 31000. De acordo com os resultados das resistências, a mistura água/ácido causa um bloqueio dos poros da membrana, resultando em uma maior diminuição do fluxo transmembrana. A limpeza foi eficiente para reduzir a resistência associada com a polarização.

Palavras-chave: microfiltração; membrana cerâmica; ácido palmítico; ácido oleico; fluxo transmembrana.

#### ABSTRACT

Caminoto, K.B.S. (2012), Study of the Transmembrane Flux Decline in Processing Via Microfiltration of Biphasic Mixtures of Water and Vegetable Oils. 2012, 99 p. M. Sc. Dissertation – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The complex fluid multiphase (açaí juice) has a strong interaction with polymeric or ceramic membranes for microfiltration fouling and its formation depends on the fluid composition and fluid dynamics conditions. In this experimental study was investigated the influence of two major fatty acids present in açaí, oleic acid and palmitic acid in mixtures with water and in the process of crossflow microfiltration with ceramic membranes. In the separation process is used alumina ceramic membrane with a nominal pore size of 0.2 micrometers. The permeate flux was measured in function of time using the 300 kPa, 400 kPa and 500 kPa for the transmembrane pressure. The flow of feed stream and its respective value of Reynolds were in range of: 8900-3300. For each sample of mixtures oleic acid/water and palmitic acid/water and palmitic acid, oleic acid/water, three series of experiments were conducted for 180 minutes and 72 minutes for mixture palmitic acid/water at temperature in 25 Celcius. For analyze of fouling resulting from strong interactions fluid/membrane was used the model of resistance in series and images taken via scanning electron microscopy (SEM). The best results for mixing oleic acid/water were to Re = 33000, however, satisfactory results were found for Re = 20000. Now for the palmitic acid/water were found to Re = 20000. For mixture palmitic acid/water

were found to Re = 31000. According to the results of the resistances, the mixture oleic acid/water cause a blockage of the pores of the membrane resulting in a greater decrease of the transmembrane flow. The cleaning is efficient for reducing the resistance associated with the polarization.

Keywords: microfiltration; ceramic membrane; palmitic acid; oleic acid; transmembrane flux.

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Ácido oleico; (a) estrutura espacial; (b) diagrama de sua estrutura. Fonte: Wolfram alfa (2012)
<b>Figura 2</b> – Ácido palmítico. (a) estrutura espacial; (b) diagrama de sua estrutura. Fonte: Wolfram alfa (2012)
Figura 3 – Principais métodos de filtração. Adaptado de Habert, Borges e Nóbrega (2006) 12
<b>Figura 4</b> – Tipos de microfiltração. (a) microfiltração perpendicular; (b) microfiltração tangencial. Fonte: Haneda (2010)
<b>Figura 5</b> – Mecanismo de <i>fouling</i> para a membrana. (a) bloqueio completo (n=2); (b) bloqueio padrão (n=1,5); (c) bloqueio intermediário (n=1); (d) bloqueio de camada de polarização (n=0). Fonte: Razi, Aroujalian e Fathizadeh (2012)
Figura 6 - Organograma da metodologia empregada
<b>Figura 7</b> - (a)Membrana tubular de $\alpha$ -alumina com tamanho de poro de 0,2 $\mu$ m, (b) figura esquemática, fora de escala, com as dimensões da membrana
<b>Figura 8</b> - Bancada experimental de microfiltração tangencial
<b>Figura 9</b> - Esquema do equipamento utilizado para a análise experimental: (1) tanque de alimentação; (2) bomba hidráulica; (3) controle de pressão; (4) rotâmetro; (5) manômetro; (6) módulo com a membrana; (7) permeado
Figura 10 - Fluxo transmembrana para água destilada versus tempo
Figura 11 - Resistência da membrana (RM) para os experimentos com água destilada 41
Figura 12 - Mistura água/ácido oleico durante o experimento

Figura 17 - Mistura água/ácidos oléico e palmítico durante o andamento do experimento.

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b> Composição química e nutricional do açaí    5
<b>Tabela 2</b> - Composição em ácidos graxos dos óleos de oliva e açaí
<b>Tabela 3</b> - Composição em ácidos graxos do óleo de açaí extraído, com enzimas e com solvente,da polpa e da torta resultante da extração enzimática
<b>Tabela 4</b> - Condições experimentais para a microfiltração com água destilada       34
<b>Tabela 5</b> - Condições experimentais para as misturas de água e ácidos graxos
<b>Tabela 6</b> – Modelos de bloqueio sofridos pela membrana para a mistura água/ácido oleico 59
Tabela 7 – Modelos de bloqueio sofridos pela membrana para a mistura água/ácido palmítico
Tabela 8 – Modelos de bloqueio sofridos pela membrana para a mistura água/ácidos oleico e palmítico
Tabela 9 - Fração de fluxo recuperada pela membrana após limpeza em função do valor de Reynolds         63
Tabela 10 - Teor de carbono para as amostras de permeado e alimentação para a mistura ácido oleico e água         65
Tabela 11 – Teor de carbono para as amostras de permeado e alimentação para a mistura ácido palmítico e água
Tabela 12 - Teor de carbono para as amostras de permeado e alimentação para a mistura ácido oleico, ácido palmítico e água
Tabela 13 – Ácidos graxos presentes nas amostras de água/ácidos oleico e palmítico utilizadas na alimentação e seus permeados       68

Tabela A.1 – Fluxo transmembrana para a água destilada
Tabela A.2 – Fluxo transmembrana para a mistura água/ácido oleico
Tabela A.3 – Fluxo transmembrana para a mistura água/ácido palmítico
Tabela A.4 – Fluxo transmembrana para a mistura água/ácidos oleico e palmítico
Tabela B.1 - Resistência da membrana (RM) para os experimentos com ácido oleico, ácido palmítico e mistura de ácidos oleico e palmítico, em relação ao valor de Reynolds
Tabela B.2 - Resistência de polarização (RP) para os experimentos com ácido oleico e ácido palmítico, em relação ao valor de Reynolds       88
<b>Tabela B.3</b> - Resistência causada pelo fouling (RF) para os experimentos com ácido oleico eácido palmítico, em relação ao valor de Reynolds

# LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	- Principais ácid	s graxos encontrados em alimentos	
------------	-------------------	-----------------------------------	--

# LISTA DE SÍMBOLOS

$\frac{\partial P}{\partial x}$ Gradiente de pressão ao longo da espessura da membrana
A Área de tubulação
C Concentração do soluto
Cb Concentração do soluto na solução
Cw Concentração do soluto na superfície da membrana
D Coeficiente de difusão do soluto
FR Fluxo recuperado
J* Fluxo terminal obtido após longos períodos de filtração
Jc Fluxo de água da membrana após limpeza
Jo Fluxo de água da membrana nova sem uso
$J_W$ Fluxo de permeado utilizando água como alimentação
Jv Fluxo do permeado
k Coeficiente de transferência de massa
L Espessura uniforme da membrana
<i>n</i> Diferentes mecanismos de polarização de condições de bloqueio
Ns Fluxo do soluto
p.e. Ponto de ebulição
p.f. Ponto de fusão
RC Recuperação da resistência
Re Número de Reynolds
RF Resistência causada pelo <i>fouling</i>

- RP Resistência da camada polarizada
- U Velocidade tangencial (x) do fluxo
- u<sub>m</sub> Velocidade média de escoamento do fluido
- V Velocidade transmembrana (y) do fluxo
- ΔP Diferença de Pressão
- $\eta \qquad Viscosidade \ din \hat{a}mica \ do \ liquido$
- $\eta_W \ \ Viscosidade \ da \ água.$
- ρ Massa específica do fluido

# SUMÁRIO

RE	SUMO		vii
AB	STRACT		viii
LIS	STA DE F	FIGURAS	ix
LIS	STA DE 1	TABELAS	xiii
LIS	STA DE (	QUADROS	xv
LIS	STA DE S	SÍMBOLOS	xvi
1.	1NTROI	DUÇÃO	1
1.1 1.2	Introduçã Objetivo	ão e justificativa	1 4
2.	REVISÃ	O BIBLIOGRÁFICA	5
<ul> <li>2.1</li> <li>2.2</li> <li>2.3</li> <li>2.4</li> <li>2.5</li> <li>2.6</li> </ul>	Açaí Ácidos g Microfilt 2.3.1 Membrar 2.4.1 2.4.2 2.4.3 2.4.4 2.4.5 2.4.6 2.4.7 Modelos 2.5.1 2.5.2 2.5.3 2.5.4	raxos ração Tipos de microfiltração Permeabilidade hidráulica Fenômenos de absorção e polarização superficial Limpeza da membrana Resistência ao fluxo Resistência da membrana (RM) Resistência da membrana (RM) Resistência da camada polarizada (RP) matemáticos para os mecanismos de <i>fouling</i> Bloqueio completo (n=2) Bloqueio padrão (n=1,5) Bloqueio intermediário (n=1) Bloqueio da camada polarizada (n=0) mismal da Parmolda	
3.	MAT	ERIAIS E MÉTODOS	
 3.1 3.2	Prepa Carao 3.2.1 Ba 3.2.2 Pr	aro das amostras cterísticas da membrana cerâmica ancada experimental rocesso de microfiltração tangencial	30 30 31 34

	3.2.3 Caracterização da membrana com água destilada	
	3.2.4 Microfiltração	
	3.2.5 Processo de limpeza	
3.3	Caracterização da camada polarizada da membrana e eficiência da limpeza	
3.4	Análise do permeado	
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1	Caracterização da membrana com água	39
	4.1.1 Fluxo transmembrana para água destilada	39
	4.1.2 Resistência da membrana (RM)	40
4.2	Fluxo transmembrana	41
	4.2.1 Ácido oleico e água	
	4.2.2 Ácido palmítico e água	
	4.2.3 Ácido oleico, ácido palmítico e água	48
4.3	Análise das resistências em série	52
	4.3.1 Resistência da Membrana (RM)	
	4.3.2 Resistência de polarização (RP)	53
	4.3.3 Resistência causada pelo fouling (RF)	
	4.3.4 Resistência total (RT)	55
4.4	Modelos matemáticos de fouling	58
	4.4.1 Ácido oleico e água	59
	4.4.2 Ácido palmítico e água	
	4.4.3 Ácidos oleico, palmítico e água	61
4.5	Limpeza da membrana	62
4.6	Análise de TOC	65
4.7	Concentração de ácidos graxos	67
5.	CONCLUSÃO	70
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
RE	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
AN	EXOS	
AN ÁG ÁG	EXO A – FLUXO TRANSMEMBRANA (J) PARA A ÁGUA DESTILADA, N UA/ÁCIDO OLEICO, MISTURA ÁGUA/ÁCIDO PALMÍTICO E N UA/ÁCIDOS OLEICO E PALMÍTICO	<b>/IISTURA</b> /IISTURA 80
AN TO	EXO B - RESISTÊNCIAS DA MEMBRANA, FOULING, CAMADA POLAR TAL	<b>IZADA E</b> 86
AN	EXO C - MODELOS TEÓRICOS DE OBSTRUÇÃO DE PORO	90

## 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Introdução e justificativa

Há alguns anos o comércio e consumo do açaí estavam restritos em sua região de origem devido a sua natureza altamente perecível. No entanto, após os estudos e divulgação dos benefícios nutricionais do açaí, outros paises também se interessaram pelo consumo deste fruto, gerando uma maior comercialização do produto e seus derivados.

A exportação da polpa congelada de açaí para os Estados Unidos e Itália só foi iniciada em 2000. Estima-se que em 2003 foram comercializados por volta de US\$ 2,12 milhões, atingindo US\$ 5,49 milhões em 2005, o que correspondeu a aproximadamente de 2 a 3 mil toneladas de produto (SANTANA,2006).

O processo de microfiltração tangencial, utilizando membranas cerâmicas tem sido estudado como uma alternativa promissora para a clarificação de suco de açaí em substituição aos processos convencionais. Esta tecnologia pode ser aplicada para estabilizar as características funcionais e microbiológicas de produtos de açaí reduzindo os efeitos adversos associados com tratamentos térmicos (CHERYAN, 1998; MALLADA; MENENDEZ, 2008).

As vantagens do uso do processo de microfiltração com membranas cerâmicas são maior durabilidade a altas temperaturas, relativa resistência mecânica, resistência a solventes orgânicos, ataques biológicos e esterilização a vapor (WU; LEE, 1999).

A principal desvantagem no processamento de sucos de frutas utilizando tecnologia de membrana é o decaimento do fluxo de permeado em função do tempo de operação, devido à elevada concentração de sólidos (solúvel e insolúvel), presente na matéria-prima.

Vários mecanismos, tais como fenômenos da concentração de polarização e incrustações estão envolvidos na redução do fluxo de permeado. Polarização de concentração é um processo reversivel que ocorre quando hidrocolóides, macromoléculas e outros solutos são filtrados e tendem a acumular-se na superfície da membrana que causam uma resistência hidráulica adicional ao fluxo de permeado.

A vazão transmembrana, ou permeado, presente no processo é influenciada por muitos parâmetros, tais como: regime de escoamento, pressão transmembrana, resistência hidráulica da membrana, natureza e tamanho de poro da membrana, distribuição e forma das partículas em suspensão. Para a retenção de particulados do suco de laranja com tamanho em micro escala, a microfiltração tangencial mostra-se muito eficaz, uma vez que a obstrução dos poros da membrana (*fouling*) é menos significativa. Entretanto, a resistência da camada polarizada está sempre presente, devendo ser compreendida e minimizada para conseqüentemente aperfeiçoar o processo.

Incrustações da membrana podem ser caracterizadas também por um bloqueio de poro irreversível, causado pela deposição e acumulação de componentes da alimentação sobre a superfície e/ou no interior dos poros da membrana. O fenômeno ocorre devido à incrustação causada por específicas interações físicas e químicas entre soluto-soluto e soluto-membrana, os quais são independentes de alterações nas condições de funcionamento. Neste caso, a recuperação do fluxo de permeado só é possível após a limpeza química da membrana (CHERYAN, 1998).

A polpa de açaí é um fluido complexo com uma composição variada, uma elevada porcentagem de lipídios, proteínas e sais minerais, assim como quantidades consideráveis de fibra alimentar, particularmente as insolúveis. A literatura indica que esses compostos estão envolvidos na formação de incrustações, mas seus impactos individuais sobre os poros da membrana, a formação de camada polarizada ou outros efeitos não foram ainda determinados.

Os lipídios, presente em quantidades consideráveis no açaí, podem desempenhar um papel importante na formação de incrustações pela adsorção, e também na formação de agregados depositados sobre a membrana, ou seja, o que forma a camada polarizada. No entanto, há poucos trabalhos sobre o efeito de lipídios do açaí em microfiltração com membrana.

Saha et al. (2007) verificaram que os lipídios, juntamente com polissacarídeos e polifenóis, foram responsáveis pela incrustação na superfície da membrana durante o processo de ultrafiltração do caldo de cana.

No estudo da microfiltração com membrana não porosa, Subramanian et al. (2001; 2003) observaram que o aumento da concentração de ácido oleico e misturas de triglicérides no fluxo de permeado foi causado pela diminuição da viscosidade da mistura.

Luo et al. (2012) observaram que, mesmo a baixa concentração, algumas moléculas lipídicas são adsorvidas na superfície da membrana por suas partes hidrofóbicas, reduzindo a hidrofilicidade das membranas.

As alterações nas condições de operação, tais como o aumento da velocidade de alimentação, e/ou a diminuição da pressão transmembrana ou ainda a concentração de alimentação vão contribuir para reduzir a espessura da região polarizada e para aumentar o fluxo de permeado (CHERYAN, 1998; DUFRÈCHE et al, 2002; HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

Há poucos estudos referentes ao açaí, em microfiltração e sobre seus componentes, assim, o presente trabalho vem dessa necessidade de conhecer e analisar a influência dos ácidos graxos, presentes em grande quantidade no açaí, sobre a membrana visando a melhoria do processo.

O objetivo geral do trabalho é investigar os ácidos oleico e palmítico pela microfiltração tangencial, quantificar o declínio do fluxo permeado em função do tempo, as interações e incrustações sofridas pela membrana e sua eficiência no processo.

### 1.2 Objetivo

O principal objetivo desta dissertação foi investigar a influência de componentes lipídicos presentes na polpa de açaí no processo de microfiltração tangencial utilizando membranas cerâmicas, com ênfase no declínio do fluxo de permeado e obstrução de poros.

Os objetivos específicos foram:

- Quantificar a queda do fluxo transmembrana de misturas parcialmente instáveis de água e ácidos palmítico e oleico, ambos presentes em predominante concentração na polpa de açaí, com variação de pressão transmembrana e número de Reynolds, em regime turbulento.
- ii. Investigar os fenômenos associados ao declínio do fluxo transmembrana, como a formação da camada polarizada e obstrução de poros, por modelos matemáticos encontrados na literatura e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Açaí

A palmeira *Euterpe oleracea Mart.*, popularmente conhecida como açaizeiro, é uma palmeira tropical abundante no estuário do rio Amazonas. Predomina ao longo dos igarapés, terrenos baixos e áreas com umidade permanente, sendo sua maior reserva natural encontrada no estado do Pará (CARNEIRO, 2000; COHEN et al., 2006). De seu fruto, com a adição de água, forma-se uma polpa de coloração vinho intenso (COHEN et al., 2006).

O açaí é um dos frutos mais nutritivos da Amazônia, capaz de suprir cerca de 65% das necessidades teóricas recomendadas de lipídeos para um homem adulto e de 25% das quantidades recomendadas de proteína (ROGEZ, 2000). Sua composição química e valor nutricional são apresentados na Tabela 1.

Composição	Quantidade na	Unidade
	matéria seca	
pH	5,8	-
Matéria seca	15	%
Proteínas	13	g/100 g(1)
Lipídios totais	48	g/100 g(1)
Açucares redutores	1,5	g/100 g(1)
Frutose	1,5	g/100 g(1)
Glicose	0	g/100 g(1)
Sacarose	1,5	g/100 g(1)
Fibras brutas	34	g/100 g(1)
Energia	66,3	kcal/100
Cinzas	0	g/100 g(1)

Tabela 1 - Composição química e nutricional do açaí.

Sódio	3,5	g/100 g(1)
Potássio	56,4	mg/100 g(2)
Cálcio	932	mg/100 g(2)
Magnésio	286	mg/100 g(2)
Ferro	174	mg/100 g(2)
Cobre	1,5	mg/100 g(2)
Zinco	1,7	mg/100 g(2)
Fósforo	124	mg/100 g(2)
Vitamina B1	0,25	mg/100 g(2)
α-Tocoferol (vitamina E)	45	mg/100 g(2)

(1) material seca; (2) cálculo por diferença.

Fonte: Embrapa Amazônia Oriental (2005), retirado de Rogez (2000).

O óleo de açaí, segundo Rogez (2000), é rico em ácidos graxos monoinsaturados e polinsaturados, respectivamente, 60% e 14%, como discriminados na Tabela 2. Pode ser comparado com o óleo de oliva que, por suas características químicas relacionadas com a respectiva composição em matéria insaponificável, é utilizado tanto para consumo in natura quanto na indústria de cosméticos. O óleo de açaí necessita de mais análises, pois dados contraditórios relativos à sua composição de ácidos graxos são encontrados na literatura (NASCIMENTO et al., 2008).

Ácidos Graxos(%)	Óleo de Oliva*	Óleo de Açaí**
C16:0 Palmítico	7,5-20	22,0
C16:1 Palmitoleico	0,3-3,5	52,0
C18:0 Esteárico	0,5-5,0	2,0
C18:1 Oleico	55-83	60,0

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos dos óleos de oliva e açaí.

TT 1 1

C18:2 Linoleico	3,5-21	12,0
C18:3 Linolênico	0,9	Traços
C20:0 Araquídico	0,6	2,5

Fonte: Nascimento et al. (2008), retirado de \* Brasil (1999), \*\*Rogez (2000).

Nascimento et al. (2008) estudou a composição em ácidos graxos do óleo de açaí extraído com enzimas e solvente da polpa e da torta resultante da extração enzimática. Em seus resultados (Tabela 3) os ácidos graxos mais abundantes no óleo foram, respectivamente, oleico, palmítico e linoleico.

/ • 1

Tabela 3 - Composiça	o em ácidos graxos c	lo oleo de açaí ex	straido, com o	enzimas e co	om
solvente, da p	oolpa e da torta result	ante da extração	enzimática.		

...

11

.

Ácidos Graxos	Enzimático a partir	Solvente a partir da	Solvente a partir da
	da polpa (%)	polpa (%)	torta (%)
C12:0 Láurico	0,04	0,07	0,08
C14:0 Mirístico	0,11	0,13	0,14
C16:0 Palmítico	25,93	26,18	26,78
C16:1 Palmitoleico	4,88	4,88	4,99
C18:0 Esteárico	1,86	1,81	1,74
C18:1(trans)	0	0	0,09
Elaídico			
C18:1(cis9) Oleico	52,54	52,00	51,46
C18:2 Linoleico	9,72	7,28	8,87
C18:3 Linolênico	0,64	0,55	0,81
C20:0 Araquídico	0,12	0,11	0,10

Não identificados	0,77	3,54	1,43
Total saturados	28,06	28,3	28,84
Total insaturados	71,17	68,16	69,68

Fonte: Nascimento et al. (2008).

## 2.2 Ácidos graxos

São denominados ácidos graxos todos os ácidos monocarboxílicos alifáticos. No entanto, salvo algumas exceções, todos os ácidos encontrados na natureza são de alto peso molecular, em geral de cadeia linear (denominados também de ácidos graxos normais), saturados e insaturados. Os principais ácidos saturados são o láurico, palmítico e o esteárico, e insaturados o oleico, linoleico e linolênico.

Nome Comum	Nome Sistemático	Fórmula	Fonte
	1.3 Sa	turados	
Palmítico	Hexadecanóico	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -	Óleo de sementes
		СООН	de soja e algodão,
			oliva, abacate,
			amendoim e milho,
			manteiga de cacau e
			toucinho.
Esteárico	Octadecanóico	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -	Gordura animal,
		СООН	plantas tropicais.
Araquídico	Eicosanóico	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -	Óleo de amendoim.
		СООН	
	1.4 Ins	aturados	
Oleico	9-cis-	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> -COOH	Gordura vegetal e

Quadro 1 - Principais ácidos graxos encontrados em alimentos.

	<u> </u>			
	Octadecenóico		animal, gordura do	
			leite.	
Linoleico	9,12-Octadienóico	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> -COOH	Óleos de amendoim	
			e algodão, girassol	
			e gergelim.	
Linolênico	9,12,15-	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> -COOH	Óleos de sementes	
	Octadecatrienóico		de soja, gérmen de	
			trigo e linhaça.	
Eastar Babbia a Babbia (1090)				

Fonte: Bobbio e Bobbio (1989)

Os ácidos graxos de menor peso molecular são bastante solúveis em água, solubilidade esta causada por ligações de hidrogênio, que neste caso, se dão, não entre duas moléculas de ácido, mas entre moléculas de ácido graxo e água, facilitando a solubilidade do ácido. Tais ligações se tornam menos significativas à medida que a cadeia de átomos de carbono aumenta, seja ramificada ou não. Com a diminuição da solubilidade em água, aumenta em solventes orgânicos.

Já os pouco solúveis têm a propriedade de formar uma camada fina e uniforme quando em contato com a água. Este fenômeno é observado não só em ácidos graxos, mas também em outros compostos cujas moléculas possuam pelo menos um grupo hidrofílico e um hidrofóbico, representado, no caso dos ácidos graxos, respectivamente pelos grupos carboxílicos e pelas cadeias de carbono. A maioria dessas camadas que formam na realidade uma película, em geral monomolecular, é orientada de tal modo que os grupos carboxílicos são dissolvidos na água e as cadeias se colocam perpendicularmente à superfície da água e paralelas umas às outras (BOBBIO;BOBBIO, 1989).

O ácido oleico é considerado o principal ácido graxo de todas as gorduras naturais. É encontrado praticamente em todos os vegetais e animais em quantidades que podem atingir mais de 50% dos ácidos totais de uma gordura; por exemplo, o óleo de oliva pode conter de 70% a 75% (GUNSTONE, 2007) ou até 80% (BOBBIO;BOBBIO, 1989) de ácido oleico. É também encontrado em grandes quantidades em gorduras animais e óleos de mamona e dendê. Cristaliza

em agulhas incolores, de p.f. 4°C e p.e. 286°C 100mm, é insolúvel em água; infinitamente solúvel em etanol e éter sulfúrico; solúvel em benzeno e clorofórmio (BOBBIO;BOBBIO, 1989).



Figura 1 - Ácido oleico; (a) estrutura espacial; (b) diagrama de sua estrutura. Fonte: Wolfram alfa (2012)

O ácido palmítico é encontrado, praticamente, em gorduras de todos os animais e vegetais conhecidos, até hoje, embora não em grandes quantidades. Os óleos de semente de algodão e de dendê contem quantidades maiores, podendo chegar a constituir até 40% dos ácidos totais e 27% dos ácidos totais da gordura do leite. Juntamente com o ácido esteárico constitui 40% dos ácidos totais da gordura animal. O ácido palmítico é sólido cristalino, p.f. 63,0°C e p.e. 215°C 15 mm; a 345°C sofre decomposição (BOBBIO;BOBBIO, 1989).



Figura 2 – Ácido palmítico. (a) estrutura espacial; (b) diagrama de sua estrutura. Fonte: Wolfram alfa (2012)

## 2.3 Microfiltração

A microfiltração é um processo de separação que utiliza um gradiente de pressão como força motriz limitado a uma superfície permeável (membrana) usado principalmente na separação de misturas sólido-líquido e líquido-líquido (QUEIROS, 2004, TREVIZOLI, 2010), para partículas com diâmetros entre 0,05 μm e 10 μm (CHERYAN, 1998, VAN DER HORST; HANEMAAIJER, 1990, MALLADA; MENENDEZ, 2008).

A Figura 3 descreve, de forma esquemática, os métodos que utilizam a pressão como força motriz. Há de se ressaltar que a microfiltração é o processo que menos precisa de uma diferença de pressão elevada.



Figura 3 – Principais métodos de filtração. Adaptado de Habert, Borges e Nóbrega (2006)

A separação baseia-se no efeito peneira molecular e macromolecular, assim há a retenção de partículas maiores que a porosidade da membrana, entretanto, na prática, partículas menores que os poros podem ser retidas pela formação de uma camada polarizada (PELEGRIN, 2004).

Este processo vem sendo utilizado em industrias de alimentos, cosméticos, farmacêutica, no tratamento de efluentes e em biotecnologia, principalmente por ser um procedimento isento de produtos químicos nocivos para o ecossistema, por ser pouco exigente com o consumo energético já que é preciso apenas uma bomba hidráulica para seu funcionamento, e por ser relativamente rápido se comparado com métodos como decantação, centrifugação e destilação.

A membrana cerâmica é muito resistente a ataque biológico, esterilização a vapor e solventes orgânicos, apresenta maior durabilidade a altas temperaturas e suficiente resistência mecânica, tornando-a ainda mais vantajosa no processo de microfiltração (WU; LEE, 1999).

No entanto, os fatores negativos são a baixa vazão para alguns processos, a complexidade do sistema que requer conhecimento prévio das características físico-químicas da solução de alimentação, declínio do fluxo de permeado do produto e da membrana seletiva, do alto custo da compra, instalação e recuperação do módulo filtrante (QUEIROS, 2004).

### 2.3.1 Tipos de microfiltração

Existem dois métodos muitos empregados na indústria, o perpendicular e o tangencial.

No processo de microfiltração perpendicular, também chamado de *dead end* ou filtração estática, a solução ou suspensão é pressionada contra a membrana. O permeado atravessa a membrana e as partículas em suspensão são retidas, acumulando sobre a membrana, no fenômeno chamado polarização de concentração (ALICIEO, 2008), sendo indicada para líquidos com baixa concentração de sólidos (Figura 4a). Esse processo apresenta dois tipos de fluxos distintos, fluxo de alimentação e permeado, cada uma com a mesma vazão mássica (ZEMAN; ZYDNEY, 1996).

Já no modo tangencial, conhecido como *cross flow* ou filtração dinâmica, a solução escoa paralelamente a superfície da membrana enquanto que o permeado é transportado transversalmente (ZEMAN; ZYDNEY, 1996), como visto na Figura 4b.



Figura 4 – Tipos de microfiltração. (a) microfiltração perpendicular; (b) microfiltração tangencial. Fonte: Haneda (2010).

Esse escoamento paralelo limita o acúmulo de material sobre a membrana o que gera um fluxo que pode permanecer constante com o tempo, mas em menor quantidade do obtido como o solvente puro, nas mesmas condições de operação.

A microfiltração tangencial é recomendada para líquidos com alta concentração de sólidos, como as polpas de frutas, e apresenta três tipos distintos de fluxo, de alimentação, permeado e concentrado (ou retentado), operando, normalmente, em regime permanente, sendo que a alimentação é bombeada sem interrupção por uma membrana com velocidade e pressão a ser determinada pela necessidade de cada processo. Uma baixa velocidade de alimentação evita a formação rápida da camada polarizada e proporciona um controle da incrustação do módulo (QUEIROS, 2004).

Cada vez mais é relevante o número de estudos que envolvem processos com membranas visando à concentração de fluidos complexos como sucos de fruta, leite, cerveja e resíduos de cana de açúcar.

Venturini, Dornier, Belleville (2003) analisaram a técnica de microfiltração tangencial na produção de suco de laranja, através de comparações químicas e sensoriais entre o suco microfiltrado e pasteurizado. Utilizou-se, para este fim, uma bancada de microfiltração tangencial com quatro membranas cerâmicas, respectivamente, 0,1, 0,2, 0,8 e 1,4  $\mu$ m, dispostas em série. Os resultados mostraram que o suco final apresentou teor de sólidos solúveis (°Brix), polpa, pH e acidez titulável semelhante ao suco inicial pasteurizado, mas uma queda de 28% da quantidade de vitamina C. Sensorialmente, o suco inicial pasteurizado indicou maior intensidade de odor e sabor frutoso em relação ao suco final.

Matta, Moretti, Cabral (2004) desenvolveu um processo de obtenção de suco clarificado e concentrado de acerola, mantendo suas características nutricionais e sensoriais, por meio de uma clarificação por microfiltração, em um equipamento composto de três membranas tubulares de polietersulfona com tamanho médio de poro de 0,3 µm. Os produtos obtidos apresentaram contagem microbiológica exigida, qualidade nutricional e aceitabilidade pela maioria dos consumidores (84%).

Subramanian et al (2001), em seu artigo analisa a permeação do ácido oleico e de triglicerídeo em membranas poliméricas. Para seu estudo, ele utiliza óleo de girassol com alto teor de ácido oleico e ácido oleico puro. Concluiu-se que a capacidade de permeação do ácido oleico é proporcional ao aumento da concentração na corrente e é maior se em comparação com a de triglicerídeo. Já em outro artigo, Subramanian et al (2003), estudou o comportamento da mistura triglicerídeo e ácido oleico, através de uma microfiltração utilizando membranas porosas

em diferentes pressões e concentrações de ácido oleico. À medida que se aumenta a concentração de ácido oleico, diminui a viscosidade da mistura e há um aumento em sua permeação.

### 2.4 Membranas

Uma membrana é uma barreira que separa duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes diferentes de materiais, os materiais orgânicos, em sua maioria polímeros, e materiais inorgânicos, como metais e cerâmicas (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

As membranas poliméricas são sintetizadas a partir de polímeros orgânicos, que são macromoléculas com força intermoleculares que garantem coesão, boas propriedades mecânicas, formam filmes facilmente e são autosuportáveis.

As membranas metálicas são fabricadas a partir de metais de transição, como paládio e prata, e podem ser empregados puros ou em ligas.

As membranas cerâmicas mais comuns são feitas de óxidos de alumínio, titânio ou zircônia e são adequadas para aplicações com alimentos e fármacos (MALLADA; MENENDEZ, 2008). Apresentam grande tolerância a temperaturas altas, estabilidade química e alta durabilidade.

As membranas cerâmicas comerciais são formadas por duas partes, um substrato, que proporciona resistência mecânica e a membrana propriamente dita, responsável pelo processo de microfiltração.

Podem ser classificadas como densa, estruturas que não apresentam poros e o mecanismo de transporte ocorre através de seu material constituinte por difusão; e porosa, o transporte envolve o preenchimento dos poros por um mecanismo convectivo ou difusivo.

### 2.4.1 Permeabilidade hidráulica

De forma geral, pode-se analisar o perfil das concentrações para um processo de microfiltração tangencial pela Equação da Continuidade (Eq. 1).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (UC) + \frac{\partial}{\partial y} (VC) = \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right)$$
(1)

Em que, U e V são, respectivamente, a velocidade tangencial (x) e transmembrana (y) do fluxo; C = concentração do soluto e D = coeficiente de difusão do soluto.

Entretanto, a Eq. 1 é mais apropriada para placas planas, por estar em coordenadas cartesianas. Para membranas cilíndricas, utiliza-se uma versão análoga levando em consideração a direção radial (r) e axial (z) (ZEMAN; ZYDNEY, 1996).

Considerando que não há variação de temperatura e ocorre transporte de massa apenas nas direções radial e axial (x = 0), tem-se:

$$\mathbf{V} = -\mathbf{J}_{\mathbf{v}} \tag{2}$$

$$VC_{w} - \left(D\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{W} = -Ns$$
(3)

No qual, Cw é a concentração do soluto na superfície da membrana, Jv é o fluxo do permeado e Ns o fluxo do soluto.

Para membranas reais, pode-se aproximar as equações que governam a transferência de massa baseado no coeficiente de transferência de massa (k), específico para cada soluto.

Rigorosamente, o coeficiente de transferência de massa é definido como a razão entre o fluxo difusivo do soluto na superfície da membrana pela concentração global conduzida pela difusão (ZEMAN; ZYDNEY, 1996).
$$k = \frac{-\left(D\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{W}}{C_{W} - C_{b}}$$
(4)

Sendo Cb a concentração do soluto na solução.

Um dos parâmetros utilizado para analisar o processo de microfiltração e a funcionalidade da sua membrana é o fluxo transmembrana (J). Substituindo as Eq. 4 e Eq. 2 na Eq. 3, tem-se:

$$J_{v} = k \left( \frac{C_{w} - C_{b}}{C_{w} - C_{f}} \right)$$
(5)

Também pode ser expresso pelo volume de permeado em uma pressão específica. Essa relação é dada pela Lei de Darcy (Eq. 6).

$$\mathbf{J} = -\frac{\mathbf{k}}{\eta} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{x}} \tag{6}$$

Em que k = permeabilidade absoluta da membrana;  $\eta$  = viscosidade dinâmica do liquido;  $\frac{\partial P}{\partial x}$  = gradiente de pressão ao longo da espessura da membrana. Seu sinal negativo mostra que a pressão diminui na direção do fluxo.

Utilizando como condições de contorno para a Eq. 6, uma espessura uniforme da membrana (L), no estado estacionário, com diferença de pressão constante, tem-se

$$J = \frac{\Delta P}{\eta L}$$
(7)

### 2.4.2 Fenômenos de absorção e polarização superficial

Ao longo da utilização das membranas há uma diminuição no fluxo permeado causado pelos fenômenos de polarização e incrustação (*fouling*) que são os fatores críticos a influenciar a eficiência da membrana (LEE; WU, 2008).

Nestes processos de adesão/adsorção há a atuação de importantes forças divididas em forças de curto alcance, como interações hidrofóbicas, interações dipolo-dipolo e dipolo induzido, interações íon-dipolo e pontes de hidrogênio, e de longo alcance como forças de atração e repulsão de dupla camada elétrica, colmatação e força de repulsão estérica (VAN DER HORST; HANEMAAIJER, 1990).

O *fouling* ocorre quando há deposição e acúmulo de soluto da alimentação na superfície e/ou dentro dos poros da membrana de forma irreversível, ou seja, independe das alterações nas condições de operação, está relacionado com as características da membrana e das interações soluto-soluto e soluto-membrana, sendo que a recuperação do fluxo só é possível com a limpeza química, entretanto são considerados total ou parcialmente irreversíveis podendo ser minimizadas pelo uso de velocidades tangenciais elevadas com pressão transmembrana relativamente baixa (CHERYAN, 1998, HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

Define-se o fenômeno de polarização como o acúmulo de sólidos sobre a membrana formando uma camada polarizada (*cake layer*). Em escoamentos tangenciais, é estabelecida rapidamente, o que provoca uma queda no fluxo permeado por causar uma resistência adicional à transferência de massa do solvente pela membrana. Este fenômeno é reversível, isto é, após o procedimento de limpeza a permeabilidade ao solvente puro é recuperada e pode ser evitado alterando-se certas condições operacionais como a velocidade tangencial, pressão ou concentração de soluto (CHERYAN, 1998, HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006, USHIKUBO et al., 2007).

Muitos estudos na área de microfiltração estão focando na obstrução dos poros (fouling) sofridos pela membrana.

Barros et al. (2003) examinou o fluxo de membranas cerâmicas e de polissulfona de fibra oca, sua pressão transmembrana e temperatura, durante a ultrafiltração de fluxo cruzado de suco de abacaxi depectinizado. Modelou-se a queda do fluxo por modificações da equação de filtração clássica e a obstrução dos poros da membrana (*fouling*) estimada por um procedimento de regressão não-linear de otimização. As propriedades físico-químicas do suco clarificado em

ambas as membranas, nas melhores condições operacionais, são qualitativamente similares. A membrana cerâmica apresentou um desempenho superior, devido a um maior fluxo, quando utilizado água, o que permite trabalhar em regime turbulento e temperaturas mais altas.

Yu e Lencki (2004) investigaram como o tratamento enzimático em suco de maçã de duas marcas diferentes (McIntosh e Red Delicious) influencia a obstrução dos poros de uma membrana na microfiltração. Quando microfiltrado, o suco McIntosh não enzimáticos apresentou um fluxo de permeado menor que o observado com o controle de suco Red Delicious. No entanto, o tratamento com polygalaturonase (PG) e pectina liase (PL) aumentou o fluxo de McIntosh para valores semelhantes aos observados com Red Delicious. Em contraste, a adição de pectina esterase (PE) ao suco de McIntosh Red Delicious produziu uma camada de incrustação com uma maior resistência ao fluxo que o controle.

Li et al. (2007) analisaram a influencia de microestruturas e as condições operacionais para que ocorra a obstrução dos poros em membranas cerâmicas usadas na microfiltração de molho de soja. Os resultados mostraram que a resistência total (Rt) e resistência à polarização de concentração (Rcp) aumentaram significativamente com o tamanho dos poros, enquanto o crescimento nominal da resistência do bolo filtrado (RC) e resistência à incrustação interna (Rif) diminue. Para diferentes materiais, a resistência total de uma membrana  $ZrO_2$  é muito maior que a de uma membrana  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A resistência à proliferação da membrana é  $ZrO_2$  com Rcp dominante enquanto Rcp e Rc para o processo de separação da membrana  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em diferentes condições de operação, a permeabilidade de uma membrana  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,2  $\mu$ m diminui rapidamente devido à resistência à polarização de concentração, que é o mecanismo dominante de obstrução dos poros para uma microfiltração de sistemas com alta viscosidade.

Em outro estudo, Li et al. (2010) analisaram três modelos de mecanismos de obstrução dos poros da membrana (*fouling*), bloqueio do poro, constrição ou *cake*, usados para descrever o declínio do fluxo durante a microfiltração de vinho de arroz, estimados por um processo não linear de otimização. Análises dos modelos indicaram que o "massa filtrada" (*cake-layer*) como o mecanismo dominante do processo de *fouling* e a constrição dos poros como secundário. Para condições fixas de pressão transmembrana e velocidade tangencial, a constrição dos poros é o mecanismo dominante.

Vela et al. (2009) utilizaram uma adaptação do modelo de Hermia (1982) para estudar os mecanismos envolvidos na ultrafiltração de polietilenoglicol (PEG) por meio de membranas

cerâmicas. Este trabalho analisou diferentes mecanismos de obstrução dos poros da membrana (*fouling*) para diferentes condições experimentais, como varia as taxas de vazão da alimentação e pressão transmembrana. Os resultados mostraram que para a maior pressão transmembrana e menor velocidade tangencial ocorreu uma obstrução parcial dos poros. O bloqueio completo dos poros se deu nas pressões transmembrana de 0,3 MPa e 0,4 MPa e velocidades tangenciais de 1 m/s e 2 m/s, respectivamente.

#### 2.4.3 Limpeza da membrana

Em processo de microfiltração, a limpeza da membrana é um dos fatores essenciais para a manutenção da permeabilidade e seletividade adequada.

Afim de identificar a eficiencia da limpeza da membrana utiliza-se os parâmetros de recuperação do fluxo ou a resistência da membrana, calculados a partir de dados de permeação do solvente puro após o procedimento de limpeza (GAN et al., 1999; ASTUDILLO et al., 2010).

Existem dois parâmetros utilizados para analisar a recuperação da membrana, fluxo recuperado (FR) e recuperação da resistência (RC).

O fluxo recuperado é a relação entre o fluxo de água da membrana após limpeza (Jc) com o fluxo de água da membrana nova sem uso (Jo), dada por:

$$FR = 100 \left(\frac{Jc}{Jo}\right)$$
(8)

Já a recuperação da resistência (RC) compara a razão entre a resistência residual da membrana após limpeza (Rc) com a resistência hidráulica da membrana (RM):

$$RC = \frac{(Rc - RM)}{RM}$$
(9)

Na literatura científica são encontradas diferentes faixas de valores, como RC menor de 15% e FR maior de 70% mas para valores muito divergentes dos recomendados podem ser indicativos da necessidade de melhoria nos métodos de limpeza (GAN et al., 1999; ASTUDILLO et al., 2010).

Del Colle (2005) trabalhou com tubos cerâmicos porosos impregnados com citrato de zircônio e emulsão de óleo/água. Utilizou como método de limpeza o enxague do equipamento por 15 minutos, depois detergente neutro e novamente a circulação de água até todos os resíduos da mistura água - óleo de girassol e o detergente fossem eliminados. Em alguns tubos, o procedimento foi imergi-los em uma solução de detergente enzimático para melhor recuperação do fluxo transmembrana e uso em experimentos futuros.

Gan et al. (1999) estudaram formas de limpeza e restauração da permeabilidade em membranas cerâmicas no processo de fabricação de cerveja. Foram empregados os agentes de limpeza NaOH,  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$  e Ultrasil 11. Um mecanismo de limpeza de três passos foi postulado. Isto levou ao desenvolvimento de uma forma rápida e eficaz de limpeza simultânea combinada cáustica e método de oxidação, que foi capaz de restaurar 87% da permeabilidade da membrana original para água dentro de 8 min.

Veiga e Viotto (2001) avaliaram a influência de diferentes tratamentos térmicos do leite sobre o fluxo, o coeficiente de retenção protéico, o coeficiente de retenção de cálcio e o rendimento protéico no processamento de queijo *petit suisse* utilizando tratamento térmico e ultrafiltração e tubo cerâmicos de óxido de zircônio. Para a limpeza usaram enxagues com água deionizada, limpeza com solução de hidróxido de sódio 1%, a 70°C, por 30 min, e lavagem com solução de ácido nítrico 0,35%, a 50°C, por 30 min.

# 2.4.4 Resistência ao fluxo

A espessura da membrana, representada por (L) na Eq.7, na prática, é dada pela resistência total da membrana (RT):

$$RT = RM + RP + RF$$
(10)

Com RM = resistência da membrana, RP = resistência da camada polarizada e RF = resistência causada pelo *fouling*.

Assim a Eq.7 se torna:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta RT} = \frac{\Delta P}{\eta (RM + RP + RF)}$$
(11)

A resistência total é calculada, experimentalmente, a partir do fluxo de permeado medido durante o processo de microfiltração tangencial.

# 2.4.5 Resistência da membrana (RM)

Resistência da membrana (RM) é a resistência inerente a membrana causada pela distribuição de poros, espessura da membrana e pela afinidade entre a superfície da membrana e o solvente.

É calculada pelo fluxo de permeado utilizando água como alimentação  $(J_W)$  em uma membrana nova, livre de *fouling* e outros tipos de obstruções.

$$J_{w} = \frac{\Delta P}{\eta_{w} R M} \rightarrow R M = \frac{\Delta P}{\eta_{w} J_{w}}$$
(12)

Em que  $\eta_W$  = viscosidade da água.

# 2.4.6 Resistência por *fouling* (RF)

A resistência causada pelo *fouling* é calculada pelo fluxo de água do enxague após o experimento, dessa forma sem influência da camada polarizada e da polarização de concentração.

$$J_{w'} = \frac{\Delta P}{\eta_w (RM + RF)} \to RF = \frac{\Delta P}{\eta_w J_{w'}} - RM$$
<sup>(13)</sup>

## 2.4.7 Resistência da camada polarizada (RP)

A resistência da camada polarizada (RP) é dada pela junção da polarização da concentração, formada pela concentração de sólidos parcialmente ou totalmente rejeitados na interface, arrastados por transporte convectivo para a superfície da membrana e pela camada polarizada, quando esses sólidos na interface aumentam a ponto de se depositarem (CHERYAN, 1998; USHIKUBO, 2006).

Calcula-se pela relação:

$$RT = RM + RP + RF \rightarrow RP = RT - RM - RF$$
<sup>(14)</sup>

## 2.5. Modelos matemáticos para os mecanismos de fouling

Hu e Scott (2008) investigaram mecanismos de *fouling* no processo de microfiltração de emulsões água e óleo mineral. Os autores analisaram resultados experimentais do fluxo

transmembrana em função do tempo utilizando três membranas diferentes e de origem polimérica.

As condições hidrodinâmicas para pressão transmembrana e Reynolds foram alteradas nas séries experimentais visando diferenciar melhores condições do processo.

Os dados foram analisados com o clássico modelo de bloqueio para verificar as melhores correlações para formação de camada de polarização (ou *cake-layer*), bloqueio intermediário de poros e bloqueio total, dentre outros. Arnot (2000) utilizou a equação generalizada na forma:

$$\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}t} = -\mathbf{k'}_{n} \left(\mathbf{J} - \mathbf{J}^{*}\right) \mathbf{J}^{(2-n)}$$
<sup>(15)</sup>

Em que J\* é o fluxo terminal obtido após longos períodos de filtração, k é o coeficiente de transferência de massa, o parâmetro *n* representa diferentes mecanismos de polarização de condições de bloqueio, para fragmentar os mecanismos de *fouling* em: bloqueio completo (n=2); bloqueio padrão (n=1,5); bloqueio intermediário (n=1) e bloqueio de camada de polarização (n=0).



Figura 5 – Mecanismo de *fouling* para a membrana. (a) bloqueio completo (n=2); (b) bloqueio padrão (n=1,5); (c) bloqueio intermediário (n=1); (d) bloqueio de camada de polarização (n=0). Fonte: Razi, Aroujalian e Fathizadeh (2012)

### **2.5.1** Bloqueio completo (n=2)

Para esse modelo considera-se que todas as partículas que atingem a membrana contribuem no bloqueio pela selagem dos poros. Substituindo n=2 na Equação 15, tem-se:

$$J = J^{*} + (J_{O} - J^{*})e^{k_{b}t}$$
(16)

Aplicando logaritmo neperiano nos dois lados da Eq16 e com J\* tendendo a zero:

$$\ln(J^{-1}) = \ln(Jo^{-1}) + k_{b}t$$
(17)

Em que Jo é o fluxo inicial do permeado, para t = 0.

# 2.5.2 Bloqueio padrão (n=1,5)

As partículas são menores que o poro da membrana, assim obstruindo os poros, levando ao bloqueio. Substituindo n=1,5 na Eq.15:

$$J = Jo \left( 1 + \frac{1}{2} K_{s} (AJo)^{0.5} t \right)^{-2}$$
(18)

$$\mathbf{J}^{-0,5} = \mathbf{J}\mathbf{o}^{-0,5} + \mathbf{k}_{s}\mathbf{t}$$
(19)

Com:

$$\mathbf{k}_{s} = \left(\frac{1}{2}\right) \mathbf{K}_{s} \mathbf{A}^{\frac{1}{2}} \tag{20}$$

# 2.5.3 Bloqueio intermediário (n=1)

Esse modelo leva em consideração a probabilidade da deposição de partículas na superfície da membrana, dessa forma nem todas as partículas participam da obstrução dos poros.

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}\mathbf{o}(\mathbf{1} + \mathbf{K}_{i}\mathbf{A}\mathbf{J}\mathbf{o}\mathbf{t})^{-1}$$
<sup>(21)</sup>

$$J^{-1} = Jo^{-1} + k_i t$$
(22)

Com:

$$\mathbf{k}_{i} = \mathbf{K}_{i} \mathbf{A}$$
<sup>(23)</sup>

# 2.5.4 Bloqueio da camada polarizada (n=0)

Esse modelo leva em conta a resistência da própria membrana mais a da camada de polarização formada.

$$J = Jo(1 + 2K_{c}(AJo)^{2}t)^{-0.5}$$
(24)

$$J^{-2} = Jo^{-2} + k_{c}t$$
(25)

Com:

$$k_c = 2K_c A^2$$
<sup>(26)</sup>

## 2.6 Adimensional de Reynolds

Escoamento laminar é quando as camadas de fluido deslizam uma sobre as outras sem que ocorra uma mistura macroscópica e a velocidade, em regime estacionário é constante em qualquer ponto. Em velocidades mais elevadas, o escoamento se torna turbulento, há mistura, ocasionada por turbilhões, entre as camadas e mesmo em regime estacionário, a velocidade oscila ao redor de um valor médio (BENNETT; MYERS, 1978).

Reynolds demonstrou a existência desses dois tipos de escoamento e seu adimensional é usado como critério para a distinção entre escoamentos (BENNETT; MYERS, 1978; MUNSON; YOUNG; OKIISHI, 2004).

Calcula-se o número ou adimensional de Reynolds pela relação:

$$Re = \frac{\rho u_m d}{\eta}$$
(27)

Em que Re é o número de Reynolds,  $u_m$  a velocidade média de escoamento do fluido,  $\rho$  massa específica do fluido,  $\eta$  viscosidade dinâmica do fluido e d diâmetro do tubo.

É considerado escoamento turbulento para Re > 2100 (BENNETT; MYERS, 1978), ou, para alguns autores Re  $\ge$  2300 (INCROPERA; DE WITT, 1998).

A velocidade média (u<sub>m</sub>) pode ser dada por parâmetros mais convenientes para uma análise experimental.

$$u = \frac{4Q}{\pi d^2}$$
(28)

No qual, Q é o fluxo de concentrado que circula pelo sistema, dada por:

$$Q = uA = \frac{u\pi d^2}{4}$$
(29)

Com A = área de tubulação.

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo, apresentam-se os materiais, equipamentos e métodos empregados no desenvolvimento deste trabalho.

A Figura 6 ilustra a metodologia empregada. Os itens 1 a 5 representam a fase experimental e dos itens 6 a 10 a fase de análise da membrana e permeado.



Figura 6 - Organograma da metodologia empregada.

#### 3.1 Preparo das amostras

Para a produção da mistura, selecionou-se o óleo vegetal de acordo com a quantidade de ácidos graxos de maior porcentagem na polpa de açaí. Assim, foram produzidos três tipos de mistura óleo vegetal e água destilada, obtida pelo destilador PERMUTION, EJ Krieger e Cia Ltda., levando-se em conta a porcentagem de lipídios presentes no açaí: uma mistura de azeite extravirgem comercial, com 80% de ácido oleico (Brasil, 1979), em média, adquirido na cidade de São Carlos, e água destilada na proporção de 200 ml de azeite de oliva em 6 litros de mistura (representando o ácido oleico), uma mistura da parte mais densa do óleo de palma com água destilada na proporção de 75 ml em 6 litros de mistura (que representa o ácido palmítico) e uma mistura de 200 ml de azeite de oliva, 75 ml de óleo de palma e água, em 6 litros de mistura.

Todas as misturas foram conduzidas para o bombeamento no processo com membrana sem promotores químicos de emulsificação.

Previamente, para a mistura água/ácido palmítico (óleo de palma), separou-se a parte mais sólida do óleo de palma por decantação e, assim, considerou-se que essa a parte mais densa apresenta 100% de ácido palmítico.

### 3.2 Características da membrana cerâmica

Dados de microfiltração foram realizados utilizando membranas cerâmicas comerciais (ANDRITZ, Áustria) de  $\alpha$ -alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com 0,2 µm de tamanho de poro, de canal único tubo de 0,006 m de diâmetro interior e 0,25 m de comprimento, resultando em uma área de filtração de 0,0047 m<sup>2</sup>.





Figura 7 - (a)Membrana tubular de  $\alpha$ -alumina com tamanho de poro de 0,2  $\mu$ m, (b) figura esquemática, fora de escala, com as dimensões da membrana.

# 3.3 Bancada experimental

A microfiltração tangencial foi realizada em batelada usando a bancada experimental, como mostrado na Figura 8.



Figura 8 - Bancada experimental de microfiltração tangencial.

O sistema foi construído com aço inoxidável AISI 304 e inclui um tanque de alimentação de parede dupla (10 l), bomba de escoamento positivo (NETZSCH, Brasil), regulada por um inversor de frequência para garantir uma pressão transmembrana constante, que foi controlada manualmente por todo o processo, rotâmetro, uma válvula de drenagem para melhor limpeza do equipamento, interruptor de pressão, manômetro, módulo para a membrana cerâmica tubular, uma válvula de controle de fluxo e um sistema de refrigeração, como visto na Figura 9.



Figura 9 - Esquema do equipamento utilizado para a análise experimental: (1) tanque de alimentação; (2) bomba hidráulica; (3) controle de pressão; (4) rotâmetro; (5) manômetro; (6) módulo com a membrana; (7) permeado.

As três misturas foram colocadas no tanque de alimentação (1) e a temperatura controlada para ser de  $25 \pm 1$  ° C. Durante o processo de microfiltração, utilizando um dispositivo de termopar ligado a um sistema de resfriamento e uma bomba centrífuga usada para circular água fria dentro da parede dupla do tanque de alimentação. Em dias quentes, adiciona-se gelo ao sistema de refrigeração.

A temperatura foi medida por um termopar, inserido no tanque de armazenamento e controlada por um sistema eletrônico.

# 3.4 Processo de microfiltração tangencial

#### 3.4.1 Caracterização da membrana com água destilada

Primeiramente, caracterizou-se a membrana nova com água destilada para se verificar o fluxo transmembrana máximo e assim calcular sua resistência sem a interferência de partículas absorvidas, incrustadas ou presas nos poros.

O fluxo transmembrana foi obtido variando as condições de pressão e de velocidade tangencial, conseqüentemente o valor do adimensional de Reynolds para a membrana.

Variou-se a pressão, a cada 4 minutos, de 100 kPa, 200 kPa, 300 kPa, 400 kPa e 500 kPa, para três números de Reynolds diferentes em um intervalo de 20 minutos. As condições de processo estão mais bem demonstradas na Tabela 4.

		-	-		-		
	Temperatura						
Amostra	Volume (I)	(ºC)					
Água							
destilada	6	25	Pressão (kPa)				
	Velocidade tangeno	cial					
Re	média (m/s)	Tempo (min)	100	200	300	400	500
8200	1,22	20	х	Х	Х	х	х
16300	2,42	20	х	х	х	х	Х
24300	3,61	20	х	Х	Х	Х	Х

Tabela 4 - Condições experimentais para a microfiltração com água destilada.

### 3.4.2 Microfiltração

A unidade de microfiltração foi operada durante 180 minutos para as misturas de água/ácido oleico e água/ácidos oleico e palmítico. Já para a mistura de água/ácido palmítico, o tempo de experimento foi de 72 minutos, para todas as amostras.

A pressão variou de 300 kPa, 400 kPa e 500 kPa para todos os experimentos. Um resumo das condições de processo e fluidinâmicas é dado na Tabela 5.

	AmostraVolume (l)Temperatu			ra (º	C)	
	Mistura de água					
	e ácido oleico	6	25	Pre	ssão	(kPa)
		Velocidade tangencial				
	Re	média (m/s)	Tempo (min)	300	400	500
	9500	1,22	240	X	Х	Х
1 <sup>ª</sup> série	20000	2,42	240	X	X	X
experimental	31000	3,61	240	X	х	X
				Pre	ssão	(kPa)
		Velocidade tangencial				
	Re	média (m/s)	Tempo (min)	300	400	500
	9500	1,22	240	X	Х	X
2ª série	20000	2,42	240	X	X	X
experimental	31000	3,61	240	X	х	Х
				Pre	ssão	(kPa)
		Velocidade tangencial				
	Re	média (m/s)	Tempo (min)	300	400	500
	9500	1,22	240	X	X	Х
3 <sup>ª</sup> série	20000	2,42	240	X	X	X
experimental	31000	3,61	240	X	х	X
	Amostra	Volume (l)	Temperatu	ra (°	C)	
	Mistura de água					
	e ácido palmítico	6	25	Pre	ssão	(kPa)
	Re	Velocidade tangencial	Tempo (min)	300	400	500

Tabela 5 - Condições experimentais para as misturas de água e ácidos graxos.

		média (m/s)				
	9500	1,22	72	Х	Х	X
1 <sup>ª</sup> série	20000	2,42	72	X	х	X
experimental	31000	3,61	72	X	Х	X
				Pre	ssão	(kPa)
		Velocidade tangenc	ial			
	Re	média (m/s)	Tempo (min)	300	400	500
	9500	1,22	72	Х	Х	X
2 <sup>ª</sup> série	20000	2,42	72	X	х	X
experimental	31000	3,61	72	Х	х	X
				Pre	ssão	(kPa)
		Velocidade tangenc	ial			
	Re	média (m/s)	Tempo (min)	300	400	500
	9500	1,22	72	X	х	Х
3 <sup>a</sup> série	20000	2,42	72	Х	Х	X
experimental	31000	3,61	72	X	х	X
	Amostra	Volume (l)	Temperatu	ra (º	C)	
	Mistura de água,					
	ácidos oleico e palmítico	6	25	Pre	ssão	(kPa)
		Velocidade tangenc	ial			
	Re	média (m/s)	Tempo (min)	300	400	500
	9500	1,22	240	Х	Х	Х
1 <sup>ª</sup> série	20000	2,42	240	X	Х	X
experimental	31000	3,61	240	X	х	Х
				Pre	ssão	(kPa)
		Velocidade tangenc	ial			
	Re	média (m/s)	Tempo (min)	300	400	500
	9500	1,22	240	X	X	X
2 <sup>a</sup> série	20000	2,42	240	Х	X	X
experimental	31000	3,61	240	X	X	X
				Pre	ssão	(kPa)
	Re	Velocidade tangenc	ial Tempo (min)	300	400	500

		média (m/s)				
	9500	1,22	240	X	х	X
3 <sup>a</sup> série	20000	2,42	240	X	х	X
experimental	31000	3,61	240	х	X	X

A cada cinco minutos para as misturas de água/ácido oleico e água/ácidos oleico e palmítico e a cada dois minutos para a mistura água/ácido palmítico, coletou-se o permeado e sua massa foi pesada em uma balança eletrônica (BEL Engineering, Monza, Itália) para cálculo do fluxo transmembrana (J, 1/hm<sup>2</sup>), utilizando a Equação 7, enquanto que o retentado foi reciclado voltando para o tanque de alimentação.

## 3.4.3 Processo de limpeza

No final de cada experimento, o sistema foi enxaguado com água destilada para remover a camada de polarização estabelecida na superfície da membrana e o resíduo da amostra no sistema. Em seguida, os dados de permeação com água destilada foram recolhidos durante 4 minutos (pressão transmembranar de 300 kPa), para o cálculo da resistência da membrana após a limpeza.

Inicialmente, realizou-se a limpeza química com a membrana em módulo usando detergente alcalino, Sek Pluron M (Mustang Pluron, Brasil) a 1,0% a uma temperatura de 50 ° C, permeando durante 40 minutos e enxaguando com água destilada para completar a remoção de detergente.

A membrana foi removida do módulo de microfiltração e colocada numa proveta contendo solução de detergente enzimático Pluron Enzi M (Mustang Pluron, Brasil) a 1% e deixou-se repousar durante 12 horas a 50 ° C até atingir o equilíbrio com o ambiente.

A membrana foi enxaguada com água para remover todos os resíduos de hipoclorito de sódio.

Finalizando, a membrana foi seca em estufa a 70 °C por 1 hora e após o resfriamento, foi permeado com água destilada durante 12 minutos, na velocidade do processo em estudo, variando a pressão de 300 kPa a 500 kPa a cada 4 minutos, para verificar a valor do fluxo recuperado.

De acordo com Austudillo (2010), avaliou a eficiência de limpeza (FR), comparando o fluxo de água após a limpeza da membrana (Jc) sob o fluxo de água sem o uso da membrana (Jo), expressa pela Equação 8.

Caso o valor de recuperação do fluxo (FR) fosse abaixo de 70%, a membrana era recolocada em proveta contendo solução de detergente enzimático a 1% e 50°C por mais 12 horas e repetida a última fase do processo de limpeza.

# 3.5 Caracterização da camada polarizada da membrana e eficiência da limpeza

Analisou-se a camada polarizada sob a superfície da membrana e eficiência da limpeza pela microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento LEO com detector Oxford, operando com um campo de elétrons de 20 kV.

#### 3.6 Análise do permeado

Composição em ácidos graxos (CAG) foi realizada em cromatógrafo a gás marca Agilent 6850 Series GC System, pertencentes ao Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) - Unicamp.

Mediu-se o TOC com o equipamento SHIMADZU-500 A, disponível no laboratório de saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS)-EESC/USP. Os resultados do TOC são a média de 3 a 5 pontos de uma mesma amostra calculados pelo próprio equipamento.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1 Caracterização da membrana com água

Nesta seção são analisados o fluxo máximo permeado da membrana e sua resistência, pela microfiltração de água destilada.

# 4.1.1 Fluxo transmembrana para água destilada

Na Figura 10 observa-se as curvas para o fluxo transmembrana em função do tempo para a água destilada, para pressões de 100 kPa, 200 kPa, 300 kPa, 400 kPa e 500 kPa, em 20 minutos de processo e três diferentes números de Reynolds.

O fluxo transmembrana foi praticamente constante para as menores pressões, no entanto, a partir da pressão de 300 kPa, ocorre um aumento considerável, principalmente para os maiores Reynolds.

A cada mudança de pressão, para as maiores pressões, houve um aumento no fluxo de permeado, mas decaindo logo em seguida.

O aumento de pressão pode ocasionar um aumento no fluxo transmembrana, pois o fluido é submetido a uma maior pressão dentro da membrana superando a resistência da membrana e da camada polarizada. Entretanto o aumento do fluxo de permeado provoca um aumento na retenção de partículas a superfície da membrana, causando uma queda no fluxo de permeado (HABERT, 2006).

Os melhores fluxos ocorreram para os maiores Reynolds, principalmente para o Re=24300, chegando a mais de 5000 l/hm<sup>2</sup>.



Figura 10 - Fluxo transmembrana para água destilada versus tempo.

# 4.1.2 Resistência da membrana (RM)

A resistência da membrana foi calculada de acordo com a Equação 12 em que o fluxo transmembrana utilizado foi à média aritméticas dos resultados obtidos em 4 minuto, ou seja, em cada variação de pressão.

A resistência da membrana é menor para as maiores pressões, sendo que a menor resistência é para o Re=24300 e pressão de 500 kPa, e é maior para as menores pressões, com a menor resistência para Re=8200 e pressão de 100 kPa, como visto na Figura 10.

Isso ilustra o que foi discutido na Figura 10, ou seja, para as maiores pressões, os maiores fluxos e as menores resistências.



Figura 11 - Resistência da membrana (RM) para os experimentos com água destilada.

# 4.2 Fluxo transmembrana

Nesta sessão, discute-se o comportamento do fluxo transmembrana "J" para diferentes misturas de ácidos graxos e água, mais especificamente água/ácido oleico, água/ácido palmítico e água/ácidos oleico e palmítico, em função do tempo. Os experimentos foram conduzidos de forma ininterrupta, variando a pressão de 300 kPa, 400 kPa e 500 KPa.

# 4.2.1 Ácido oleico e água

A mistura água/ácido oléico, representada na Figura 12, é instável, mas ao decorrer do experimento a mistura vai se tornando mais estável.



Figura 12 - Mistura água/ácido oleico durante o experimento.

A Figura 13 apresenta os resultados para o fluxo de transmembrana (J, l/hm<sup>2</sup>) em função do tempo para 180 minutos de processo de microfiltração. Os dados foram obtidos em triplicado para diferentes valores de Reynolds.

A curva da Figura 13a mostra o fluxo transmembrana, para a menor velocidade do processo de 1,40 m/s e consequentemente, menor Número de Reynolds (Re=9500). Houve um aumento na permeação com o aumento da pressão, devido ao descolamento da camada de polarização, pois com o aumento da pressão, aumenta-se à tensão de cisalhamento, dessa forma deslocando o soluto não fortemente aderido à membrana, como descrito por Pan et al (2007).

A vazão de permeado para a Figura 13a varia de 18 l/hm<sup>2</sup> a 213 l/hm<sup>2</sup>, sendo que a melhor permeação ocorreu para o Experimento 2.

A Figura 13b analisa o fluxo transmembrana para o Reynolds de 20000 e uma velocidade de processo de 3,21 m/s. A vazão varia, em média, de 57 l/hm<sup>2</sup> a 296 l/hm<sup>2</sup>, com exceção do Experimento 3 a 500 kPa no qual a vazão de permeado foi maior que 600 l/hm<sup>2</sup>.

A Figura 13c apresenta os resultados para Reynolds de 31000 e velocidade de 4,95 m/s. Em média a vazão transmembrana variou de 133 l/hm<sup>2</sup> a 200 l/hm<sup>2</sup>.

Observa-se na Figura 13c (Experimento 3) que o valor do fluxo transmembrana aumentou consideravelmente para valores superiores a 300 l/h.m<sup>2</sup>. Este valor de fluxo transmembrana pode

ser considerado inesperado em processos com membranas, e apenas ser compatível no processamento de fluidos puros, como água. Neste caso, o elevado valor da tensão de cisalhamento e Re=31000, pode ter promovido uma desestabilização da camada de polarização e o abrupto aumento do fluxo transmembrana. Também se espera, que como se trata de uma mistura predominantemente imiscível, o contato da fase água predomina junto à superfície da membrana.

Um aumento, menos significativo, ocorreu na condição de tensão de cisalhamento intermediário ou Re=20000 (Figura 13b), no qual os valores do Experimento 3 a pressão de 500 kPa são maiores que os demais.

Outros resultados observados na Figura 13 são praticamente constantes durante o intervalo experimental, indicando que a estabilização da camada polarizada e outros bloqueios ocorrem rapidamente e se mantiveram estabelecidos.



(a)



Figura 13 - Fluxo transmembrana versus tempo.(a) água/ácido oleico para Re=9500; (b) água/ácido oleico para Re=20000; (c) água/ácido oleico para Re=31000.

# 4.2.2 Ácido palmítico e água

A Figura 14 apresenta os resultados para o fluxo de transmembrana (J, l/hm<sup>2</sup>) em função do tempo durante 72 minutos do processo de microfiltração. Os dados foram obtidos em triplicado para diferentes valores de Reynolds para as pressões de 300 kPa, 400 kPa e 500 kPa.

Devido a sua consistência sólida na temperatura ambiente (Figura 13), a mistura água/ácido palmítico apresentou nenhuma tendência a mistura e dissolução da fase óleo, como visto na Figura 12. A mistura residual é formada por uma pequena concentração de óleo de palma, crescendo ao decorrer do experimento. Como consequência, no processamento desse fluido complexo, os valores do fluxo transmembrana (Figura 14) foram maiores em comparação com a permeação no caso da mistura água/ácido oleico (Figura 12).



Figura 14 - Mistura água/ácido palmítico durante o andamento do experimento.

O maior valor do fluxo transmembrana foi observado na primeira série experimental (Figura 15a - Experimento 1) no valor de Re=9500. O valor elevado e típico para o fluxo transmembrana de um fluido puro como água (J > 2000 l/h.m<sup>2</sup>) pode ser ocorrido devido à

característica da mistura água/ácido palmítico e à primeira interação físico-química da mistura com a membrana. Os valores correspondentes do fluxo transmembrana nos demais experimentos (Experimento 2 e 3), varia de 103 l/h.m<sup>2</sup> a 600 l/h.m<sup>2</sup> e são praticamente constantes durante o período experimental, causado pela formação rápida da camada polarizada.

Na condição intermediária, para Re=20000 (Fig.15b), observam-se valores do fluxo transmembrana entre 78 e 220 l/hm<sup>2</sup>. Para a pressão de 500 kPa ocorreu um aumento considerável na permeação (J >  $300 \text{ l/h.m}^2$ ).

Já para a maior condição de tensão de cisalhamento ou Re=31000, nota-se o menor valor de permeação, com o fluxo transmembrana variando entre 60 e  $110 \text{ l/hm}^2$ .

Ainda observa-se na Figura 15, que ocorrem variações significativas nos valores de "J", provavelmente causado pelas interações superficiais entre a mistura e a microestrutura da membrana, predominantes em relação à tensão de cisalhamento da corrente principal. Neste caso o efeito de maior cisalhamento (ou maior Reynolds) não promoveu um aumento significativo no fluxo transmembrana.







Figura 15 - Fluxo transmembrana versus tempo.(a) água/ácido palmítico para Re=9500; (b) água/ácido palmítico para Re=20000; (c) água/ácido palmítico para Re=31000.

Houve uma variação descontrolada de fluxo de permeado, principalmente para a pressão de 500 kPa, devido a não estabilização típica da formação de uma camada polarizada (ZEMAN e ZYDNEY, 1996).

# 4.2.3 Ácido oleico, ácido palmítico e água

O ácido palmítico mostrou-se imiscível em água, entretanto completamente miscível em ácido oleico, como visto na Figura 15, fazendo com que a mistura água/ácidos oleico e palmítico adquirisse as características físicas da mistura água/ácido oleico.



Figura 16 - Amostra da mistura dos ácidos oleico e palmítico. (a) visão lateral; (b) visão superior.

Durante o experimento, a mistura de água/ácidos oleico e palmítico se comportou como a mistura de água/ácido oléico, ilustrado pela Figura 17.



Figura 17 - Mistura água/ácidos oléico e palmítico durante o andamento do experimento.

A Figura 18 mostra as curvas referentes à mistura dos ácidos oleico e palmítico com água nas pressões de 300 kPa, 400 kPa e 500 kPa.

Na Figura 18a, o fluxo transmembrana variou de 50 l/hm<sup>2</sup> a 274 l/hm<sup>2</sup>, sendo o maior fluxo observado para o Experimento 1.

A permeação para Re=20000, caracterizado pela Figura 18b, varia de 32 l/hm<sup>2</sup> a 232 l/hm<sup>2</sup>.

Para Re=31000, representado pela Figura 18c, mostra a maior permeação para a mistura de água/ácidos oleico e palmítico, variando de 63 l/hm<sup>2</sup> a 547 l/hm<sup>2</sup>.



(b)



Figura 18 - Fluxo transmembrana versus tempo.(a) água/ácidos oleico e palmítico para Re=9500;
(b) água/ácidos oleico e palmítico para Re=20000; (c) água/ácidos oleico e palmítico para Re=31000.

Diferentemente do que ocorreu com as curvas das misturas água/ácido oleico (Figura 14) e água/ácido palmítico (Figura 15), as curvas não se apresentam de forma constante (Figura 18a e Figura 18b), mas há um aumento no fluxo transmembrana a cada aumento de pressão, devido ao vencimento inicial da resistência e da camada polarizada, seguida de um declínio uma vez que uma nova camada de polarização é formada (CHERYAN, 1998).

Fontes e Caminoto (2007) estudaram o fluxo transmembrana para a microfiltação tangencial da polpa diluída de açaí para uma pressão de 3 bar (300kPa) para números de Reynolds maiores que 10000 com membranas de Alumina de tamanho de poro 0,2 e 0,6 μm. Foi encontrado, em média, um fluxo permeado de 8,0 l/hm<sup>2</sup>, muito menor se comparado com o fluxo das misturas de água e ácidos graxos.

Haneda (2010) encontrou para uma suspensão de água e açaí, para pressões de 300 kPa e 400 kPa, um fluxo de permeado entre 25 e 50 l/hm<sup>2</sup>, para Reynolds de 20000. Neste mesmo Reynolds, a mistura água/ácidos oleico e palmítico apresentou um fluxo entre 50 e 250 l/hm<sup>2</sup>.

(c)

Isso indica, possivelmente, para os dois casos, que a menor quantidade de fluxo da suspensão água/açaí foi causado por incrustações de outros componentes, como as fibras e proteínas, ou pela interação dos ácidos graxos com os outros compostos.

# 4.3 Análise das resistências em série

#### 4.3.1 Resistência da Membrana (RM)

Calcula-se a resistência da membrana pela Eq. 13, considerando o fluxo transmembrana (Jo) obtido a partir de membranas novas. Entretanto utilizou-se essa resistência apenas para a primeira série experimental com ácido oleico, uma vez que os experimentos foram realizados em série. Para uma análise mais compatível a cada nova série experimental, empregou-se o valor de RM calculado com os dados após a respectiva limpeza da membrana. Assim, como apresentado na Figura 19, essa RM é a resistência da membrana nova mais o *fouling* residual que permaneceu devido à incrustação na membrana.

As resistências permaneceram, em média, menores que 1,5.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>, exceto o Experimento 3 Re=9500 pra mistura água/ácido oleico, causado, provavelmente, por uma menor eficácia do procedimento de limpeza, mas ainda assim, dentro dos parâmetros estabelecidos.


Figura 19 - Resistência da membrana versus número de Reynolds.

#### 4.3.2 Resistência de polarização (RP)

Em procedimento análogo, mas na condição de processamento, calcula-se a resistência causada pela camada de polarização. No caso do processamento de ácido oleico, surgiram para RP valores negativos nas seguintes séries experimentais: experimento 1 a Re= 9500, experimento 1 a Re=20000 e experimento 3 a Re=31000; para o caso do ácido palmítico, nos casos Re=9500 (experimento 1) e Re=20000 (experimento 1) e para a mistura de ácidos oleico e palmíticos no Experimento 1 a Re=9500. Tais eventos são registrados na Figura 20 com o valor zero. Os dados com os números negativos encontrados, mas sem significado físico, estão presentes no Anexo B.

Segundo Ushikubo (2006), valores negativos para RP são causados, provavelmente, pelas variações na determinação da viscosidade do permeado e da água, o que tornou a resistência total menor que a soma das resistências média e da camada polarizada. Entretanto, esses dados podem ser considerados como próximos a zero, o que indica a ausência, praticamente, de resistência pela polarização da concentração e pela formação de uma camada polarizada.

As maiores RP foram para a mistura água/ácido oleico devido à interação do ácido oleico com a membrana já que, para essa mistura, ocorreu maior impregnação.



Figura 20 – Resistência da camada polarizada versus Reynolds.

4.3.3 Resistência causada pelo *fouling* (RF)

Para o cálculo da resistência originária do *fouling* (RF), mede-se o fluxo transmembrana de água destilada após os dois primeiros enxagues.

A Figura 21 mostra que os valores de RF foram maiores, em média, para os experimentos com ácido oleico e mistura de ácidos oleico e palmítico do que apenas com ácido palmítico devido à interação do ácido oleico com a membrana.



Figura 21 - Resistência causada pelo fouling versus número de Reynolds.

Nota-se no Experimento 1, Re=9500, para a mistura água/ácido oleico uma resistência maior que 80.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>, muito superior as demais. Isso se deve ao fato de ser o primeiro experimento feito com a membrana, exceto a caracterização com água, assim os poros sofreram maior adsorção e outras impregnações, saturando inicialmente a membrana.

#### 4.3.4 Resistência total (RT)

A resistência total é calculada (Eq.11) pelo fluxo de permeado medido durante os experimentos com as misturas, e RT representa a soma das resistências presentes na membrana (Eq.10).

A Figura 22 apresenta os valores da resistência total, subdividida nas resistências da camada polarizada, do *fouling* e da membrana para o ácido oleico, em relação ao número de

Reynolds. Nota-se que as resistências causadas pelo *fouling* e de polarização são as que mais contribuíram para a resistência total.

Observa-se, no Experimento 1 (Re=9500), uma grande resistência foi causada pelo *fouling*, devido possivelmente, pela interação da base alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da membrana com a parte polar da molécula de ácido oleico. Ocorreu uma maior adsorção de ácido oleico pela membrana já que, no Experimento 1, a membrana ainda não tinha entrado em contato ativo com a mistura.

Nesse caso inicial, as interações mais fortes da membrana com a mistura promoveram a diminuição da resistência nos demais experimentos. Este efeito também influência os experimentos para a mistura com ácido palmítico (Figura 23) e para as misturas de ácidos oleico e palmítico (Figura 24), uma vez que os experimentos foram realizados em série.



Figura 22 - Resistência total, subdividida nas resistências da camada polarizada, do *fouling* e da membrana para o ácido oleico em relação ao número de Reynolds.

Já na Figura 23, apresentam-se valores da resistência total, subdividida nas resistências da camada polarizada, do *fouling* e da membrana para o ácido palmítico, em relação ao número de Reynolds. Similar ao ácido oleico, RF e RP são as resistências que mais contribuíram para a resistência total, entretanto a parcela da RM é maior se comparado às outras misturas.

Para os Experimentos 2, Re=9500, Experimento 3, Re=20000, e Experimentos 2 e 3, Re=31000, a resistência causada pela camada polarizada foi a maior parcela da resistência total.



Figura 23 - Resistência total, subdividida nas resistências da camada polarizada, do *fouling* e da membrana para o ácido palmítico em relação ao valor de Reynolds.

A resistência total (RT) é menor que  $20.10^{12}$  m<sup>-1</sup> devido, provavelmente, a uma menor interação com a alumina da membrana, como ocorrido a partir do Experimento 2 da mistura de ácido oleico na condição para Re=9500. Para os maiores Reynolds houve as maiores resistências causadas pela maior velocidade tangencial que aumenta o depósito de partículas e retenção pelos poros da membrana.

A Figura 24 mostra a resistência total, subdividida nas resistências da camada polarizada, do *fouling* e da membrana, para a mistura água/ácido oleico e palmítico em função do número de Reynolds.

A resistência causada pelo *fouling* foi a que mais contribuiu para a resistência total, no entanto, como para a mistura água/ácido palmítico (Figura 23) a parcela relativa à resistência da membrana foi maior se comparada à mistura água/ácido oleico.

A resistência total, como na mistura água/ácido palmítico, ficou abaixo de 20.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup> provavelmente provocada pela saturação da membrana nos primeiros experimentos da mistura água/ácido oleico (Figura 22) o que causou uma menor interação da membrana com as misturas posteriores.



Figura 24 - Resistência total, subdividida nas resistências da camada polarizada, do fouling e da membrana para a mistura de ácidos oleico e palmítico em relação ao valor de Reynolds.

As maiores resistências foram para as menores pressões, nos Re=9500 e Re=20000, pois, as pressões mais baixas não são suficientes para superar os bloqueios sofridos pela membrana.

#### 4.4 Modelos matemáticos de *fouling*

Nesta seção, analisam-se os modelos de obstrução de poros sofridos pela membrana para cada experimento baseado no estudo de Hu e Scott (2008). As curvas e regressões lineares de todos os experimentos podem ser mais bem observadas no Anexo C.

Os modelos analisados são: obstrução completa dos poros (Eq. 17), obstrução padrão dos poros (Eq. 19), bloqueio intermediário de poros (Eq. 22) e bloqueio da camada polarizada (Eq. 25).

#### 4.4.1 Ácido oleico e água

A Tabela 6 apresenta os modelos de bloqueio causados pela mistura água/ácido oleico. A maioria dos experimentos, o bloqueio completo foi o modelo que melhor caracterizou as obstruções sofridas pela membrana, com exceção do Experimento 3, Re=20000, e Experimento 2, Re=31000, que se ajustaram ao modelo de bloqueio padrão.

O bloqueio completo de poro proporciona um fluxo baixo e constante, sendo uma das piores condições do fluxo transmembrana. Já o bloqueio padrão ocorre um bloqueio gradual dos poros.

Para o Experimento 3, Re=31000, a forma de bloqueio é inconclusiva, já que se enquadrou em dois tipos de modelos: bloqueio intermediário e da camada polarizada.

Mistura Água/Ácido Oleico							
		Bloqueio Completo (	(n=2)	Bloqueio Padrão (n=1,5)			
Re		Equação	$\mathbf{R}^2$	Equação	$\mathbf{R}^2$		
	Exp. 1	y= -0,0346x - 3,3433	0,8487	y = -0,0025x + 0,1846	0,7895		
	Exp.2	y= -0,0588x - 3,5633	0,8517	y = -0,0032x + 0,1635	0,8081		
9500	Exp.3	y= -0,0467x - 3,6143	0,9057	y = -0,0026x + 0,159	0,8577		
	Exp. 1	y= -0,0135x - 5,1574	0,4525	y = -0,0005x + 0,0764	0,4506		
	Exp. 2	y= -0,0381x - 4,3891	0,8828	y = -0,0016x + 0,1095	0,8436		
20000	Exp.3	y= -0,0732x - 4,1654	0,8845	y = -0,0024x + 0,1127	0,9018		
31000	Exp.1	y= -0,0464x - 3,6084	0,8666	y = -0,0026x + 0,1595	0,8281		

Tabela 6 – Modelos de bloqueio sofridos pela membrana para a mistura água/ácido oleico.

	Exp. 2	y= -0,058x - 3,3798	0,841	y = -0,0032x + 0,1738	0,879
	Exp.3	y= -0,0383x - 5,6119	0,8528	y = -0,0008x + 0,0583	0,878
		Bloqueio Intermediário	o (n=1)	Bloqueio da Camada Polariza	nda (n=0)
Re		Equação	$\mathbf{R}^2$	Equação	$\mathbb{R}^2$
	Exp. 1	y= -0,0007x + 0,0335	0,6997	y = -0,00003x + 0,0011	0,4683
	Exp.2	y = -0,0008x + 0,0262	0,7512	y= -0,00002x+0,0007	0,6129
9500	Exp.3	y = -0,0006x + 0,0245	0,7871	y = -0,00002x + 0,0006	0,6071
	Exp. 1	y= -0,00007x + 0,0059	0,4385	y= -0,0000008x + 0,00004	0,386
	Exp. 2	y = -0,0003x + 0,0118	0,7837	y = -0,000004x + 0,0001	0,6196
20000	Exp.3	y = -0,0003x + 0,0116	0,8801	y = -0,000004x + 0,0001	0,7813
	Exp.1	y = -0,0006x + 0,0246	0,7745	y = -0,00002x + 0,0006	0,6387
	Exp. 2	y = -0,0008x + 0,0284	0,7734	y= -0,00002 + 0,0007	0,6644
31000	Exp.3	y = -0,00007x + 0,0032	0,8953	y = -0,0000003 + 0,000009	0,8953

# 4.4.2 Ácido palmítico e água

A Tabela 7 mostra os modelos de bloqueios causados pela mistura de água/ácido palmítico. Os Experimentos 2 e 3, Re=9500, Experimento 2, Re=20000, e Experimento 1, Re=31000, se enquadraram no modelo de bloqueio completo; o Experimento, 3 Re=20000, no modelo de bloqueio padrão; o Experimento 1, Re=20000, no modelo de bloqueio intermediário; o Experimento 1, Re=9500, e os Experimentos 2 e 3, Re=31000, no modelo de bloqueio de bloqueio acamada polarizada.

Mistura Água/Ácido Palmítico							
	Bloqueio Completo (n=2) Bloqueio Padrão (n=1,						
Re	_	Equação	$\mathbf{R}^2$	Equação	$\mathbf{R}^2$		
	Exp. 1	y= -0,0383x - 5,6119	0,8528	y = -0,0008x + 0,0583	0,878		
	Exp.2	y= -0,0214x - 7,6329	0,3787	y = -0,0002x + 0,0229	0,2593		
9500	Exp.3	y= -0,0245x - 5,3625	0,7485	y = -0,0007x + 0,0675	0,7472		
	Exp. 1	y= -0,0639x - 4,3297	0,6194	y = -0,0019x + 0,1035	0,6557		
	Exp. 2	y= -0,0584x - 3,9871	0,7075	y = -0,0022x + 0,1258	0,6836		
20000	Exp.3	y = -0.0432x - 4.1359	0,7064	y = -0.0019x + 0.1231	0,7161		

Tabela 7 – Modelos de bloqueio sofridos pela membrana para a mistura água/ácido palmítico.

	Exp.1	y= -0,0011x - 4,3066	0,0013	y = -0,00004x + 0,177	0,0005		
	Exp. 2	y= -0,0029x - 4,2458	0,0314	y = -0,0002x + 0,1202	0,0367		
31000	Exp.3	y= -0,019x - 4,1226	0,1972	y = -0,0009x + 0,1259	0,212		
				Bloqueio da Camada Polari	zada		
15 D		Bloqueio Intermediário (1	n=1)	( <b>n=0</b> )			
1.5 Ke –		Equação	$\mathbf{R}^2$	Equação	$\mathbf{R}^2$		
	Exp. 1	y= -0,00007 + 0,0032	0,8942	y= -0,0000003x+0,000006	0,8953		
	Exp.2	y= -0,00001x +0,0006	0,1755	y= -0,00000002x + 0,0000006	0,1036		
9500	Exp.3	y = -0,00007x + 0,0045	0,7392	y = -0,0000005x + 0,00002	0,7032		
	Exp. 1	y = -0,0002x + 0,0097	0,6684	y = -0,000002x + 0,00008	0,6189		
	Exp. 2	y = -0,0004x + 0,0148	0,5785	y = -0,000007x + 0,0002	0,3146		
20000	Exp.3	y = -0,0003x + 0,0147	0,7144	y = -0,000006x + 0,0002	0,693		
	Exp.1	y= -0,000007+ 0,014	0,0003	y= -0,0000003x + 0,0002	0,0006		
	Exp. 2	y = -0,00004x + 0,0146	0,0419	y = -0,000001x + 0,0002	0,0512		
31000	Exp.3	y = -0,0002x + 0,0157	0,2249	y = -0,000004x + 0,0002	0,245		

Os Experimentos 2 e 3 pra Re=31000 apresentaram bloqueio da camada polarizada, o que é coerente com a análise de resistência total (Figura 23) uma vez que a resistência causada pela camada polarizada era a principal parcela da resistência total. Entretanto, o Experimento 1 para Re=9500 também acusou esse mesmo tipo de bloqueio, o que é incoerente, já que, na Figura 23, pode-se observar que a resistência causada pela formação da camada de polarização não influencia na resistência total. Dessa forma, não há como concluir qual modelo de obstrução o Experimento 1, Re=9500, segue.

### 4.4.3 Ácidos oleico, palmítico e água

A Tabela 8 apresenta os modelos de bloqueio para a mistura água/ácidos oleico e palmítico. Para todos os experimentos o modelo que melhor se adequou foi o de bloqueio completo.

Provavelmente esse quadro é explicado pelo fato de ser a última série experimental, após a membrana ter sofrido varias formas de obstrução de poros. No entanto, mesmo com

esse tipo de obstrução, o fluxo transmembrana foi elevado e coerente com as outras séries, como visto na Figura 15.

Tabela 8 - Modelos de bloqueio sofridos pela membrana para a mistura água/ácidos oleico e

Mistura Água/Ácidos Oleico e Palmítico							
Do		Bloqueio Completo (n=2)		Bloqueio Padrão (n=1,5)			
ке		Equação	$\mathbf{R}^2$	Equação	$\mathbf{R}^2$		
	Exp. 1	y= -0,0346x - 3,3433	0,8487	y= -0,0025x + 0,1846	0,7895		
	Exp.2	y= -0,0588x - 3,5633	0,8517	y = -0,0032x + 0,1635	0,8081		
9500	Exp.3	y= -0,0467x - 3,6143	0,9057	y= -0,0026x + 0,159	0,8577		
	Exp. 1	y= -0,046x - 3,9951	0,8997	y = -0,0022x + 0,1314	0,8252		
	Exp. 2	y= -0,0373x - 4,0237	0,6838	y= -0,0019x 0,1321	0,6648		
20000	Exp.3	y= 0,0393x - 4,9119	0,9106	y=0,0025x+0,08	0,8989		
	Exp.1	y= -0,0455x - 4,3	0,9137	y= -0,0018x + 0,1127	0,889		
	Exp. 2	y= -0,0325x - 5,0503	0,8953	y= -0,001x + 0,0789	0,8734		
31000	Exp.3	y= -0,0255x - 5,4746	0,7832	y = -0,0007x + 0,0645	0,7665		
				Bloqueio da Camada Pola	rizada		
	_	Bloqueio Intermediário (n=	1)	( <b>n=0</b> )			
Re		Equação	$\mathbf{R}^2$	Equação	$\mathbf{R}^2$		
	Exp. 1	y = -0,0007x + 0,0335	0,6997	y = -0,00003x + 0,0011	0,4683		
	Exp.2	y = -0,0008x + 0,0262	0,7512	y = -0,00002x + 0,0007	0,6129		
9500	Exp.3	y = -0,0006x + 0,0245	0,7871	y = -0,00002x + 0,0006	0,6071		
	Exp. 1	y = -0,0004x + 0,0167	0,8252	y = -0,000009x + 0,0003	0,7336		
	Exp. 2	y = -0,0004x + 0,0173	0,6284	y = -0,000009x + 0,0003	0,5343		
20000	Exp.3	y= 0,0007x 0,0046	0,8741	y= 0,00002x - 0,0001	0,7969		
	Exp.1	y = -0,0003x + 0,0122	0,848	y = -0,000005x + 0,0001	0,7311		
	Exp. 2	y = -0,0001x + 0,0061	0,8452	y = -0,000001x + 0,00004	0,7738		
31000	Exp.3	y = -0,00008x + 0,0041	0,7418	y=0,0000005x+0,00002	0,668		

palmítico.

# 4.5 Limpeza da membrana

De acordo com o procedimento descrito no item 3.4.3, considerou-se uma limpeza satisfatória se a fração de fluxo recuperado for maior que 70%. A Tabela 9 apresenta a fração de recuperação de fluxo para o ácido oleico, ácido palmítico e a misturas dos ácidos em função do

Reynolds. Todos os resultados ficaram acima de 73% o que indica uma limpeza eficaz, variando de 73,20% a 98,08 (ácido oleico), 73,52 a 99,94 (ácido palmítico) e 78,73 a 92,86 (mistura de ácidos oleico e palmítico).

	Reynolds.					
		Ácido	Mistura de Ácidos			
	Ácido Oleico	Palmítico	Oleico e Palmítico			
Reynolds	Fr (%)	Fr (%)	Fr (%)			
	81,02	73,52	75,44			
	73,20	80,38	76,22			
9500	79,44	96,30	81,91			
	97,06	95,23	87,96			
	97,81	99,94	92,86			
20000	98,08	99,30	92,28			
	80,50	81,14	78,73			
	79,83	81,72	80,73			
31000	81,39	76,79	79,44			

Tabela 9 - Fração de fluxo recuperada pela membrana após limpeza em função do valor de

Os melhores resultados foram para o ácido palmítico devido à característica de interação mistura/membrana ser menos acentuada. Nos casos com a mistura água/ácidos oleico e palmítico observa-se uma maior impregnação e menor eficiência no procedimento de limpeza.

Na Figura 25 e Figura 26 apresentam-se imagens capturadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que representam a membrana logo após os experimentos e após o procedimento de limpeza.



Figura 25 - Visualização via MEV da na parte interna da membrana. (a) Microscopia (MEV) da membrana e polarização superficial após série experimental; (b) Microscopia (MEV) da membrana após procedimento de limpeza.

Nota-se, na Figura 25a, a formação de uma camada polarizada com provável obstrução dos poros da membrana. Na Figura 25b observa-se que o procedimento de limpeza reduziu a polarização junto à superfície da membrana, porém no meio microporoso da membrana há obstruções causadas pelo *fouling*, melhor visto na Figura 25.



Figura 26 - Visualização via MEV da na parte interna da membrana.(a) Microscopia (MEV) da membrana e polarização superficial após série experimental; (b) Microscopia (MEV) da membrana após procedimento de limpeza.

Na Figura 26a percebe-se uma incrustação causada pelos resíduos dos experimentos. Já na Figura 26b pode-se ver alguns poros da membrana, mas mesmo após a limpeza da membrana ainda há muito material impregnado.

#### 4.6 Análise de TOC

Nas Tabelas 10, 11 e 12 são apresentados os resultado da análise de Teor de Carbono Total (TOC) para amostras da alimentação, retiradas no início do experimento e 3 amostras de permeado para todas as misturas estudadas, coletadas ao final de cada série experimental.

A Tabela 10 mostra os resultados para a mistura de ácido oleico e água. Para a amostra da alimentação obteve-se  $60,13 \text{ g/m}^3$  de carbono, sendo mais alto que se comparado com os demais resultados, o que demonstra uma eficácia na retenção de ácido oleico pela membrana.

Entretanto, houve um aumento consideravel no teor de carbono para a amostra 3 com Re= 20000. Provavelmente, isso se deve a um aumento abrupto ocorrido durante essa série experimental para a pressão de 500 kPa, de acordo com a Figura 13b.

		-		
Amostra	Teor de carbono	Desvio	Média	Desvio
	(g/m <sup>3</sup> )	Padrão		Padrão
Alimentação	60,13	7,35	-	-
	Re=	=9500		
1,00	10,53	4,40		
2,00	11,45	3,33	_	
3,00	8,51	2,12	10,16	1,50
	Re=	20000		
1,00	9,17	4,57		
2,00	11,08	0,62		
3,00	54,96	5,35	25,07	25,90
	Re=	31000		
1,00	8,79	2,82		
2,00	10,07	4,11		
3,00	13,01	1,44	10,62	2,17

Tabela 10 - Teor de carbono para as amostras de permeado e alimentação para a mistura ácido oleico e água.

A Tabela 11 apresenta os resultados para a mistura de ácido palmítico e água.

A permeação foi eficaz para os resultados, já que o teor de carbono foi menor, em média, se comparado com o da alimentação. No entanto, para o Experimento 1 Re=9500, o teor de carbono foi próximo ao da alimentação.

È provavel que isso se deva ao fato do fluxo transmebrana aumentar com o aumento da pressão, mas de forma não constante, diferentemente das outras misturas, como visto na Figura 15a.

Amostra	Teor de carbono (g/m <sup>3</sup> )	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão				
Alimentação	36,11	3,86	-	-				
	Re=	=9500						
1,00	35,63	2,25						
2,00	23,84	1,14						
3,00	22,35	1,20	27,27	0,62				
	Re=	20000						
1,00	6,06	4,18						
2,00	22,90	6,07						
3,00	22,51	2,31	17,16	9,61				
Re=31000								
1,00	30,96	2,55						
2,00	12,27	4,49						
3,00	14,89	3,53	19,37	0,97				

Tabela 11 – Teor de carbono para as amostras de permeado e alimentação para a mistura ácido palmítico e água.

A Tabela 12 indica os resultados para a mistura de ácido oleico, ácido palmítico e água.

A amostra de permeação foi de 50,82 g/m<sup>3</sup>, com um teor maior que as amostra do permeado.

Para o Experimento 2 Re=20000, o teor de carbono encontrado no permeado foi próximo do teor da alimentação. Esse fato se deve, provavelmente, a características do método de análise de TOC. Como é uma mistura imiscível em água, há gotículas de óleo suspensas na amostra, sendo captadas pelo equipamento.

Amostra	Teor de carbono (g/m <sup>3</sup> )	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão				
Alimentação	50,82	2,49	-	-				
	Re=	=9500						
1,00	13,62	3,63						
2,00	39,35	0,84						
3,00	15,97	1,23	22,98	14,23				
	Re=	20000						
1,00	16,24	2,18						
2,00	50,63	2,29						
3,00	10,37	0,88	25,75	21,75				
Re=31000								
1,00	27,00	1,63						
2,00	34,93	0,20						
3,00	19,67	1,31	27,20	7,63				

Tabela 12 - Teor de carbono para as amostras de permeado e alimentação para a mistura ácido oleico, ácido palmítico e água.

Ting e Wu (1999) afirmam que gotículas de óleo podem passar facilmente pela membrana se o tamanho de cada uma delas for menor do que o tamanho dos poros ou a pressão do retentado exceder a pressão capilar (interna aos poros), desta forma, gotículas de óleo podem ser deformadas e entrar pela estrutura da membrana. Assim, o óleo atravessa a membrana, diminuindo o desempenho da separação.

#### 4.7 Concentração de ácidos graxos

Analisou-se a quantidade de ácidos graxos presentes em amostras da mistura de água/ácidos oleico e palmítico que era colocada inicialmente no tanque de alimentação e de permeado para os três Reynolds, na pressão de 400 kPa. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tanto para a alimentação como para as amostras de permeado para Re=20000 e Re=31000 apresentaram praticamente as mesmas porcentagens para os ácidos graxos encontrados. Para a amostra de permeado para Re=9500 não foi encontrado nenhum traço de ácidos graxos, o que indica a eficácia da membrana para esta condição de processo (Re=9500 e pressão de 400 kPa). A medida que se aumenta a velocidade tangencial, por conseqüência o Reynolds, ocorre a saturação da membrana, causando, assim, a saida desses óleos pelo permeado. Como o experimento foi conduzido em série, com o passar do tempo a membrana fica cada vez mais saturada, aumentando a porcentagem do teor de óleo encontrada nas amostras de permeado.

Ácidos graxos (%)	Alimentação	Re= 9500	<b>Re= 20000</b>	<b>Re= 31000</b>
C14:0	0,08	-	0,19	0,21
C16:0	19,64	-	18,16	18,51
C16:1	0,9	-	0,90	0,93
C18:0	3,54	-	3,57	3,45
C18:1	66,33	-	68,25	67,96
C18:2	8,19	-	7,59	7,66
C18:3	0,57	-	0,57	0,59
C20:0	0,40	-	0,41	0,39
C20:1	0,25	-	0,25	0,24
C22:0	0,10	-	0,11	0,10
Saturado (%)	23,8	-	22,4	22,7
Insaturado (%)	76,2	-	77,6	77,3
Índice de Iodo Calc (g de I₂/100g)	74	-	74	74
Índice de Saponificação	104		102	102
Calc (mg KOH/g de amostra)	194	-	193	193
Teor de óleo	0,37%	*	0,41%	0,52%

Tabela 13 – Ácidos graxos presentes nas amostras de água/ácidos oleico e palmítico utilizadas na alimentação e seus permeados.

\*Não possível detectar a presença de óleo no permeado.

A maior quantidade encontrada é para os ácidos graxos com 18 carbonos na cadeia e uma insaturação, o ácido oleico e para 16 carbonos e nenhuma insaturação, o ácido palmítico. Outros ácidos graxos também estavam presentes, como de 18 carbonos e 2 insaturações (ácido linoleico) e de 18 carbonos e nenhuma insaturação (ácido esteárico). O ácido linoleico e esteárico, possivelmente, é oriundo das matérias primas utilizadas na fabricação das amostras, o azeite de oliva e óleo de palma.

## 5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados encontrados por essa investigação experimental, conclui-se que:

- O fluxo transmembrana pra as misturas de água e ácidos graxos foi maior se comparado aos resultados de fluxo para polpa de açaí diluída devido ou provável acúmulo de fibras e proteínas.
- ii. Para a mistura de água/ácido oleico, obteve-se uma permeação de, em média, 200 l/hm<sup>2</sup>;
- iii. O fluxo transmembrana para a mistura água/ácido palmítico foi entre 200 l/hm<sup>2</sup> e 300 l/hm<sup>2</sup>;
- iv. Para a mistura água/ácidos oleico e palmítico encontrou-se a melhor permeação para o processo com membrana de 0,2μm de poro, de até 550 l/hm<sup>2</sup>, para Re=31000;
- v. Há alguns casos de um fluxo transmembrana muito acima do normal (maiores que 1000 l/hm<sup>2</sup>) causado pela interação da membrana com as amostras;
- vi. A resistência inerente a membrana foi a que menos contribuiu para a resistência total em todos os casos;
- vii. Os maiores valores de resistência total foram encontrados para a mistura água/ácido oleico devido a maior interação do ácido oleico com a membrana;
- viii. Os valores de resistência total para as misturas de água/ácido palmítico e água/ácidos oleico e palmítico tiveram valores equivalentes;
- ix. O modelo matemático que melhor descreve a obstrução dos poros sofridos pela membrana para as misturas água/ácido oleico e água/ácidos oleico e palmítico foi o modelo de bloqueio completo de poros;
- A mistura água/ácido palmítico apontou todos os modelos de bloqueio de poros, mas, em sua maioria, o modelo de bloqueio completo;
- xi. O procedimento de limpeza aplicada à membrana foi eficaz na redução da resistência associada com a polarização.

- xii. De acordo com a análise de TOC, a membrana foi eficaz na retenção dos ácidos graxos e sua mistura.
- xiii. Não foi encontrado vestígio de óleo na amostra de permeado, para Re=9500, analisados pelo CAG.

# 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a relação da alumina presente na membrana com os ácidos graxos, principalmente o ácido oleico.
- ii. Investigar o fluxo transmembrana para essas amostras com membranas de poros de tamanhos diferentes, maiores ou menores que 0,2 μm.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALICEO, T.V.R. et al. (2008). Análise do Uso da Membrana Cerâmica de 0,2 μm na Clarificação de Cerveja.Acta Sci. Technol., Maringá, vol. 30, n. 2, p. 181-186.

ARNOT, T. C.; FIELD, R. W.; KOLTUNIEWICZ, A. B. (2000). Cross-flow and Dead-end Microfiltration of Oily-water emulsions – Part II. Mechanisms and Modeling of Flux Decline. Journal of Membrane Science, vol. 169, p. 1-15.

AUSTUDILLO, C. PARRA, J; GONZÁLEZ, S; CANCINO, B. (2010). A New Parameter for Membrane Cleaning Evaluation, Separation and Purification Technology, vol.73, p. 286–293, abr.

BARROS, S. T. D. (2002). Clarificação dos Sucos de Acerola e Abacaxi por Ultrafiltração: Modelagem e Simulação do Fluxo de Permeado e Determinação dos Mecanismos de Fouling. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 239 p.

BENNETT, C.O., MYERS, J.E. (1978). Fenômenos de Transporte: Quantidade de Movimento, Calor e Massa, McGraw-Hill, São Paulo, 812 p

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.O.(1989). Introdução à Química de Alimentos. Varela, 2ª Ed,. São Paulo.

BRASIL. Resolução-RDC nº 482. (1979) **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais**. Diário Oficial da União. Poder Executivo, Brasília, out.

CARNEIRO, F.R.B.D. (2000). Uso da Tecnologia de Barreiras na Obtenção da Polpa de Açaí e sua Caracterização Reológica, Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CHERYAN, M.(1998). Ultrafiltration and Microfiltration. Handbook, Technomic Publishing Company, Lancaster, 527 p.

COHEN, K.O. et al. (2006). **Quantificação do Teor de Antocianinas Totais da Polpa de Açaí de diferentes Populações de Açaizeiro**, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, EMBRAPA Amazônia Oriental, Belém, vol. 10, n. 60, p. 250.

DEL COLLE, R. (2005). Desemulsificação de Emulsões Estáveis de Água e Óleo de Girassol por Processo de Microfiltração Tangencial. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA AMAZÔNIA ORIENTAL. (2005). **Sistema de Produção do Açaí**. Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Acai/SistemaProducaoAcai/index.ht m, Acesso em: 13 de agosto de 2010.

FREITAS, S.P.; LAGO, R.C.A.; JABLONKA, F.H.; HARTMAN, L. (1993). Extraction Aqueuse Enzimatique de l'Huile d'aAvocat a Partir dela Pulpe Fraîche, Revue Française des Corps Gras, Paris, vol. 41, p. 365-371.

FONTES, S.R.; CAMINOTO, K.B.S. (2007). **Microfiltração Tangencial Aplicado ao Suco de Açaí**, In: VI Congresso Ibero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membranas, CITEM, Campo Grande.

GAN, Q; HOWELL, JA; FIELD, RW; ENGLAND, R; BIRD, MR; MCKECHINIE, MT. (1999). Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration. Journal of Membrane Science, vol. 155, p. 277-289.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. (2007). **The Lipid Handbook**, 3.ed Boca Raton: CRC Press.

HABERT, AC; BORGES, CP; NOBREGA, R. (2006). **Processos de Separação por Membranas**. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ, 180 p.

HANEDA, R. N., (2010). Estudo do Desempenho do Processo de Microfiltração Tangencial com Membranas Cerâmicas Aplicado à Retenção de Bactérias e Redução de Sólidos Suspensos de uma Bebida à Base de Açaí. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica e área de concentração em Térmica e Fluidos) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 168 p.

HERMIA, J. (1982). Constant Pressure Blocking Filtration Laws – Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids. Trans. Inst. Chem. Eng. n. 60, vol. 3, p. 183–187.

HU, B.; SCOTT, K., (2008). Microfiltration of Water in Oil Emulsions and Evaluation of Fouling Mechanism. Chemical Engineering Journal, vol. 136, p. 210-220.

INCROPERA, F. P.; DE WITT, D. P., (1998). Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. Editora LTC, 4<sup>a</sup> Ed., Rio de Janeiro.

LEE, K.;WU, R., (2008). Simulation of Resistance of Cross-flow Microfintration and Force Analysis on Membrane Surface. Desalination, n. 233, p. 239-246.

LI et al., (2007). Resistance analysis for ceramic membrane mic,rofiltration of raw soy sauce, Journal of Membrane Science, vol. 299, p.122–129.

LI et al.. (2010). Clarification of raw rice wine by ceramic microfiltration membranes and membrane fouling analysis, Desalination, vol. 256, p.166–173.

LUO, J.; DING, L.; WAN, Y.; PAULLIER, P., FAFFRIN, M., (2012). Fouling Behavior of Dairy Wasterwater Treatment by Nanofiltration Under-Enhancerd Extreme Hydraulic Conditions.Separation and Purification Technology, vol.88, p.79-86.

MALLADA, R; MENENDEZ, M., (2008). Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications – Chapter 6 - Industrial Applications of Porous Ceramic Membranes (Pressure-Driven Processes).(Luque, S; Gómez, D; Alvarez, JR.) Membrane Science and Technology Series, vol.13, Elsevier Science & Technology Books, 460 p.

MUNSON, B. R.; YOUNG, D. F.; OKIISHI, T. H., (2004). Fundamentos da Mecânica dos Fluidos. Edifard Blücher LTDA, 4<sup>a</sup> Ed., 584 p.

NASCIMENTO, R.J.S. et. al. (2008). Composição em Ácidos Graxos do Óleo da Polpa de Açaí Extraido com Enzimas e com Hexano 1, Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, vol. 30, n.2, p. 498-502, jun.

MATTA, MORETTI, CABRAL (2004). Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice, Journal of Food Engineering, vol. 61, p. 477-482.

PAN, Y.; WEI, W.; WANG, T.; YAO, P., (2007). Fabrication of Carbon Membrane and Microfiltration of Oil-in-Water Emulsion: An Investigation on Fouling Mechanisms. Separation and Purification Technology, n. 57, p. 388-393.

PELEGRIN, D. C., (2004). **Microfiltração Tangencial de Efluente Sanitário após Tratamento Biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental), Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 115 p.

QUEIROZ, V. M. S., (2004). Estudo experimental do escoamento e da concentração de mistura no processo de filtranção tangencial de suspensões macromoleculares. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 119 p.

RAZI, B.; AROUJALIAN, A.; FATHIZADEH, M., (2012). Modeling of Fouling Layer Deposition in Crossflow Microfiltration During Tomato Juice Clarification. Food and Bioproducts Processing.

ROGEZ, H. (2000). Açaí: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação. Belém: EdUFPA.

SAHA, N.K.; BALAKRISHNAN, M.; ULBRICHT, M., (2007), Sugarcane Juice Ultrafiltration: FTIR and SEM analysis of Polysaccharide Fouling, Journal of Membrane Science, vol. 306, p. 287-297.

SANTANA, A. C., (2006). Dinâmica Espacial da Produção Rural de Estado do Pará: Referências para o Desenvolvimento Sustentável. Série Acadêmica, 02, UFRA, Belém.

SUBRAMANIAN, R.; RAGHAVARAO, K.S.M.S.; NAKAJIMA, M. (2001), **Differential Permeation of Oil Constituents in Nonporous Denser Polymeric Membranes**, Journal of Membrane, vol. 187, p. 57-69.

SUBRAMANIAN, R.; RAGHAVARAO, K.S.M.S.; NAKAJIMA, M. (2003), Application of Dense Membrane Theory for Differential Permeation of Vegetable Oil Constituents, Journal of Food Engineering, vol. 60, p. 249-256, jan.

TING, J.K.; WU, J.C.S., (1999). Cross-Flow Ultrafiltration of Oil/Water Emulsions Using Porous Ceramic Membrane, Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, vol. 30, p. 207-214.

TREVIZOLI, A. M. S., (2010). Estudo Experimental da Microfiltração Tangencial Aplicado na Clarificação da Vinhaça. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 138 p.

USHIKUBO, F. Y., (2006). Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.). Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 117 p.

VAN DER HORST, H. C.; HANEMAAIJER, J. H., (1990). Cross-Flow Microfiltration in the Food Industry. State of the Art, Desalination, vol. 77, p. 235-258.

VEIGA, P.G.; VIOTTO, W.H. (2001), Fabricação de Queijo Petit Suisse por Ultrafiltração de Leite Coagulado. Efeito do Tratamento Térmico do Leite no Desempenho da Membrana, Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 21, n. 3, dez

VELA, MCV; BLANCO, AS; GARCÍA, JL; RODRÍGUEZ, EB., (2008). Analysis of Membrane Pore Blocking Models Applied to the Ultrafiltration of PEG. Separation and Purification Technology, vol. 62, p. 489-498.

VENTURINI, V.; DORNIER, M.; BELLEVILLE, M. P., (2003). **Tangencial Microfiltration of Orange Juice in Bench Pilot**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, vol. 23.

WOLFRAN ALFA, **Estrutura Espacial do Ácido Oleico**, Disponível em http://www.wolframalpha.com/input/?i=oleic+acid, Acesso em: 18 de julho de 2012.

WOLFRAN ALFA, **Estrutura Espacial do Ácido Palmítico**, Disponível em http://www.wolframalpha.com/input/?i=palmitic+acid&lk=4, Acesso em: 18 de julho de 2012.

WU, C. S.; LEE, E. H., (1999). Ultrafiltration of Soybean Oil/Hexane Extract by Porous Ceramic Membranes. J. Memb. Sci., Amisterdã, v. 154, n. 2, p. 251-259.

YU, J; LENCKI, RW., (2004). Effect of Enzyme Ttreatments on the *Fouling* Behavior of Apple Juice During Microfiltration. Journal of Food Engineering, vol.63, p. 413-423.

ZEMAN, L.J.; ZYDNEY, A.L. (1996). Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications. Marcel Dekker Inc, Nova Iorque, 642 p.

ANEXOS

ANEXO A – FLUXO TRANSMEMBRANA (J) PARA A ÁGUA DESTILADA, MISTURA ÁGUA/ÁCIDO OLEICO, MISTURA ÁGUA/ÁCIDO PALMÍTICO E MISTURA ÁGUA/ÁCIDOS OLEICO E PALMÍTICO.

### Anexo A

# Fluxo transmembrana (J)

Tabela A.1 – Fluxo transmembrana para a água destilada.

			Exp.1		
Tempo (min)			Jo (l/s.m <sup>2</sup>	)	
	100 kPa	200 kPa	300 kPa	400 kPa	500 kPa
1	17,75	65,25	166,77	545,02	894,78
2	2 13,03	46,87	130,64	462,01	1364,96
3	3 10,34	41,88	122,97	396,89	1244,42
4	10,73	40,74	120,04	331,63	1063,21
			Exp.2		
Tempo (min)			Jo (l/s.m <sup>2</sup>	)	
	100 kPa	200 kPa	300 kPa	400 kPa	500 kPa
1	16,73	51,59	1155,16	5 1347,98	1743,33
2	2 18,77	44,57	1010,60	) 797,22	3244,42
3	3 27,20	51,85	921,34	530,84	2999,88
4	18,13	50,70	779,98	8 460,99	2502,88
			Exp.3		
Tempo (min)			Jo (l/s.m <sup>2</sup>	)	
	100 kPa	200 kPa	300 kPa	400 kPa	500 kPa
1	72,79	300,86	5 1061,94	3443,38	2696,09
2	2 57,34	214,40	840,76	5 2416,69	5512,47
3	51,33	8 187,72	630,57	1846,26	5526,77
4	51,08	8 156,94	521,39	1863,75	5873,09

		Exp.1			Exp.2			Exp.3	
Tempo				e	Jo (l/h.m <sup>2</sup>	)			
(min)	300 kPa	400 kPa	500 kPa	300 kPa	400 kPa	500 kPa	300 kPa	400 kPa	500 kPa
5	43,21	28,76	28,30	108,21	57,75	74,50	33,33	47,27	306,12
10	18,06	5 27,94	39,46	160,31	79,71	88,29	41,53	47,32	329,05
15	35,42	2 32,79	42,22	159,85	5 77,92	95,26	44,21	36,62	341,49
20	33,30	39,02	45,33	180,39	88,55	92,04	44,26	38,31	345,63
25	33,79	44,13	47,38	162,28	95,01	94,96	46,74	34,12	349,15
30	33,15	46,18	49,57	185,32	2 105,25	103,67	46,94	. 38,77	356,64
35	34,78	47,86	52,36	179,80	) 102,92	105,15	48,50	38,26	364,65
40	34,96	49,55	34,86	198,37	106,63	102,36	49,55	32,51	358,37
45	34,20	51,31	56,57	192,72	2 110,33	103,18	31,44	36,19	365,32
50	35,04	52,43	57,82	200,08	3 116,59	112,58	49,96	33,94	364,65
55	35,27	54,71	59,58	187,13	3 111,79	99,45	50,98	38,95	367,44
60	36,47	55,04	59,38	194,48	8 115,85	109,03	53,61	38,67	359,29
65	54,63	119,30	88,24	266,45	5 170,04	206,39	90,36	85,69	493,86
70	51,44	131,91	89,59	278,66	5 174,26	5 218,95	93,37	95,98	508,24
75	57,03	134,08	90,59	267,07	7 168,10	222,25	95,26	90,56	513,42
80	54,45	5 123,74	96,72	259,92	2 178,78	229,04	99,83	83,49	510,79
85	55,65	5 137,99	94,16	285,76	5 167,11	234,84	93,42	81,47	503,85
90	55,52	136,66	99,35	226,77	7 181,23	249,27	108,62	84,77	491,54
95	54,55	138,60	99,12	272,35	5 187,95	226,13	115,13	84,10	488,29
100	58,03	141,39	99,91	252,02	2 183,35	229,55	99,30	89,34	489,36
105	60,09	131,38	74,06	249,39	0 183,66	5 229,47	97,77	89,75	493,78
110	55,27	145,58	108,03	241,83	8 186,23	237,62	101,21	91,84	490,46
115	60,73	146,44	100,65	240,53	8 188,74	225,59	81,73	118,68	482,55
120	56,19	145,32	110,92	245,74	4 200,05	223,32	104,56	79,56	505,66
125	81,22	213,41	141,23	272,41	252,31	746,48	155,82	270,67	1038,48
130	76,39	201,18	159,85	285,00	) 253,12	2 778,87	137,43	171,86	1042,91
135	87,12	199,69	146,24	272,71	255,14	769,64	145,40	160,77	1014,18
140	83,11	197,50	149,69	265,46	5 245,38	756,31	146,44	173,13	1001,79
145	77,64	200,03	146,78	247,86	5 252,59	719,45	165,80	188,15	1008,13
150	80,99	190,42	156,66	245,95	5 296,18	687,70	155,10	180,28	987,79
155	92,43	195,51	150,56	248,78	3 209,88	689,40	157,48	189,48	967,74
160	79,25	5 192,75	160,11	236,80	) 263,19	668,33	139,22	184,50	972,12
165	78,82	207,64	152,68	247,17	275,06	661,26	152,47	187,54	962,67
170	84,77	177,17	161,33	228,38	3 224,72	639,38	155,77	182,89	884,56
175	86,40	189,12	152,47	221,40	251,90	647,94	168,41	182,40	955,18
180	85,23	190,42	162,99	228,38	3 245,41	628,19	142,18	180,67	971,48

Tabela A.2 – Fluxo transmembrana para a mistura água/ácido oleico.

		Exp.1			Exp.2			Exp.3	
Tempo				ļ	Jo (l/h.m <sup>2</sup> )	)			
(min)	300 kPa	400 kPa	500 kPa	300 kPa	400 kPa	500 kPa	300 kPa	400 kPa	500 kPa
2	473,44	103,37	268,55	91,24	108,61	78,02	89,06	65,74	60,32
4	3028,55	127,44	270,78	145,51	106,18	70,68	95,42	69,95	59,56
6	2621,77	121,70	217,98	142,38	8 114,42	75,85	87,75	64,92	58,66
8	2789,18	8 117,55	244,86	131,27	94,24	. 71,83	74,73	65,02	64,00
10	2768,94	118,82	268,87	131,34	96,28	73,11	70,77	64,49	53,07
12	2707,13	125,14	227,69	125,14	4 38,76	70,04	70,18	64,31	80,78
14	2723,54	106,31	247,41	217,60	50,63	67,17	103,49	63,64	78,89
16	2461,70	118,50	247,35	149,15	5 90,35	77,45	34,27	67,65	65,05
18	2457,74	131,72	247,10	132,81	77,77	68,96	69,70	57,82	62,70
20	2455,82	2 114,23	246,07	140,34	4 76,11	70,87	70,34	62,37	63,31
22	2380,99	127,95	244,67	148,32	2 74,19	73,43	69,67	61,40	63,31
24	2273,28	130,57	246,01	103,12	2 69,34	. 71,51	67,81	61,63	60,35
26	2977,47	276,15	406,14	105,29	9 121,31	169,71	89,01	83,80	160,24
28	3321,94	256,55	206,74	130,95	5 123,16	170,86	90,00	94,62	145,83
30	3154,84	264,08	313,05	126,04	130,12	171,18	87,19	97,66	192,26
32	3234,02	267,02	312,54	140,47	7 139,25	218,30	76,49	113,83	105,76
34	3142,01	273,21	308,39	149,41	130,95	107,20	68,62	107,16	107,96
36	3539,66	5 266,31	327,67	150,11	132,10	157,90	65,89	96,34	70,69
38	3091,06	5 292,43	299,45	153,05	5 131,59	128,02	58,26	88,47	92,56
40	3581,36	5 312,48	382,14	159,18	8 130,95	153,05	57,21	79,66	95,11
42	3667,74	258,46	304,75	141,94	128,91	198,83	55,24	75,11	89,98
44	3526,45	296,64	320,27	157,13	3 132,30	89,26	55,04	75,16	90,15
46	3599,74	306,67	336,42	146,28	3 146,60	144,17	54,20	77,64	89,41
48	3632,12	2 307,56	334,44	160,01	123,16	145,19	54,53	90,56	85,76
50	3741,68	534,48	487,04	1280,49	9 459,78	306,03	165,83	70,59	62,52
52	3961,32	2 562,83	487,17	838,47	7 299,96	237,97	160,01	57,21	63,18
54	4038,32	600,50	538,12	1011,30	) 260,31	232,16	123,31	64,72	60,22
56	3937,06	5 581,47	437,37	989,98	3 213,70	248,37	104,18	57,80	67,07
58	3877,42	2 551,66	494,38	880,09	9 185,48	340,63	88,37	68,32	73,48
60	4680,64	540,16	495,92	892,42	2 741,48	307,37	79,63	82,01	82,60
62	3358,20	519,73	480,91	888,78	589,45	272,76	74,37	77,39	94,34
64	3713,20	524,71	476,31	708,40	) 534,93	250,22	75,04	73,40	109,23
66	3973,32	2 510,09	474,08	639,06	543,67	227,17	97,13	76,06	115,75
68	3973,20	504,34	539,59	581,92	2 428,04	211,66	48,83	71,77	332,86
70	3123,37	502,68	380,60	555,87	375,11	189,12	64,64	74,50	359,11
72	3587,17	499,81	484,87	513,47	7 360,75	187,97	65,25	72,63	74,37

Tabela A.3 – Fluxo transmembrana para a mistura água/ácido palmítico.

		Exp.1			Exp.2			Exp.3	
Tempo					Jo (l/h.m <sup>2</sup>	)			
(min)	300 kPa	400 kPa	500 kPa 3	300 kPa	400 kPa	500 kPa	300 kPa	400 kPa	500 kPa
5	163,48	125,43	134,59	67,30	) 100,73	8 112,66	63,03	140,47	181,69
10	170,35	5 156,17	153,85	49,21	50,70	129,82	77,77	143,69	233,25
15	166,85	5 141,62	153,42	57,00	66,61	121,67	83,59	162,05	261,53
20	166,21	138,73	151,86	61,65	56,60	) 115,00	89,70	171,52	228,94
25	180,41	138,14	148,44	63,21	53,86	5 110,10	95,77	179,42	257,41
30	180,87	/ 148,90	145,75	66,86	6 48,50	0 104,99	99,02	180,95	266,76
35	176,04	117,10	141,39	73,81	44,29	96,05	101,06	188,00	277,85
40	192,19	157,17	138,94	70,90	53,71	91,10	95,44	189,71	280,76
45	180,16	5 111,02	127,95	71,20	58,49	85,51	95,72	196,20	286,35
50	193,69	131,89	124,17	62,83	8 86,12	80,09	99,14	201,46	289,49
55	195,30	116,74	117,89	73,81	89,80	) 75,55	98,81	197,14	258,72
60	188,41	120,14	110,08	72,76	6 96,44	71,18	100,96	204,75	288,90
65	273,40	160,52	134,87	131,84	134,90	0 102,82	168,23	295,52	427,92
70	268,73	150,40	125,68	141,44	138,37	/ 105,50	179,62	297,31	416,65
75	253,07	/ 146,39	113,98	135,36	5 130,64	94,11	177,04	314,80	428,07
80	239,05	5 137,20	101,32	135,10	) 123,25	5 90,77	176,02	319,02	410,52
85	248,70	135,92	104,41	145,47	/ 122,41	82,77	190,60	331,04	409,63
90	249,55	5 131,78	67,12	156,28	8 112,60	) 72,25	174,21	285,12	458,87
95	239,69	135,79	74,01	150,76	5 111,89	73,99	187,03	318,12	446,36
100	235,83	138,04	67,07	146,95	5 109,08	58,97	184,22	319,78	446,02
105	231,21	98,51	61,09	146,85	5 112,04	59,71	200,66	314,06	424,88
110	226,64	103,49	56,11	157,86	5 106,83	50,11	205,59	322,21	442,96
115	222,09	88,21	52,66	149,10	106,09	45,43	199,03	326,40	466,51
120	203,86	6 104,74	48,53	150,40	98,76	6 45,43	196,32	336,69	411,57
125	266,05	5 108,03	57,54	195,89	0 211,62	60,71	271,69	390,60	540,67
130	255,86	5 126,29	56,44	210,75	5 225,67	55,34	288,11	440,38	529,72
135	240,94	116,18	57,00	212,49	216,75	6 48,65	293,48	391,01	536,92
140	240,92	2 112,43	53,51	215,91	202,71	46,87	302,95	399,87	546,78
145	233,97	88,42	73,86	223,62	2 195,53	43,70	354,18	414,64	528,67
150	224,39	128,00	63,34	213,08	8 193,26	6 44,90	250,57	420,23	511,23
155	220,89	65,28	73,81	221,48	8 168,92	2 34,89	309,03	413,74	486,94
160	193,67	87,65	80,02	214,10	) 186,82	2 36,50	298,69	434,81	481,63
165	195,63	84,31	70,69	216,22	2 174,33	34,86	301,52	408,28	478,92
170	190,19	77,79	70,28	223,78	3 157,32	2 34,45	297,79	414,92	464,59
175	184,32	2 76,98	69,11	227,79	151,83	31,36	296,64	411,75	468,98
180	178,19	75,47	68,09	231,44	148,54	32,03	292,28	396,43	479,05

Tabela A.4 – Fluxo transmembrana para a mistura água/ácidos oleico e palmítico.

ANEXO B - RESISTÊNCIAS DA MEMBRANA, *FOULING* E CAMADA POLARIZADA.

## Anexo B

### Resistências da membrana, fouling, camada polarizada e total.

Tabela B.1 - Resistência da membrana (RM) para os experimentos com ácido oleico, ácido palmítico e mistura de ácidos oleico e palmítico, em relação ao valor de Reynolds.

			Misturas dos
			Ácidos
	Ácido Oleico	Ácido Palmítico	Oleico e Palmítico
Reynolds	RM $(10^{12} \text{ m}^{-1})$	$RM (10^{12} m^{-1})$	$RM (10^{12} m^{-1})$
	1,28	1,07	1,13
	1,23	1,33	1,30
9500	2,63	1,21	1,28
	1,22	1,01	1,12
	1,33	1,36	1,47
20000	1,32	1,29	1,39
	1,32	1,30	1,40
	1,08	1,07	1,11
31000	1,09	1,06	1,08

			Misturas dos Ácidos
	Ácido Oleico	Ácido Palmítico	Oleico e Palmítico
Reynolds	RP $(10^{12} \text{ m}^{-1})$	$RP(10^{12} \text{ m}^{-1})$	$RP(10^{12} \text{ m}^{-1})$
	-50,14	-2,76	-8,14
0500	11,38	6,07	-8,60
9300	15,43	1,26	2,12
	-0,09	-0,60	8,01
20000	3,47	5,76	6,35
20000	6,26	11,65	2,30
	9,28	0,61	2,50
21000	21,96	12,41	1,21
51000	-0,61	11,55	1,33

Tabela B.2 - Resistência de polarização (RP) para os experimentos com ácido oleico e ácido

palmítico, em relação ao valor de Reynolds.

Tabela B.3 - Resistência causada pelo fouling (RF) para os experimentos com ácido oleico e ácido palmítico, em relação ao valor de Reynolds.

			Misturas dos Ácidos
	Ácido Oleico	Ácido Palmítico	Oleico e Palmítico
Reynolds	$RF(10^{12} \text{ m}^{-1})$	$RF(10^{12} \text{ m}^{-1})$	$RF(10^{12} m^{-1})$
	86,00	2,33	13,79
	16,41	2,75	16,49
9500	8,64	2,44	5,53
	5,96	8,73	9,53
	8,17	8,95	11,69
20000	4,90	3,85	8,94
	16,98	15,41	9,58
	8,94	5,49	4,54
31000	2,99	6,54	2,35
ANEXO C - MODELOS TEÓRICOS DE OBSTRUÇÃO DE PORO

## Anexo C

## Modelos teóricos de obstrução de poro





(b)



Figura C. 1- Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ácido oleico. (a) experimento 1 a Re=9500; (b) experimento 2 a Re=9500; (c) experimento 3 a Re=9500.



(a)





Figura C. 2 - Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ácido oleico. (a) experimento 1 a Re=20000; (b) experimento 2 a Re=20000; (c) experimento 3 a Re=20000.



(a)



Figura C. 3 - Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ácido oleico. (a) experimento 1 a Re=31000; (b) experimento 2 a Re=31000; (c) experimento 3 a Re=31000.



50 44

56

68 62

 $n=1 \quad y = -0,0002x + 0,0091 \\ R2 = 0,835$ 

R2 = 0,758

n=0

y = -3E - 06x + 8E - 05

38

32



 $\mathbf{r}$ 

 $\infty$ 

20

14

26



Figura C. 4 - Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ácido palmítico.(a) experimento 1 a Re=9500; (b) experimento 2 a Re=9500; (c) experimento 3 a Re=9500.





Figura C. 5 - Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ácido palmítico. (a) experimento 1 a Re=20000; (b) experimento 2 a Re=20000; (c) experimento 3 a Re=20000.





Figura C. 6 - Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ácido palmítico. (a) experimento 1 a Re=31000; (b) experimento 2 a Re=31000; (c) experimento 3 a Re=31000.





Figura C. 7 - Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ácidos oleico e palmítico.(a) experimento 1 a Re=9500; (b) experimento 2 a Re=9500; (c) experimento 3 a Re=9500.







Figura C. 8 - Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ ácidos oleico e palmítico. (a) experimento 1 a Re=20000;
(b) experimento 2 a Re=20000; (c) experimento 3 a Re=20000.



(a)



Figura C. 9 - Modelos matemáticos de obstrução de poros sofrido pela membrana para a mistura de água/ ácidos oleico e palmítico. (a) experimento 1 a Re=31000; (b) experimento 2 a Re=31000; (c) experimento 3 a Re=31000.